

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

ANDREIA BORTOLUZZI DA SILVA

**TINGIMENTO DE SEDA E LÃ COM CORANTE NATURAL
EXTRAÍDO DE CASCAS DE CEBOLA**

MARINGÁ – PR, BRASIL

2013

ANDREIA BORTOLUZZI DA SILVA

TINGIMENTO DE SEDA E LÃ COM CORANTE NATURAL EXTRAÍDO DE CASCAS DE CEBOLA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, na área Desenvolvimento de Processo.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Maria Angélica Simões Dornellas de Barros

MARINGÁ – PR, BRASIL

Setembro de 2013.

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

S586t Silva, Andreia Bortoluzzi da
Tingimento de seda e lã com corante natural extraído de
cascas de cebola / Andreia Bortoluzzi da Silva. -- Maringá,
2013.
94f.: figs., tabs.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Maria Angelica Simões Dornellas
de Barros.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia
Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química,
2013.

1. Adsorção. 2. Seda. 3. Lã. 4. Corante natural. 5.
Casca de cebola. I. Barros, Maria Angelica Simões
Dornellas, orient. II. Universidade Estadual de Maringá.
III. Título.

CDD 21.ed.

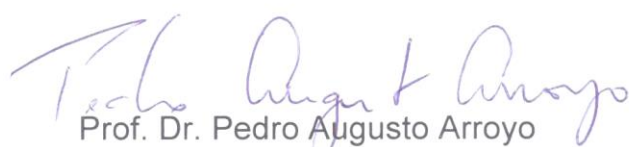
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Andreia Bortoluzzi da Silva perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 30 de setembro de 2013.

COMISSÃO JULGADORA


Prof^a. Dr^a. Maria Angélica Simões Dornellas de Barros
Orientadora / Presidente


Prof^a Dr^a Ana Cláudia Ueda
Membro


Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo
Membro

Ao meu esposo Itamar e minha filha Julia, pelo amor incondicional, apoio, paciência e compreensão.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida e da sabedoria.

À minha família, que sempre acreditou e apoiou todos os momentos da minha vida.

À orientadora, professora Maria Angélica pela amizade, confiança, conhecimento, orientação, dedicação e empenho.

À companheira Márcia Gomes da Silva pela ajuda, opiniões, sugestões e parceria que muito contribuíram para a elaboração deste trabalho.

Aos Departamentos de Engenharia Química, Engenharia Têxtil e Ciências pela ajuda e apoio técnico.

Aos alunos Keila de Prince e Albert Frederico Barbosa Bittencourt dos cursos de Engenharia Têxtil e Engenharia Química, respectivamente, que colaboraram significativamente na obtenção dos dados experimentais.

Ao Grupo Paramount Têxteis pela doação do tecido de lã utilizado nos experimentos.

Ao Sr. João Berdu e a empresa Casulo Feliz pela doação do tecido de seda também utilizado nos experimentos.

Ao Supermercado RedeMax de Goioerê/PR pela doação das cascas de cebola.

Aos amigos Elaine Regina Brito Maia e Gilson dos Santos Croscato pela ajuda, companheirismo e amizade.

Ao professor Mauro Antonio da Silva Sá Ravagnani por viabilizar e permitir uma rápida capacitação dos professores do Departamento de Engenharia Têxtil.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram com a realização deste trabalho.

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível.”

CHARLES CHAPLIN

TINGIMENTO DE SEDA E LÃ COM CORANTE NATURAL EXTRAÍDO DE CASCAS DE CEBOLA

AUTORA: ANDREIA BORTOLUZZI DA SILVA

ORIENTADORA: MARIA ANGÉLICA SIMÕES DORNELLAS DE BARROS

Dissertação de mestrado; Programa de Pós-graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, BL. E46 – 09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brasil, defendida em 30 de setembro de 2013.

RESUMO

Allium cepa, comumente chamada de cebola, é mundialmente utilizada para fins culinários, possuindo um sabor forte e odor pungente característico. O bulbo compreende camadas carnudas de folhas modificadas, cercados por camadas exteriores. Esse vegetal possui uma matriz de variedades disponíveis no mercado sendo utilizada para tingir tecidos apresentando resultados de sucesso. Hoje em dia, o tingimento com corantes naturais está novamente ganhando força tendo em vista a geração de um efluente menos poluente e biodegradável, além destes corantes serem renováveis e não apresentarem risco à saúde humana. Devido à grande dificuldade de reprodução das cores e à padronização para os tingimentos, os corantes naturais apresentam um processo bastante empírico, sendo poucas as explicações referentes ao mecanismo de sorção na literatura. Assim, no presente trabalho tecidos de seda e lã foram tingidos com o corante extraído das cascas de cebola (*Allium cepa*), com o objetivo de avaliar o processo de tingimento. Devido à grande quantidade de grupos funcionais presentes na estrutura das fibras de seda e lã, o tingimento torna-se fácil. As condições desse tingimento foram obtidas avaliando os parâmetros concentração inicial da solução corante, pH e temperatura e além disso, avaliada a influência do mordente alúmen de potássio na solidez à lavagem dos tecidos tingidos. Verificou-se que a concentração inicial de corante de 10 g L⁻¹, pH 3 e temperaturas de 80 e 90 °C são as condições que produziram os melhores resultados de adsorção no processo de tingimento da lã e seda, respectivamente. Estes resultados foram utilizados para investigar a cinética e o equilíbrio do processo de tingimento, pelas isotermas

de adsorção. Verificou-se por meio do estudo cinético que a equação de pseudo-segunda ordem é a que melhor representa o mecanismo cinético de tingimento para ambos os tecidos, que está relacionado com o processo de quimissorção. Nas isotermas de adsorção de corante, os dados experimentais foram facilmente ajustados ao modelo de Langmuir-Freundlich, indicando uma contribuição significativa do processo de quimissorção em uma monocamada. Também foi observado que o corante de *Allium cepa* foi melhor retido na lã. As propriedades termodinâmicas, energia livre de Gibbs (ΔG°), entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°) foram avaliados nas temperaturas de 70, 80 e 90 °C e mostraram que a adsorção do corante de *Allium cepa* no tingimento da seda é um processo espontâneo e endotérmico, enquanto que para o tingimento da lã o processo é espontâneo, sendo endotérmico na região de 70-80 °C e exotérmico dentre 80-90 °C.

Palavras-chave: adsorção; seda; lã; corante natural; casca de cebola.

DYEING SILK AND WOOL WITH NATURAL EXTRACTED FROM ONION SKIN DYE

AUTHOR: ANDREIA BORTOLUZZI DA SILVA

SUPERVISOR: MARIA ANGÉLICA SIMÕES DORNELLAS DE BARROS

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, BL. E46 – 09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brazil, presented in September, 30th 2013.

ABSTRACT

Allium cepa, commonly called onion, is used worldwide for culinary purposes. It has a strong flavor besides characteristic pungent odor. The bulb comprises layers of fleshy modified leaves, surrounded by outer layers. This plant has an array of varieties available in the market which makes possible its use as dye fabrics with successful results. Nowadays, dyeing with natural dyes is again gaining strength in order to generate a less polluting and biodegradable effluent, besides being renewable and harmless to human health. Because of the great difficulty on color reproduction and standardization of dyes, natural dyes have a very empirical process, with few investigation of the sorption mechanism. In the present work, silk and wool fabrics were dyed with the dye extracted from the peels of onions (*Allium cepa*). Dyeing mechanism was investigated through evaluation of the influence of the initial dye concentration, pH and temperature. The influence of the potassium alum mordant in the wash fastness of dyed fabrics was also studied. It was found that the initial dye concentration 10 g L^{-1} , pH 3 and temperatures of 80 and 90 °C are the conditions which produced the best adsorption results in the dyeing process for wool and silk, respectively. These results were used to investigate the kinetics and equilibrium of the dyeing process, through adsorption isotherms. The pseudo-second order equation best represents the kinetic mechanism for dyeing both fabrics, which is related to chemisorption process. Equilibrium data was easily adjusted to the Langmuir-Freundlich model, indicating a significant contribution of the chemisorption process on a monolayer. It was also observed that the *Allium cepa* dye was

better retained in the wool fabric. The thermodynamic properties, Gibbs free energy (ΔG°), enthalpy (ΔH°) and entropy (ΔS°) were also evaluated taking into account equilibrium data at 70, 80 and 90 °C. Adsorption of the *Allium cepa* dye in silk dyeing is a spontaneous and endothermic process, while in wool it is spontaneous as well but endothermic from 70-80 °C and exothermic at 80-90 °C.

Keywords: adsorption, silk, wool, natural dye, onion skin.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma do processo da indústria têxtil de algodão e etapas de geração de efluentes.....	4
Figura 2 – Classificação das fibras naturais e químicas.	6
Figura 3 – Estrutura da fibra de lã.	8
Figura 4 – Estrutura geral da fibroína.....	10
Figura 5 – Técnicas de mordentagem.....	22
Figura 6 – Mecanismos de mordentagem: (a) pré-mordentagem; (b) mordentagem simultânea; e (c) pós-mordentagem.	23
Figura 7 – Estrutura da quercetina.....	27
Figura 8 – Princípio do processo de tingimento.	28
Figura 9 – Classificação das isothermas.....	34
Figura 10 – Isotherma de Langmuir.	35
Figura 11 – Isotherma de Freundlich.....	38
Figura 12 – Probabilidade normal dos efeitos (a) Seda. (b) Lã.....	55
Figura 13 – Valores previstos versus valores experimentais para o tingimento dos tecidos (a) Seda. (b) Lã.....	57
Figura 14 – Efeito do tempo de contato na cinética de adsorção de corante de <i>Allium cepa</i> (a) Seda. (b) Lã.....	59
Figura 15 – Cinética de adsorção não linear do modelo de pseudo-primeira ordem (a) Seda. (b) Lã	61
Figura 16 – Cinética de adsorção não linear do modelo de pseudo-segunda ordem (a) Seda. (b) Lã	61
Figura 17 – Isothermas de adsorção não linear do modelo de Langmuir (a) Seda. (b) Lã.....	64
Figura 18 – Isothermas de adsorção não linear do modelo de Freundlich (a) Seda. (b) Lã	64
Figura 19 – Isothermas de adsorção não linear do modelo de Langmuir-Freundlich (a) Seda. (b) Lã	64
Figura 20 – Determinação da constante de equilíbrio termodinâmica (K_c) na temperatura de 70 °C (a) Seda. (b) Lã	66

Figura 21 – Determinação da constante de equilíbrio termodinâmica (K_c) na temperatura de 80 °C (a) Seda. (b) Lã	66
Figura 22 – Determinação da constante de equilíbrio termodinâmica (K_c) na temperatura de 90 °C (a) Seda. (b) Lã	67
Figura 23 – Estudo termodinâmico (a) Seda. (b) Lã	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Conteúdo de aminoácidos na queratina de lã	7
Tabela 2 – Conteúdo de aminoácidos na fibroína	11
Tabela 3 – Principais corantes naturais usados no tingimento de materiais têxteis	14
Tabela 4 – Principais métodos de ensaios de solidez da cor e a norma específica	19
Tabela 5 – Planejamento fatorial para o tingimento dos tecidos de seda e lã com o corante natural extraído das cascas de cebola	48
Tabela 6 – Resultado do planejamento fatorial 2^3 , utilizado na avaliação da influência das variáveis sobre a resposta (q) para o tingimento de seda e lã com <i>Allium cepa</i>	53
Tabela 7 – Efeito principal e de interação entre as variáveis e o percentual de contribuição dos efeitos sobre a variável resposta para o tingimento de seda e lã com corante natural de <i>Allium cepa</i>	54
Tabela 8 – ANOVA para os resultados do tingimento de seda com corante natural de <i>Allium cepa</i>	55
Tabela 9 – ANOVA para os resultados do tingimento da lã com corante natural de <i>Allium cepa</i>	56
Tabela 10 – Ensaios da resistência à tração e alongamento dos tecidos de lã tintos em diferentes temperaturas.....	58
Tabela 11 – Comparação dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.....	60
Tabela 12 – Parâmetros dos modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para seda.....	62
Tabela 13 – Parâmetros dos modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para lã	63
Tabela 14 – Propriedades termodinâmicas para a adsorção do corante de <i>Allium cepa</i> em seda.	68
Tabela 15 – Propriedades termodinâmicas para a adsorção do corante de <i>Allium cepa</i> em lã.....	68
Tabela 16 – Solidez da cor à lavagem dos tecidos de seda e lã.....	71

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1	A INDÚSTRIA TÊXTIL BRASILEIRA	3
2.2	O IMPACTO AMBIENTAL DA INDÚSTRIA TÊXTIL.....	3
2.3	FIBRAS TÊXTEIS	5
2.3.1	Lã.....	6
2.3.2	Seda	9
2.4	CORANTES	13
2.4.1	Corantes naturais	13
2.4.1.1	Características do corante	18
2.4.1.1.1	Intensidade de cor.....	18
2.4.1.1.2	Solubilidade.....	18
2.4.1.1.3	Solidez.....	19
2.4.2	Mordentes	20
2.4.3	Processo de extração do componente de cor a partir de corantes naturais	25
2.4.4	Casca de cebola	27
2.5	PROCESSO DE TINGIMENTO.....	27
2.5.1	Fase cinética	30
2.5.2	Fase termodinâmica.....	33
2.5.2.1	Isoterma de Langmuir	35
2.5.2.2	Isoterma de Freundlich	37
2.5.2.3	Isoterma de Langmuir-Freundlich	39
2.5.2.4	Propriedades termodinâmicas	40
2.6	TINGIMENTO DE SEDA E LÃ COM CORANTES NATURAIS	42
3	MATERIAIS E MÉTODOS	47

3.1	MATERIAIS.....	47
3.2	PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO CORANTE	47
3.3	PROCESSO DE MORDENTAGEM	47
3.4	PROCESSO DE TINGIMENTO.....	48
3.5	ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO E ALONGAMENTO.....	49
3.6	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	50
3.7	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	50
3.8	ENSAIOS DE SOLIDEZ À LAVAGEM.....	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1	TINGIMENTO DE SEDA E LÃ COM CORANTE NATURAL DE <i>ALLIUM CEPA</i> 52	
4.2	EFEITO DAS CONDIÇÕES DE TINGIMENTO	57
4.3	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	59
4.4	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	62
4.4.1	Propriedades termodinâmicas.....	65
4.5	SOLIDEZ À LAVAGEM.....	70
5	CONCLUSÕES.....	72
6	REFERÊNCIAS	74

1 INTRODUÇÃO

Dentro da cadeia produtiva têxtil, os principais problemas relacionados ao impacto ambiental são representados pelo elevado consumo de água e pelo baixo aproveitamento dos insumos utilizados, principalmente corantes (RIBEIRO, 2010). A presença de poluição visual nos efluentes têxteis é devido à presença dos corantes que, no momento do tingimento não são fixados (GONÇALVES et al., 2008).

De fato, após a descoberta do primeiro corante sintético, no século 19, milhares destes compostos têm sido utilizados, propiciando, desde então, um grave problema ambiental devido à difícil biodegradação quando lançados no ambiente (KHOUNI et al., 2010).

Os corantes sintéticos são uma importante classe de compostos orgânicos e são frequentemente encontrados no ambiente como resultado de sua ampla utilização industrial. Embora o número exato (e também a quantidade) dos corantes produzidos no mundo não seja conhecido, são estimados em mais de 100.000 os corantes disponíveis comercialmente. Muitos são conhecidos por serem tóxicos ou carcinogênicos (MAHMOODI; SALEHI; ARAMI, 2011).

Além de um tratamento adequado dos efluentes, uma das formas de minimizar o efeito deletério do efluente têxtil é a utilização de corantes naturais em substituição ou complementação aos corantes sintéticos. São diversas as vantagens dos corantes naturais sobre os sintéticos. Além da própria biodegradabilidade do resíduo do tratamento do efluente, o tecido tingido tem coloração agradável, possui disponibilidade de várias fontes naturais, tais como corantes de plantas, insetos, fungos e minerais, apesar da reprodução da tonalidade muitas vezes ser comprometida (IBRAHIM et al., 2010). O processo ainda é bastante empírico, sendo escassas as citações em literatura do processo em si, bem como as explicações referentes ao mecanismo de sorção.

Uma das matérias primas destes corantes naturais é as cascas de cebola, as quais são subprodutos originados principalmente da indústria alimentícia, sendo de natureza agro-renovável e ecológica. Neste contexto, o objetivo do presente trabalho foi estudar as condições ideais de tingimento de tecidos 100% seda e 100% lã com o corante natural extraído das cascas de cebola, analisando também as propriedades de solidez da cor à lavagem.

Para atingir este objetivo principal, foram considerados os seguintes objetivos específicos:

- ✓ determinação dos parâmetros ótimos do tingimento de seda e lã com o corante natural obtido das cascas de cebola (pH, temperatura e concentração inicial de corante);
- ✓ obtenção das cinéticas de adsorção dos tingimentos;
- ✓ determinação das isothermas de adsorção dos tingimentos e as propriedades termodinâmicas, entalpia (ΔH°), entropia (ΔS°) e energia livre de Gibbs (ΔG°), analisando o mecanismo de adsorção;
- ✓ análise da influência do mordente alúmen de potássio na fixação do corante nas fibras de seda e lã por meio de análise da solidez à lavagem dos tecidos tintos.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A INDÚSTRIA TÊXTIL BRASILEIRA

O setor têxtil e de confecção brasileiros são o quarto maior do mundo na produção de vestuário. Segundo dados da Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT, 2011), o Brasil está na lista dos 10 principais mercados mundiais do setor, detém o segundo lugar em fornecimento de índigo e o terceiro de malha, além de estar entre os cinco principais países confeccionistas. É um dos oito grandes mercados de fios, filamentos e tecido, possui um dos maiores parques fabris do planeta, possuindo mais de 30 mil empresas que empregam cerca de 1,7 milhão de trabalhadores diretos e faturou US\$ 60 bilhões em 2010.

De acordo com Ducati (2011), o Paraná que sempre foi caracterizado como um estado de economia agrícola, passou a apostar na indústria têxtil que hoje já é a segunda que mais emprega no estado, com mais de 100 mil trabalhadores em mais de 6 mil fábricas.

Segundo a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT, 2011), que mede a participação do Produto Interno Bruto Têxtil e de Confecção, o Paraná é o quarto estado no *ranking* nacional de produção têxtil. Depois da indústria agroalimentar, que mais emprega no estado, estão as fábricas de tecelagem e confecção, responsáveis por 15,3% dos empregos do segmento (DUCATI, 2011).

Com produção anual de 150 milhões de peças, o faturamento do setor têxtil paranaense ultrapassa R\$ 4 bilhões por ano, sendo que 61% dessas indústrias se concentram no norte e noroeste do Paraná (DUCATI, 2011).

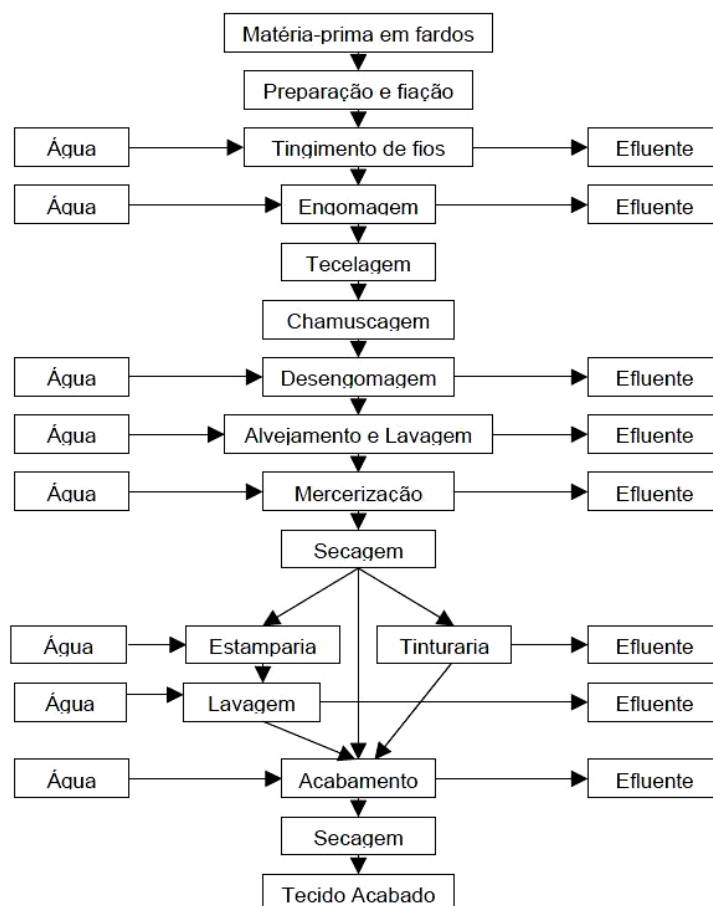
Com uma elevada produção industrial, crescem também os problemas ambientais devido, principalmente, ao consumo de água e ao baixo aproveitamento dos insumos utilizados.

2.2 O IMPACTO AMBIENTAL DA INDÚSTRIA TÊXTIL

Cerca de 90% dos produtos químicos utilizados no beneficiamento têxtil são removidos e descartados após cumprirem o seu papel no processo e acabam por atingir os recursos hídricos (RIBEIRO, 2010).

Inúmeras são as etapas responsáveis pela geração de efluentes durante todo o processo fabril têxtil. Um fluxograma das etapas do processo da indústria têxtil é apresentado na Figura 1, destacando-se as operações que utilizam água.

Figura 1 – Fluxograma do processo da indústria têxtil de algodão e etapas de geração de efluentes.



Fonte: Costa (2008).

Conforme observado na Figura 1, existe um elevado consumo de água, o que acarreta na geração de elevadas quantidades de efluente para tratamento. Araújo e Castro (1984b) afirmam que em média na indústria têxtil são gastos 100 litros de água para cada kg de produto têxtil acabado. Valores de 100-150 L kg⁻¹ (QUADROS, 2005) e de 80-100 L kg⁻¹ (BRITES, 2011) também foram relatados, o que evidencia a variação na quantidade de água utilizada no processo têxtil.

De acordo com Khouni et al. (2010), os efluentes de tingimento e de acabamento a serem tratados na indústria têxtil são um problema ambiental significativo, uma vez que a maioria dos corantes sintéticos tem estruturas moleculares aromáticas complexas, que os tornam inertes ou de difícil biodegradação quando lançados no ambiente.

Em geral, inúmeras são as etapas responsáveis pela geração de efluentes durante todo o processo fabril têxtil, sendo que o volume de água depende do tipo de fibra ou tipo de beneficiamento a ser realizado no material têxtil.

A cadeia têxtil é composta por vários segmentos que se diferem em estrutura física, mão-de-obra empregada, tecnologia e capital envolvido. Todo artigo tem início com a obtenção da matéria-prima (fibras têxteis naturais ou químicas), seguindo para fiação, tecelagem ou malharia, tinturaria, confecção e acabamento (lavanderia e/ou estamparia e/ou bordado). Cada uma dessas etapas é concretizada de forma descontínua, agregando ao produto características próprias, e pode acontecer sem obedecer a uma sequência sistemática (SALEM; DE MARCHI; MENEZES, 2005).

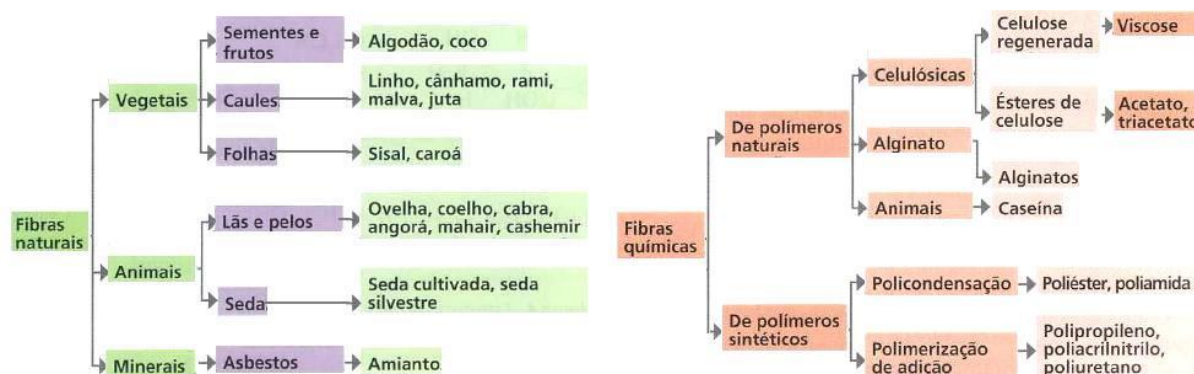
2.3 FIBRAS TÊXTEIS

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

São normalmente divididas em duas classes principais: fibras naturais e químicas. Todas as fibras provenientes de fontes naturais (animais, plantas etc.) e que não necessitam de transformação ou reformação são classificadas como fibras naturais. As fibras químicas são fibras em que ou as unidades químicas básicas foram formadas pela síntese química, seguido por formação de fibras, ou os polímeros de fontes naturais foram dissolvidos e regenerados após a passagem por uma fieira para formar fibras. Essas fibras feitas por síntese química são muitas vezes chamadas de fibras sintéticas (NEEDLES, 1986).

A classificação das fibras naturais e químicas pode ser vista na Figura 2.

Figura 2 – Classificação das fibras naturais e químicas.



Fonte: Salem (2010).

Dentre as fibras naturais animais, a lã é a fibra mais longa e que existe em maior quantidade. A seda é também uma fibra proteica que consiste em um filamento fino duplo secretado pelo bicho da seda. De todas as fibras proteicas o consumo mundial é de apenas cerca de 6% e a proporção é ainda menor em muitos países desenvolvidos, em que as fibras sintéticas estão prontamente disponíveis. No entanto, a qualidade das lãs e, particularmente, a da seda, denotam luxo e preços em conformidade (BROADBENT, 2001). Quando comparadas as proporções de aminoácidos presentes na seda e na lã, verifica-se que a lã tem maior quantidade de grupos laterais ácidos e básicos, o que permite obter melhores resultados de exaustão e de fixação de corantes em comparação com a seda (KHAN, 2011).

2.3.1 Lã

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

A fibra da lã é uma proteína denominada queratina, derivada da condensação de dezoito aminoácidos diferentes formando uma cadeia. Desta saem cadeias laterais bastante volumosas e com baixo grau de cristalização, o que facilita a boa acessibilidade do corante para o interior da fibra. Algumas das cadeias laterais possuem grupos terminais carboxílicos ($-\text{COOH}$), enquanto outras possuem grupos amínicos ($-\text{NH}_2$) que dão caráter anfotérico à lã. Sendo assim, a lã é suscetível à reação com produtos aniônicos ou catiônicos, conforme o pH (IQBAL, 2008; SALEM, 2010).

Os teores médios de aminoácidos para as principais variedades de lã são apresentados na Tabela 1.

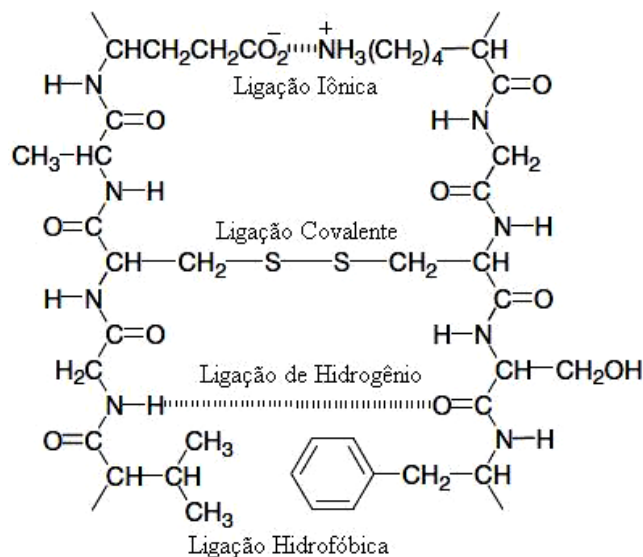
Tabela 1 – Conteúdo de aminoácidos na queratina de lã

Aminoácido	Conteúdo na queratina (g 100g⁻¹ lã)
Glicina	5-7
Alanina	3-5
Valina	5-6
Leucina	7-9
Isoleucina	3-5
Prolina	5-9
Fenilalanina	3-5
Tirosina	4-7
Triptofano	1-3
Serina	7-10
Treonina	6-7
Cistina	10-15
Metionina	0-1
Arginina	8-11
Histidina	2-4
Lisina	0-2
Ácido aspártico	6-8
Ácido glutâmico	12-17

Fonte: Needles (1986).

De acordo com Salem (2010), dos aminoácidos presentes na lã, o mais importante é a ligação cistínica. Há também os grupos de amido (-CO-NH-) que estão presentes nas cadeias principais adjacentes e que formam ligações de hidrogênio transversais entre as cadeias. Os três tipos de ligações transversais presentes entre as cadeias principais adjacentes estão ilustradas na Figura 3.

Figura 3 – Estrutura da fibra de lã.



Fonte: Broadbent (2001).

Segundo Solomons (1996), o ponto isoelétrico é o valor de pH ao qual a fibra tem exatamente o mesmo número de grupos catiônicos e aniônicos e por isso é eletricamente neutro. Para Broadbent (2001), o ponto isoelétrico da lã é em pH 5,5 enquanto que segundo Salem (2010), o ponto isoelétrico está entre pH 4,6 e 4,8, ou seja, abaixo dessa faixa a lã torna-se carregada positivamente e reage com produtos aniônicos e acima desse pH, a lã está carregada negativamente e os grupos reativos são os carboxílicos. Sendo assim, para Iqbal (2008), o ácido carboxílico e grupos amino presentes na molécula de queratina conferem afinidade para corantes básicos e ácidos, sendo que atualmente os corantes ácidos são os mais utilizados para o tingimento desta fibra.

No tingimento da lã com corante ácido, a fibra possui resistência à umectação em razão do caráter hidrofóbico de sua superfície externa. Com o tempo, a fibra intumescce pelo enfraquecimento das ligações e pelo rompimento das ligações de hidrogênio. Uma vez que as ligações são rompidas, a fibra de lã apresenta uma estrutura mais aberta, tendo em vista a separação das cadeias principais, facilitando a acessibilidade de moléculas menores do corante às partes amorfas da fibra (IQBAL, 2008; SALEM, 2010).

A entrada de moléculas ou aglomerados maiores de corante é evidentemente ligada à fibra por alguns outros meios que não as ligações iônicas acima mencionadas e é possível que sejam mantidos por força de Van der Waals não-polar exercida entre ânions hidrofóbicos do corante e regiões hidrofóbicas da fibra de lã (IQBAL, 2008). O aumento de temperatura, por

sua vez, permite aumentar o grau de intumescimento da fibra de lã, facilitando o ingresso dessas moléculas de corante (SALEM, 2010).

A fragilidade das ligações presentes na estrutura da lã em temperaturas elevadas (acima de 90-100 °C), pH alcalino, agentes oxidantes ou redutores, devem ser levados em consideração no processo de tingimento dessas fibras, pois tais condições tornam as fibras mais fracas, menos resistentes e amareladas (GALAFASSI, 2012). Desta forma, é possível minimizar qualquer degradação da superfície da lã realizando os tingimentos a temperaturas mais baixas, como, por exemplo, 80 °C (BROADBENT, 2001).

Segundo Needles (1986), a lã é resistente ao ataque por ácidos, mas é extremamente vulnerável a ataques de bases fracas, mesmo em baixas diluições. É irreversivelmente danificada com agentes oxidantes tais como o hipoclorito, enquanto que os agentes redutores podem provocar a quebra das ligações cistínicas, causando a diluição da fibra. Quando a lã é aquecida com água quente por longo tempo, a fibra torna-se fraca. Em temperaturas acima de 150 °C se degrada e fica amarelada, carbonizando-se a 300 °C.

Em 2011, o Brasil produziu 11,8 mil toneladas de lã. A produção foi 1,4% maior do que a registrada no ano anterior. O preço do produto valorizou-se em 35,9% e chegou a R\$ 5,96/kg em 2011 (ABDALA, 2012). A alta do preço incentiva a produção de lã no país que hoje é muito pequena quando comparada a tecidos de algodão e sintéticos.

O Rio Grande do Sul produziu 10,8 mil toneladas de lã e concentrou mais de 91% da produção nacional. Os municípios de Santana do Livramento, Alegrete e Uruguaiiana foram os principais produtores do país (ABDALA, 2012). A indústria da lã movimentou consideravelmente o mercado da moda, que é impulsionada pelos tons que se alteram constantemente. Diante deste cenário, é importante destacar os corantes utilizados para o tingimento das fibras têxteis e os mecanismos físico-químicos deste processo de tingimento.

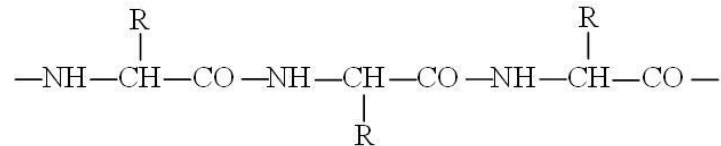
2.3.2 Seda

A seda é uma fibra natural contínua obtida pelo desenrolamento dos casulos de bicho da seda (*Bombix mori*) e que pelas suas propriedades, tais como o brilho, a leveza, a macieza, é considerada como uma fibra de luxo (ARAÚJO; CASTRO, 1984a; BROADBENT, 2001).

A fibra de seda é formada por filamentos individuais de uma proteína chamada fibroína, que constitui cerca de 70% do filamento, com um revestimento de uma goma de proteína chamada sericina. Os filamentos de seda são degomados usando uma solução de

sabão com temperatura próxima à da ebulição da água (BROADBENT, 2001; SALEM, 2010). A fibroína consiste em uma cadeia longa em paralelo contendo cerca de 400 resíduos de aminoácidos com uma estrutura do tipo geral como mostra a Figura 4 (IQBAL, 2008).

Figura 4 – Estrutura geral da fibroína.



Fonte: Iqbal (2008).

Segundo Broadbent (2001) e Iqbal (2008), os radicais são obtidos principalmente a partir dos quatro grandes componentes de aminoácidos: glicina (R = H), alanina (R = CH₃), serina (R = CH₂OH) e tirosina (R = -CH₂- OH), mas há muitos outros em pequenas quantidades. A variação média da composição de seda é dada na Tabela 2.

Tabela 2 – Conteúdo de aminoácidos na fibroína

Aminoácido	Conteúdo na fibroína (g 100g⁻¹ fibroína)
Glicina	36-43
Alanina	29-35
Tirosina	10-13
Serina	13-17
Valina	2-4
Leucina	0-1
Prolina	0-1
Fenilalanina	1-2
Triptofano	0-1
Treonina	1-2
Cistina	0
Metionina	0
Arginina	0-2
Histidina	0-1
Lisina	0-1
Ácido aspártico	1-3
Ácido glutâmico	1-2

Fonte: Needles (1986).

Sem a presença de cistina na fibroína, as ligações cruzadas são pouco observadas entre cadeias proteicas. Na ausência de ligações cruzadas e com poucas cadeias laterais volumosas presentes nos aminoácidos, as forças de coesão entre as cadeias se limitam a ligações de hidrogênio de modo a formar uma linha altamente cristalina e orientada (NEEDLES, 1986).

Para Samanta e Konar (2011), a fibra de seda tem um caráter ligeiramente catiônico com o ponto isoelétrico próximo a 5,0, ou seja, abaixo deste valor a fibra torna-se carregada positivamente e reage com produtos aniônicos. Acima deste pH, a fibra está carregada negativamente e o grupo reativo predominante é o carboxílico.

A seda é lentamente atacada por ácidos, mas é facilmente danificada por soluções básicas. Fortes agentes oxidantes, tais como o hipoclorito, rapidamente descolorem e dissolvem a seda, enquanto agentes redutores têm pouco efeito, exceto em condições extremas. É resistente ao ataque de agentes biológicos, mas amarela e perde resistência

rapidamente sob ação da luz solar. A fibra sofre carbonização e decomposição oxidativa quando aquecida acima de 175 °C, durante um período prolongado de tempo (NEEDLES, 1986).

Além disso, ao contrário da fibra de lã, a seda é menos sensível à temperatura podendo ser tingida com quase todas as classes de corantes, que vão de condições levemente alcalinas, neutras ou ácidas que dão às fibras tintas elevada solidez da cor (IQBAL, 2008; NEEDLES, 1986; SALEM, 2010). Nesta última condição se obtém os melhores resultados de tingimento (SAMANTA; ARGAWAL, 2009).

Em condições ácidas, os grupos amino das fibras proteicas são protonados, sendo então capazes de atrair corantes aniônicos, como os corantes ácidos, diretos e reativos. Esta é uma grande vantagem, pois não há a necessidade de desenvolvimento de corantes específicos para a seda (IQBAL, 2008).

O Brasil é o único produtor de fio de seda em escala comercial no Ocidente, sendo o quarto maior produtor mundial de fios de seda crua, perdendo apenas da China, Índia e Uzbequistão. O nosso país exporta seda, mas, infelizmente, cerca de 90% da produção de fios de seda é exportada como fio de seda crua, com baixo valor agregado (VALE DA SEDA, 2013).

A concentração da comercialização da seda produzida no Brasil em artigo de baixo valor agregado, como o fio de seda crua, reduz a competitividade da seda brasileira e pode ser apontada como um dos fatores determinantes para o declínio do número de sericultores paranaenses, que passou de 7.914 em 1998 para algo em torno de 4.500 famílias em 2010 (VALE DA SEDA, 2013).

Na safra de 1985/1986, o Paraná tornou-se o maior produtor nacional de casulos de bicho-da-seda e atualmente participa com 92% da produção nacional de casulos. Na safra de 2009 a sericultura paranaense produziu 4.456 toneladas de casulos que geraram um Valor Bruto do Produto (VBP) de R\$ 29.599.540,00. No Paraná nenhuma outra região produz mais casulo de bicho-da-seda do que a região delimitada pela bacia hidrográfica do Rio Pirapó, que envolve 29 municípios no noroeste do Paraná e constitui o Vale da Seda, região que mais produz casulo de bicho-da-seda em todo o Ocidente (VALE DA SEDA, 2013).

Iniciativas como a Artisans Brasil, uma cooperativa formada por moradoras da zona rural de Nova Esperança no Paraná, e que está exportando cachecóis para França, poderão ser reproduzidas nos demais municípios do Vale da Seda (VALE DA SEDA, 2013).

2.4 CORANTES

A definição técnica de um corante é um composto químico que pode ser fixado a um material qualquer, por exemplo, numa fibra têxtil, de forma mais ou menos permanente, e que produz na mente humana a sensação visual de uma dada cor (MALUF; KOLBE, 2003).

Segundo Salem (2010), a técnica de proporcionar cor aos substratos pode ser por corantes ou pigmentos. De acordo com Aspland (1998), a distinção superficial entre corantes e pigmentos é bastante clara. Os pigmentos são invariavelmente partículas insolúveis, sendo que na indústria têxtil, podem ser mecanicamente aplicados na superfície de tecidos, na presença de um ligante acrílico e os corantes são solúveis ou dispersáveis no meio de aplicação que, quase sempre, é a água.

Duas classes bem distintas de corantes estão disponíveis no mercado: os sintéticos e os naturais. Em ambas o corante deve difundir-se nas fibras e manter-se fixo pelo tingimento (MALUF; KOLBE, 2003). O tingimento pode ser conduzido por uma ou mais forças físicas, ligações de hidrogênio, interações de Van der Waals e iônicas, e em alguns casos, ligar-se quimicamente por interações covalentes (NEEDLES, 1986).

Apesar dos corantes sintéticos apresentarem menores custos de produção e maior estabilidade, pois são mais resistentes à luz, oxigênio, calor e pH, o número de aditivos sintéticos permitidos nos países desenvolvidos está diminuindo, tendo em vista a preservação ambiental. Graças a esta conscientização, gradativamente está ocorrendo a utilização de pigmentos naturais que compreendem desde partes comestíveis e sucos de vegetais, animais e insetos até substâncias naturais extraídas e purificadas (SAMANTA; KONAR, 2011).

2.4.1 Corantes naturais

Durante o último milênio, todos os tipos de materiais vegetais têm sido utilizados como fontes de corantes naturais e estas incluem folhas, frutos, flores, raízes e casca de plantas cultivadas em muitas partes do mundo, além também, da ampla utilização de líquens. Poucos são os corantes naturais derivados de insetos, como o laca, extraído da secreção do inseto *Coccus laccae*. Outro exemplo de corante de origem animal é a cor denominada púrpura de Tiro, anteriormente usado para tingir as vestes dos reis do Oriente Médio e imperadores romanos. Este corante é derivado do molusco *Murex brandaris*, encontrado nas margens orientais do Mediterrâneo (ASPLAND, 1998).

Em geral, os corantes naturais proporcionam tons mais suaves do que os corantes sintéticos e na grande maioria produzem o efeito desejado em algumas fibras naturais ou regeneradas (NEEDLES, 1986). A Tabela 3 apresenta os principais corantes naturais utilizados no tingimento de têxteis. A cor é dependente não só do corante, mas também das condições de tingimento como concentração, pH e principalmente o uso de mordentes (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Tabela 3 – Principais corantes naturais usados no tingimento de materiais têxteis

Planta	Nome científico	Extração do corante	Cor
Pau-brasil	<i>Caesalpinia echinata</i>	Serragem do cerne	Vermelho/Rosa
Cochonilha	<i>Coccus cacti</i>	Corpo do inseto	Vermelho/Rosa
Urucum	<i>Bixa orellana</i>	Sementes	Laranja
Acácia negra	<i>Acacia mearnsii</i>	Cascas	Marrom
Camomila	<i>Matricaria chamomilla</i>	Flores	Marrom
Açafrão-da-terra	<i>Cúrcuma longa</i>	Raiz	Marrom
Erva-mate	<i>Ilex paraguariensis</i>	Folhas	Verde oliva/Cinza
Eucalipto	<i>Eucalyptus spp</i>	Folhas	Verde oliva
Anileira	<i>Indigofera tinctoria</i>	Pó e folhas	Azul
Cebola	<i>Allium cepa</i>	Casca	Castanho/Marrom
Espinafre	<i>Spinacea oleracea</i>	Folhas	Verde
Cafeeiro	<i>Coffea arábica</i>	Semente moída	Caqui

Fonte: Adaptado de Ferreira (1998).

Por muitos séculos foram empregados corantes naturais para o tingimento de substratos têxteis, por métodos totalmente empíricos. Seu uso implicava inúmeros problemas, como a ausência regular de suprimentos e a falta de padronização e, como consequência, má reprodutibilidade e má solidez (SALEM, 2010).

Desde o descobrimento do Brasil, sua história tem estado relacionada à produção de corantes. A começar pelo nome do país, uma vez que este é proveniente da madeira “pau-Brasil”, fonte natural de corante avermelhado. Durante grande parte do século XIX, o Brasil também foi fonte principal do índigo natural (extraído da *Indigofera tinctoria*) (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Entretanto, o uso de corantes naturais para o tingimento de têxteis declinou rapidamente após a descoberta de corantes sintéticos por Perkin, em 1856, até que estavam praticamente sem uso em 1900. A partir de 1960, os corantes naturais recobram sua importância já que a sua utilização minimiza o impacto poluente do resíduo têxtil. Além

disso, os corantes naturais são considerados seguros devido à sua natureza atóxica, não cancerígena e biodegradável (MIRJALILI; NAZARPOOR; KARIMI, 2011).

Abaixo estão listadas as principais vantagens do uso de corantes naturais, juntamente com algumas limitações.

Vantagens dos corantes naturais

- i. as máscaras produzidas por corantes naturais / corantes são geralmente suaves, brilhantes e suaves ao olho humano;
- ii. corantes naturais podem produzir uma grande variedade de cores por mistura ou por uma pequena variação da técnica de tingimento ou a utilização de diferentes mordentes com o mesmo corante. Isso pode mudar as cores para uma ampla gama ou criar cores totalmente novas, que não são facilmente factíveis com corantes sintéticos;
- iii. os corantes naturais são geralmente obtidos de fontes renováveis e, ao mesmo tempo, biodegradáveis;
- iv. É uma indústria de trabalho intensivo, proporcionando oportunidades de emprego para todos os envolvidos na extração, cultivo e aplicação desses corantes sobre produtos têxteis / alimento / couro etc.;
- v. aplicação de corantes naturais tem potencial para ganhar créditos de carbono, reduzindo o consumo de corantes sintéticos com base em combustível fóssil (petróleo);
- vi. alguns dos seus constituintes são antialérgicos, portanto, seguros quando em contato com a pele e são, na sua maioria, não perigosos para a saúde humana (SAMANTA; KONAR, 2011).

Apesar destas vantagens, corantes naturais carregam algumas desvantagens inerentes, que são responsáveis pelo declínio desta arte milenar de tingimento de tecidos.

Desvantagens dos corantes naturais

- i. coloração de difícil reprodutibilidade, pois os corantes naturais são agroprodutos dependentes das condições de solo, espécie, safra, período de maturidade etc.;
- ii. padronização dificultada, pois o desenvolvimento de cor depende de diversos corantes presentes no material natural;
- iii. investigação científica sobre o tema ainda pequena;
- iv. utilização de mordentes, o que encarece o processo e aumenta a toxicidade do efluente (SAMANTA; KONAR, 2011).

Infelizmente, uma grande quantidade de materiais têxteis não pode ser tingida com corantes naturais por si só. Assim, o uso de corantes sintéticos também é essencial, porém, uma porção do tingimento de têxteis pode ser complementada por corantes naturais ecologicamente seguros.

Em geral, o processo e o uso pouco otimizado da quantidade de corante, gera uma larga quantidade de resíduos que devem ser tratados antes de seu despejo.

Diversas são as possibilidades de classificação de compostos corantes. A primeira classificação realizada foi de acordo com a ordem alfabética ou com os nomes botânicos. Atualmente, são classificados também quanto à origem, constituição química e método de aplicação, além da tonalidade.

Com base na origem, os corantes naturais são classificados em três categorias: mineral, vegetal e animal. Há cerca de 500 corantes de origem vegetal, alguns tipos de substâncias corantes derivados da raiz, folha, casca de tronco ou fruto de plantas. Alguns exemplos já foram apresentados na Tabela 3.

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

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

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

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

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

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

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

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

Ainda segundo Samanta e Konar (2011), a classificação dos corantes naturais também pode se dar pelo método de aplicação, sendo:

corantes-mordentes – como esses corantes não tem afinidade para a fibra a ser tingida, exigem um mordente em sua aplicação. O corante-mordente deve ter grupos doadores de elétrons capazes de formar um complexo com o sal de metal de transição, por exemplo, cochonilha;

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

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

corantes ácidos – são aplicados a partir de um meio ácido. As moléculas de corante devem ter ou grupo(s) sulfônico ou carboxílico que podem formar uma ligação eletrovalente com os grupos amino de lã e seda. Um pós-tratamento com ácido tânico ajuda a melhorar a resistência deste tipo de corantes. Açafrão e cascas de cebola são exemplos de corantes ácidos;

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

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

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

2.4.1.1 Características do corante

Resumidamente, Salem (2010) e Broadbent (2001) dizem que o corante deve possuir características como cor intensa, solubilidade em água em algum momento durante o ciclo de tingimento e boa solidez.

2.4.1.1.1 *Intensidade de cor*

Segundo Salem (2010), Iqbal (2008) e Needles (1986), os corantes são constituídos por dois grupos químicos: os grupos insaturados, que são responsáveis pela cor e são referidos como cromóforos, e os grupos que melhoram ou alteram a cor (intensidade) dentro de um sistema conjugado por meio da alteração da densidade de elétrons e proporcionam qualidades tintoriais e são conhecidos como auxocromos.

Os principais grupos cromóforos são os que se baseiam em azo, antraquinona, trifenilmetano e ftalocianina (ASPLAND, 1998), além de outros como nitrofenol, nitrosofenol, vinilsulfônico, pirimidina e triazina. Dos auxocromos os principais grupos são o amino (NH_2), amino substituídos (NHR ou NR_2), carboxílicos (COOH) e hidroxílicos (OH) (SALEM, 2010).

2.4.1.1.2 *Solubilidade*

Os corantes devem ser solúveis, dispersáveis, ou capazes de se tornarem solúveis no meio em que são aplicados. A água é o meio mais comum de aplicação. Os grupos de substituição que conferem solubilidade à molécula de corante na água podem ser parte integrante da molécula ou podem ser grupos introduzidos temporariamente, para serem removidos durante o processo de tingimento (BROADBENT, 2001; SALEM, 2010).

A solubilidade do corante no banho de tingimento pode ser somente temporária, ou seja, após o tingimento o corante é tratado sobre a fibra e retorna à sua forma insolúvel. Esta solubilidade temporária é conseguida utilizando uma molécula de corante não iônica, contendo grupos quinônicos. Neste caso o corante é reduzido por meio de um álcali para

produzir um sal e após o tingimento é oxidado sobre a fibra (BROADBENT, 2001; SALEM, 2010).

2.4.1.1.3 Solidez

A solidez da cor em tecidos têxteis é a quantificação da resistência de um material para a mudança em qualquer uma das suas características de cor. Também pode ser a extensão da transferência de corante para o seu material branco adjacente que está em contato. Essas mudanças ocorrem devido às diferentes condições ambientais e de utilização ou de tratamentos, como lavagem, limpeza a seco, dentre outras (SAMANTA; KONAR, 2011).

Para o tingimento de materiais têxteis, além da escolha adequada dos corantes, dependendo da aplicação do material, são necessários testes prévios de solidez a fim de se obter as especificações exigidas pelo cliente (SALEM, 2010). Na Tabela 4 estão apresentados os principais métodos de ensaios utilizados para análise de solidez da cor.

Tabela 4 – Principais métodos de ensaios de solidez da cor e a norma específica

Solidez da cor a	Norma Internacional		
	DIN	ISSO	AATCC
Luz	54003	105-B01	16-1998
	54004	105-B02	
Água	54005	105-E01	107-1997
	54006		
Água do mar / Água clorada	54007	105-E02	106-1997
	54019	105-E03	162-1997
Lavagem	24010 – 54014	105-C01/C06	61-1996
Transpiração	54020	105-E04	15-1997
Ácidos e álcalis	54028	105-E05	6-1994
	54030	105-E06	

Fonte: Bechtold e Mussak (2009).

Grande parte dos países utiliza as normas ISO (*International Organization for Standardization*) para a execução dos ensaios. A avaliação da solidez aos tratamentos úmidos é realizada com auxílio de duas escalas cinza, em que são dadas notas de alteração de cor e desbotamento sobre material branco acompanhante (SALEM, 2010). Atualmente as indústrias têxteis brasileiras têm utilizado a norma ABNT NBR ISO 105-C06 – Ensaio de solidez da

cor: Parte C06: Solidez de cor à lavagem doméstica e comercial, para a avaliação da solidez de cor à lavagem dos tecidos tintos (ABNT, 2006c).

As notas de solidez à alteração da cor e à transferência da cor no tecido-testemunha são indicadas por números, mensurados a partir da comparação visual do corpo-de-prova testado com o tecido original, com base nas escalas cinza AATCC (Associação Americana de Químicos Têxteis e Coloristas), que variam de 1 a 5, em que 1 representa o grau mais baixo (grande alteração/transferência) e 5 representa o grau mais alto (nenhuma alteração/transferência), havendo também os valores numéricos intermediários 1-2, 2-3, 3-4 e 4-5 (ABNT, 2006a; ABNT, 2006b). Geralmente, amostras submetidas ao teste de solidez da cor que apresentam resultados de solidez equivalentes às classes 1 e 2 são considerados não aceitáveis pelo ponto de vista do consumidor (ROSSI et al., 2011).

Com a disponibilidade de espectrofotômetros informatizados para análises colorimétricas, a determinação das propriedades de solidez de tecidos tintos pode ser baseada na medição quantitativa da diferença de cor das amostras antes e após o ensaio de solidez. Neste caso as avaliações são mais precisas e a reprodutibilidade dos resultados é maior, visto que somente o exame visual baseado na comparação do grau de contraste com a escala cinza pode resultar em variações na avaliação entre diferentes observadores (BROADBENT, 2001).

Para Bechtold e Mussak (2009), em muitos casos as propriedades de solidez estão fortemente relacionadas com o tipo de substrato e o mordente utilizado para fixação de corantes. Além do próprio corante existem muitos fatores que influenciam a solidez, como o substrato, as condições do meio (água, solventes, produtos químicos, temperatura, umidade, intensidade da luz, fonte luminosa etc.), pré e pós-tratamento, bem como a distribuição de corante nas fibras têxteis e, também, a quantidade de corante fixado sobre os bens.

2.4.2 Mordentes

O mordente é um produto químico distinto que combina com o corante de tal forma a fixar o corante na fibra, aumentando a afinidade e/ou interações e, em alguns casos, por meio de uma ligação química durável, permitindo melhores resultados de solidez à luz e lavagem. Alguns mordentes também mudam a tonalidade de certos corantes (diferentes mordentes sobre o mesmo corante podem escurecer, clarear ou alterar drasticamente a cor). Portanto, a cor final, o seu brilho e propriedades de solidez de cor não são apenas dependentes do corante em si, mas são também determinadas por variação de concentração e manipulação hábil dos

mordentes. Assim, um mordente é mais importante do que o corante propriamente dito (BECHTOLD; MUSSAK, 2009).

Além disso, o mordente ideal para o uso em larga escala deve produzir um rendimento apreciável da cor em condições de tingimento praticáveis a baixo custo, sem comprometer seriamente as propriedades físicas da fibra ou propriedades de solidez dos corantes. Os mordentes não devem provocar qualquer efeito nocivo durante o processamento e o material têxtil tingido não deve ter nenhum efeito cancerígeno durante o uso (SAMANTA; KONAR, 2011).

Para Bechtold e Mussak (2009) e Samanta e Konar (2011), os mordentes podem ser classificados em mordentes metálicos, taninos e tipos de óleos. Os mordentes metálicos são os mais utilizados por sua eficiência na função de melhorar a fixação do corante na fibra. São geralmente sais de alumínio que formam complexos metálicos com as fibras e os corantes. Após a mordentagem, os sais de metal atraem as moléculas de corante/pigmento orgânico a serem ancoradas às fibras formando complexos de coordenação. Os mordentes metálicos, como o cromo, ferro, cobre e estanho, ancorados a qualquer fibra combinam-se quimicamente com certos grupos funcionais presentes nos corantes naturais e são unidos por ligações coordenadas/covalentes ou ligações de hidrogênio e outras forças de interação.

Os taninos são de origem vegetal. Neste grupo destaca-se o ácido tânico que pode ser obtido a partir de vegetais ricos em tanino. Dos mordentes tipo óleos os mais conhecidos são os óleos vegetais (SAMANTA; KONAR, 2011).

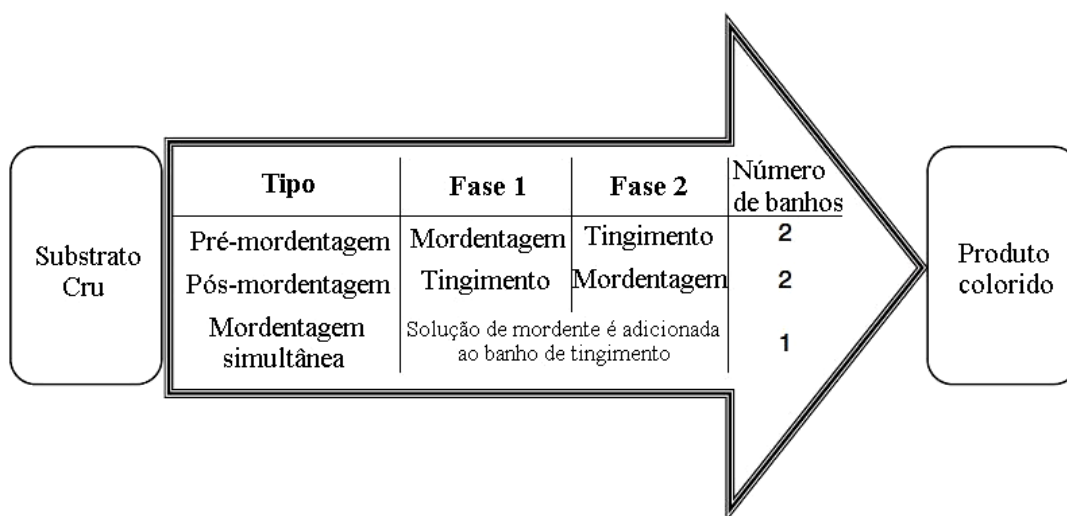
Quando sais de metal são usados como mordentes necessita-se de um excesso de íons metálicos, que, por fim, acabam por aumentar a toxicidade dos efluentes. Desta forma, a substituição completa dos corantes sintéticos por corantes naturais utilizando mordentes metálicos também é danoso ao ambiente (ASPLAND, 1998). Os corantes naturais podem substituir parcialmente os sintéticos quando este tipo de mordente é utilizado. Estudos com mordentes vegetais podem, portanto, ser uma alternativa viável para a eventual substituição completa dos corantes sintéticos por naturais.

O processo de mordentagem do tecido pode ocorrer de três formas, a saber (BECHTOLD; MUSSAK, 2009; SAMANTA; AGARWAL, 2009; SAMANTA; KONAR, 2011):

- pré-mordentagem, ou seja, antes do tingimento;
- mordentagem simultânea, quando ocorre concomitantemente ao tingimento;
- pós-mordentagem, que ocorre após a adição do corante à fibra.

Os processos variam principalmente no tempo de adição do mordente. Os processos de pré e pós-mordentagem requerem um passo adicional de tratamento em banho separado (uma solução mordente com concentração definida do sal de metal), já a simples adição de uma solução de sal concentrada diretamente no banho de tingimento é usada no processo de mordentagem simultânea (BECHTOLD; MUSSAK, 2009). A Figura 5 ilustra esquematicamente as três técnicas de mordentagem.

Figura 5 – Técnicas de mordentagem.



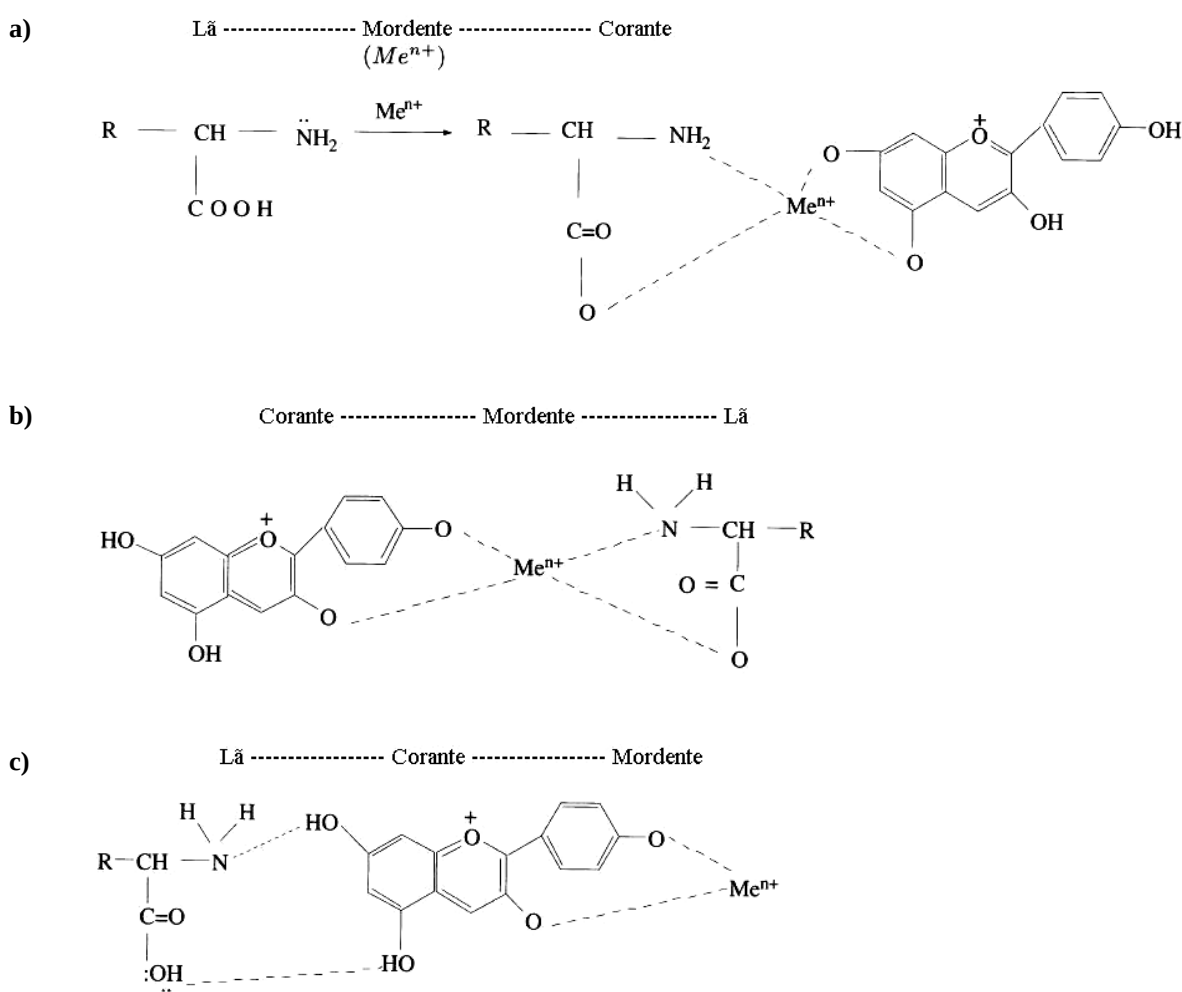
Fonte: Bechtold e Mussak (2009).

Apesar da técnica de mordentagem simultânea apresentar uma vantagem no processamento, já que existe apenas um banho de tingimento e o consumo de água é minimizado, é necessário repetidos ciclos de tingimento. O banho é contaminado com o mordente e a reutilização do corante, portanto, não é possível para um segundo tingimento. Quando comparados os três tipos de mordentagens são encontradas pequenas variações na intensidade de cor. Na maioria dos casos a pré-mordentagem leva a tons mais escuros em comparação com a mordentagem simultânea (BECHTOLD; MUSSAK, 2009). Portanto, a pré-mordentagem é geralmente mais utilizada.

De fato, estudos realizados por Önal (1996) envolveram a extração de corantes da cebola (*Allium cepa* L.) e tingimento de lã, couro e algodão numa ampla faixa de pH. Foram investigados os três métodos de aplicação da mordentagem e diferentes mordentes. A Figura 6 mostra os mecanismos de fixação de corante nas fibras pelos métodos da pré-mordentagem (a), mordentagem simultânea (b) e pós-mordentagem (c).

Os melhores resultados de análises de solidez e alteração de cor foram obtidos com o método da pré-mordentagem. Possivelmente, essa técnica faz com que a fibra adquira uma carga, a do mordente, que facilita a ligação com o corante. No processo de mordentagem simultânea o mordente está diluído na solução de corante, o que dificulta a ligação apropriada. A pós-mordentagem seria, nesta linha de raciocínio, uma espécie de processo de fortalecimento da fixação do corante fracamente ligado à fibra.

Figura 6 – Mecanismos de mordentagem: (a) pré-mordentagem; (b) mordentagem simultânea; e (c) pós-mordentagem.



Fonte: Önal (1996).

Por outro lado, em casos específicos, a mordentagem simultânea pode eventualmente ser vantajosa. Nos estudos de Özgür et al. (2004), os corantes antocianinas foram extraídos a partir das cascas de cebola vermelha (*Allium cepa* L.) para o tingimento de tiras de algodão, usando misturas de mordentes (ácido tânico, diversos sais metálicos e quitosana) com os

métodos de pré, simultâneo e pós-mordentagem. Os melhores resultados foram indicados no método da mordentagem simultânea no tingimento do algodão em pH 6 utilizando sais Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} e mistura do mordente ácido tânico. No entanto, quando em pH 4, as misturas de mordentes mais eficazes foram de Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} e ácido tânico com tingimento de pré-mordentagem.

Das, Maulik e Bhattacharya (2007) investigaram a influência de diversos mordentes no tingimento de lã e seda pré-mordentados com corante obtido de sementes de urucum (*Bixa orellana*). Os mordentes utilizados neste estudo foram o sulfato ferroso, sulfato de magnésio e sulfato de alumínio, utilizando em todos os casos uma concentração de 5 g L^{-1} de mordente. Os resultados indicaram que a absorção de corante e a solidez à lavagem foram melhores com o mordente sulfato ferroso. Observa-se que, entre os sais escolhidos para este estudo, a capacidade daqueles para promover a coloração tanto dos tecidos de lã como de seda geralmente seguem a ordem: sulfato ferroso > sulfato de alumínio > sulfato de magnésio > sem sal.

Os resultados obtidos por Önal (1996) também enfatizam a importância da pré-mordentagem. Para o tingimento de lã, couro e algodão os melhores resultados foram obtidos no método da pré-mordentagem em condições ácidas ($\text{pH} < 5$). Em lã, os resultados das análises de solidez de cor à luz, à lavagem, a seco e ao hipoclorito indicaram excelentes índices de solidez (4 a 5).

Vankar, Shanker e Wijayapala (2009) também utilizaram corante natural extraído da pele seca de cebola (*Allium cepa*) para tingir tecidos de algodão, lã e seda com diferentes tipos de mordente a partir do método da pré-mordentagem. Os resultados obtidos mostraram diferentes tonalidades de cor em diferentes tecidos com mordentes, tais como, cloreto de estanho, cloreto estânico, sulfato ferroso, dicromato de potássio e sulfato de cobre.

Em todos os estudos investigados, os melhores resultados foram obtidos com os tecidos que passaram pelo método da pré-mordentagem em condições que vão de levemente ácidas a ácidas. O uso do mordente alúmen de potássio se torna interessante pela disponibilidade e baixo custo (BECHTOLD; MUSSAK, 2009). Tais fatos justificam, como será visto posteriormente, a utilização da pré-mordentagem com alúmen de potássio em condições ácidas.

2.4.3 Processo de extração do componente de cor a partir de corantes naturais

A extração refere-se à separação dos componentes de cor desejada por meios físicos ou químicos, com a ajuda de um solvente. As condições ótimas das variáveis são determinadas pela extração do componente de cor natural a partir da fonte do material, variando os parâmetros do banho e medindo a densidade ótica do banho colorido correspondente usando espectrofotometria. Além disso, o rendimento gravimétrico da cor pode ser medido por filtração do banho de extração por meio do processo de filtração padrão, seguido por evaporação do solvente, lavagem e secagem para obter finalmente a cor natural purificada (SAMANTA; KONAR, 2011).

A extração do componente de cor a partir de corante natural é de fundamental importância para o tingimento de qualquer substrato têxtil a fim de maximizar o rendimento de cor. Além disso, a normalização do processo de extração e a otimização das variáveis de extração para uma determinada fonte de corante natural têm uma importância técnica e comercial sobre o rendimento de cor e o custo do processo de extração. O componente de cor presente nas fontes naturais precisa ser extraído de modo que possa ser aplicado adequadamente em têxteis. Os corantes naturais podem ser extraídos usando processo aquoso, ou seja, usando a água para a extração, com ou sem adição de sal/ácido/álcali/álcool no banho, extração com fluido supercrítico, extração enzimática assistida, extração com solvente alcoólico/orgânico usando equipamento de extração relevante ou o método de extração de soxhlet com o uso de uma mistura de álcool e benzeno (SAMANTA; KONAR, 2011).

A eficiência da extração dos componentes corantes presentes nas fontes naturais vegetais/animais/minerais depende do tipo de método (solvente aquoso/orgânico ou ácidos/alcalinos), pH dos meios e as condições de extração, tal como a temperatura, o tempo, a relação de banho para o material e do tamanho das partículas do substrato (SAMANTA; AGARWAL, 2009). No método de extração aquosa, a fim de otimizar o processo de extração do componente de cor, o material de origem é seco, cortado finamente e moído na forma de pó. Em seguida, o componente de cor é extraído em água utilizando um processo padrão (SAMANTA; KONAR, 2011).

De acordo com Perkins (1996), a relação de banho (R:B) é usada para expressar a quantidade relativa de banho e fibra, isto é, a massa do banho pela unidade de massa do material antes de tingir, variando com o tipo de processo de tingimento e equipamento utilizado.

Nos trabalhos de Grover e Patni (2011) foi investigado o melhor método de extração aquosa do corante natural a partir das flores da planta *Woodfordia fruticosa* e sua aplicação em têxteis. O primeiro método usado para a extração do corante foi o extrato aquoso de flores frescas. Neste procedimento, tintura das flores foram extraídas por preparação de uma solução aquosa de flores e água destilada a uma temperatura compreendida 80-85 °C, durante 1 hora. No segundo método de extração, a flores não trituradas foram colocadas em água destilada como solvente de extração. Esta massa pastosa foi mantida por 10-15 dias para obter cores de tintura. Este extrato foi então filtrado e utilizado para o tingimento. O terceiro método de extração de corantes, a flores foram esmagadas e colocadas num pote de barro, ao qual foi adicionado água. O pote foi mantido em repouso por 20-25 dias e o extrato foi então filtrado para se obter o corante natural. Os resultados indicaram que o segundo método de extração de corantes, com a pasta de flor não triturada, originou melhor coloração e foi o melhor método de extração aquosa. O corante extraído da *Woodfordia fruticosa* é explorado, principalmente, no perfume, no couro e também na indústria têxtil, sendo melhor fixado em tecidos de lã e seda.

Chairat et al. (2005) estudaram a utilização do corante laca em tingimento de seda, obtendo a extração do corante pelo método aquoso em água deionizada a 60 °C, durante uma hora. A solução aquosa foi filtrada e, então, concentrada sob pressão reduzida em evaporador rotativo. A solução foi em seguida seca pelo processo de liofilização a fim de obter um extrato bruto do corante laca, que depois foi utilizado sem purificação adicional.

Raízes de *Arnebia nobilis* também podem ser utilizadas como corantes. Para tanto, as mesmas podem ser moídas, secas e o corante extraído com n-hexano em aparato soxhlet a 50 °C originando um resíduo viscoso vermelho escuro após a evaporação do solvente (ARORA et al., 2012). Extração semelhante foi realizada por Das, Maulik e Bhattacharya (2007) usando o metanol como solvente para obtenção do corante urucum (*Bixa orellana*) utilizado no tingimento de lã e seda.

Nos estudos de Vankar, Shanker e Wijayapala (2009), a extração do corante da cebola (*Allium cepa*) foi realizada a partir das cascas secas que foram esmagadas e em seguida dissolvidas em água destilada, aquecidas a 90 °C, durante 3 horas, sendo que posteriormente o extrato foi filtrado.

O método de extração de cor em meio aquoso apresenta vantagens ambientais e econômicas. Por outro lado, o processo com solventes, além do elevado custo, é prejudicial ao ambiente. Infelizmente nem todas as extrações de corantes de origem natural são

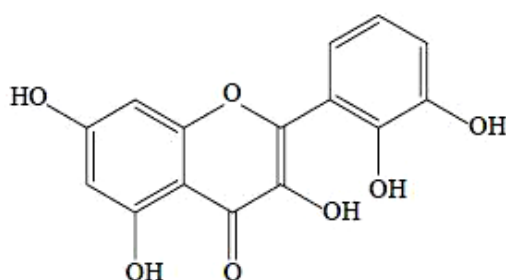
eficientemente realizadas com água. Porém, baseando-se na literatura, o processo de extração do componente de cor da cebola (*Allium cepa*) é realizado em meio aquoso.

2.4.4 Casca de cebola

As cebolas são membros da família *Allium*, que foram cultivados no Oriente Médio e Extremo Oriente há pelo menos cinco mil anos. É um gênero de cerca de 500 espécies pertencentes à família *Liliaceae*. No entanto, apenas alguns são importantes para fins culinários, tais como, cebola, alho, cebolinha e alho-poró. Tais plantas têm sido usadas por muitos séculos por serem comestíveis, de sabor forte e odor pungente. Também são conhecidas pelas suas propriedades medicinais e, em algumas partes do mundo, a sua utilização também tem conotações religiosas (FENWICK; HANLEY, 1985).

Mais de 450.000 toneladas de resíduos sólidos de cebola são produzidas a cada ano na Europa (KIASSOS et al., 2008). As camadas exteriores e as partes secas apicais dos bulbos de cebola, as quais não são comestíveis e removidas antes do processamento, têm sido utilizadas para tingimentos têxteis, já que a quercetina, comumente presente na casca de cebola, é um corante natural que oferece diferentes tons de marrom em tecidos naturais, como seda e lã (VANKAR; SHANKER; WIJAYAPALA, 2009). A Figura 7 apresenta a estrutura da quercetina (C₁₅H₁₀O₇), que é um dos corantes naturais classificados como fenólicos.

Figura 7 – Estrutura da quercetina.



Fonte: Vankar, Shanker e Wijayapala (2009).

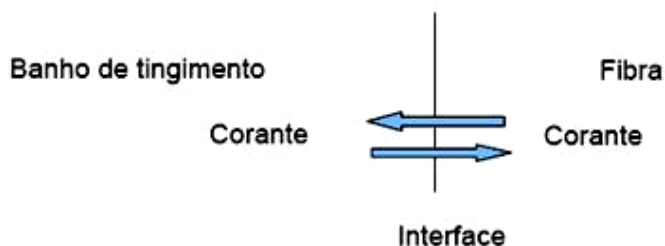
2.5 PROCESSO DE TINGIMENTO

O tingimento possui uma série de etapas que são escolhidas de acordo com a natureza da fibra têxtil, características estruturais, classificação e disponibilidade do corante para

aplicação, propriedades de fixação compatíveis com o destino do material a ser tingido, considerações econômicas e muitas outras (GUARATINI; ZANONI, 2000).

No tingimento, os corantes são adsorvidos e se difundem para o interior da fibra, havendo interações físico-químicas entre corante e fibra (SALEM, 2010). A Figura 8 apresenta o princípio do processo de tingimento.

Figura 8 – Princípio do processo de tingimento.



Fonte: Perkins (1996).

Segundo Perkins (1996), este modelo descreve o tingimento como um processo de transferência de massa, sendo aplicável a todos os tipos de sistemas de tingimento (contínuo ou por esgotamento, algodão ou fibras sintéticas, fios ou tecidos e peças prontas). A tarefa do tingimento é transferir corante do banho para a fibra. O termo “exaustão” é usado para expressar a quantidade de corante transportado do banho para a fibra. A profundidade alcançada pela cor depende principalmente da quantidade adsorvida pela fibra. Daí a importância dos radicais, pois a existência de cargas auxilia na atração do mordente e do corante.

Dependendo da afinidade da molécula de corante para a fibra, a quantidade de corante necessária para uma intensidade de cor irá variar. O grau de fixação de corantes pode ser calculado pela concentração de corante no banho antes e após o tingimento. O corante não fixado é de crescente interesse por duas razões: em primeiro lugar, esse percentual de corante não está disponível para o processo de coloração, enquanto aumenta os custos e, por outro, o corante está presente nas águas residuárias e tem de ser removido de modo a evitar efluentes coloridos e cumprir os limites legais para lançamento de efluentes têxteis (BECHTOLD; MUSSAK, 2009).

A fim de minimizar a quantidade de resíduo industrial e a porcentagem de corante presente no banho de tingimento, faz-se necessária a otimização do processo de fixação do corante nas fibras por meio de estudos que determinam as condições ideais de processo (MORAES, 2010).

Perkins (1996) e Araújo e Castro (1984b) afirmam que para os processos de tingimento a adsorção ocorre até um determinado ponto, denominado de saturação, no qual há um equilíbrio entre a taxa de adsorção e dessorção do corante. Até atingir a saturação ocorrerá, portanto, o aumento da quantidade de corante retida na fibra. No entanto, a partir deste ponto, não é mais possível adsorver qualquer molécula de corante.

Conforme descrito na Figura 8, a diferença de concentração do corante na fase *bulk* (banho) e na fibra é a força motriz necessária para a adsorção na fase sólida (fibra), assim como ocorre nos demais processos de adsorção. De igual forma, a atração do corante para a fibra é frequentemente referida como a “afinidade” do corante.

Segundo Salem (2010), três etapas são consideradas importantes para o tingimento:

- a passagem do corante do banho de tingimento para a superfície da fibra;
- a adsorção do corante por meio de regiões acessíveis da fibra;
- e finalmente a difusão do corante no interior da fibra.

Estas etapas definidas especificamente para o tingimento, nada mais são do que etapas de processos convencionais de adsorção. Na verdade a adsorção é a “aderência” do corante (soluto) no adsorvente (tecido), ou seja, uma transferência de massa do tipo sólido-líquido a qual explora a habilidade de certos adsorventes em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas (corantes) (RUTHVEN, 1984). A adsorção pode ocorrer com diferentes graus de interação entre os corantes e o tecido adsorvente, por meio de adsorção química (quimissorção) ou pela adsorção física (fisissorção).

Needles (1986) afirma que na adsorção química a atração entre tecido e corante aproxima-se à ligação covalente ou ligação química entre átomos, com maiores energias de ligação. Essa adsorção está relacionada à formação de uma monocamada do corante no tecido garantindo, portanto, maior solidez à lavagem. Por outro lado, de acordo com Salem (2010), a adsorção física não é específica, possui energias de ligação mais fracas proporcionando menor solidez à lavagem.

Durante o tingimento há uma grande interação entre o corante e a fibra. O processo é influenciado tanto pela estrutura da fibra, como pela estrutura do corante. Além disso, a difusão dos corantes nas fibras e sua adsorção máxima dependem fortemente da estrutura física e química da fibra e de sua capacidade de ser modificada antes ou durante o tingimento (SALEM, 2010).

Ainda segundo Salem (2010), as fibras têxteis possuem variado grau de ordem ou desordem molecular e ao se correlacionar a estrutura da fibra com o comportamento de

tingimento leva-se em consideração a permeabilidade e a presença de grupos funcionais nas cadeias moleculares da fibra.

A permeabilidade está relacionada com a facilidade com que as moléculas do corante se difundem na fibra e os grupos funcionais com a constituição química da fibra, que depende do tipo, concentração, distribuição e grau de ionização de grupos ionizáveis na fibra e no corante (SALEM, 2010). Sendo assim, segundo Needles (1986), a seda e a lã são as fibras mais fáceis de serem tingidas devido à grande quantidade de grupos funcionais presentes em suas estruturas, facilitando a adsorção do corante.

Além da influência da estrutura da fibra, a velocidade do tingimento depende da estrutura química e espacial do corante, que possuem uma grande variedade de grupos funcionais capazes de interagir com a fibra. É difícil prever, portanto, a forma de atração das moléculas do corante com a fibra. Tanto os corantes quanto a fibra contêm grupos capazes de interagir por atração polar e não polar (SALEM, 2010).

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

Para melhor entendimento, pode-se dividir o processo de tingimento em fases cinética e termodinâmica (SALEM, 2010).

2.5.1 Fase cinética

Nesta fase ocorre a transferência do corante do banho para a fibra, adsorção do corante na superfície da fibra e a difusão do corante para o interior da fibra. Também é nessa fase que ocorre a maior parte dos problemas de tingimento. Para se conseguir um tingimento homogêneo e bem difundido, deve-se ter um controle da velocidade de adsorção do corante pela fibra. A difusão do corante para a fibra é dada pela Equação 1 (SALEM, 2010).

$$\frac{ds}{dt} = -D.A \frac{dc}{dx} \quad (1)$$

em que ds/dt é a velocidade de difusão, dc/dx é o gradiente de concentração, D o coeficiente de difusão e A é a área.

O sinal negativo origina um valor positivo do coeficiente de difusão, pois o gradiente de concentração é negativo, a concentração diminui ao longo do eixo x, na direção de difusão. Em geral, os coeficientes de difusão são maiores para corantes com menor massa molar e para fibras com estruturas mais porosas e menos compactas (BROADBENT, 2001).

Os estudos cinéticos têm por objetivo a correlação matemática de dados experimentais, visando estabelecer hipóteses sobre os fatores determinantes da velocidade de adsorção e elucidar os mecanismos de reação envolvidos (SOUZA; FARIAS, 2008).

Segundo Ho e Mckay (1998), as cinéticas de adsorção são usualmente descritas pelos modelos de pseudo-primeira ordem (modelo de Lagergren) e pseudo-segunda ordem (modelo de Ho). Esses modelos são utilizados para explicar o processo de adsorção na interface sólido-líquido em relação ao tempo sob condições de equilíbrio não estabelecidas.

O modelo de pseudo-primeira ordem sugerido por Lagergren, em que descreve a cinética de adsorção a partir da capacidade de adsorção de um sólido, é descrito na Equação 2 (LAGERGREN, 1898).

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (2)$$

Integrando a Equação 2 para as condições de contorno:

$$\begin{cases} t = 0, q = 0 \\ t = t, q = q \end{cases}$$

obtem-se:

$$\ln \frac{q_e - q}{q_e} = -k_1 t \quad (3)$$

em que q_e e q são as quantidade de corante adsorvidas (mg g^{-1}) no equilíbrio e em qualquer tempo t , respectivamente e k_1 é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

A velocidade específica, k_1 pode ser obtida a partir da inclinação do gráfico linear de $\ln(q_e - q)$ em função de t (LAGERGREN, 1898).

O modelo de pseudo-segunda ordem utilizado para interpretar os dados experimentais da cinética de adsorção do tingimento está descrito na Equação 4 (HO; MCKAY, 1998).

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (4)$$

Integrando a Equação 4 para as condições de contorno:

$$\begin{cases} t = 0, q = 0 \\ t = t, q = q \end{cases}$$

obtém-se:

$$\frac{1}{(q_e - q)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (5)$$

em que q_e e q são as quantidade de corante adsorvidas (mg g^{-1}) no equilíbrio e em qualquer tempo t , respectivamente e k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

O gráfico de t versus t/q origina uma relação linear em que o coeficiente angular é $1/q_e$ e o coeficiente linear é $1/k_2 q_e^2$, permitindo que os valores de q_e e k_2 sejam computados (HO; MCKAY, 1999).

Ao contrário do modelo de Lagergren, geralmente aplicado no estágio inicial da adsorção, o modelo de pseudo-segunda ordem provavelmente prenuncia o comportamento cinético em toda a extensão do processo de adsorção e considera a reação do adsorvato no sítio ativo do adsorvente por meio da quimissorção como sendo a etapa determinante da taxa de adsorção (HO; MCKAY, 1999).

Nos estudos de Chairat et al. (2005) foram avaliados a cinética de adsorção do tingimento de seda com o corante laca extraído da secreção do inseto *Coccus laccae*. Verificou-se que os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem, sugerindo que a taxa global de adsorção do corante na seda é controlada pelo processo de quimissorção.

Septhum et al. (2009) investigaram os modelos cinéticos de tingimento da seda com o corante obtido do cerne da planta *Maclura cochinchinensis* e os resultados mostraram que o modelo de pseudo-segunda ordem também é o que melhor representa os dados experimentais, indicando que a quimissorção é o mecanismo predominante na adsorção do corante na seda. Resultados semelhantes foram obtidos por Farizadeh et al. (2009) para o tingimento da lã com corante extraído das raízes da erva garança.

Na verdade, o modelo de pseudo-segunda ordem prevalece na maioria dos processos de tingimento. Este fato possivelmente reflete a existência da quimissorção como sendo a etapa limitante da adsorção dos corantes naturais nas fibras proteicas. Tais fibras possuem muitos grupos funcionais reativos em sua superfície o que auxilia a atração iônica entre o corante e a fibra. Portanto, a quimissorção pode ser uma etapa limitante do processo, o que explica o melhor ajuste da cinética ao modelo de pseudo-segunda ordem. Assim, espera-se o mesmo comportamento no tingimento dos tecidos de seda e lã com o corante de *Allium cepa*.

Após a fase cinética, o tingimento entra em equilíbrio com o corante remanescente no banho, o que constitui a fase termodinâmica.

2.5.2 Fase termodinâmica

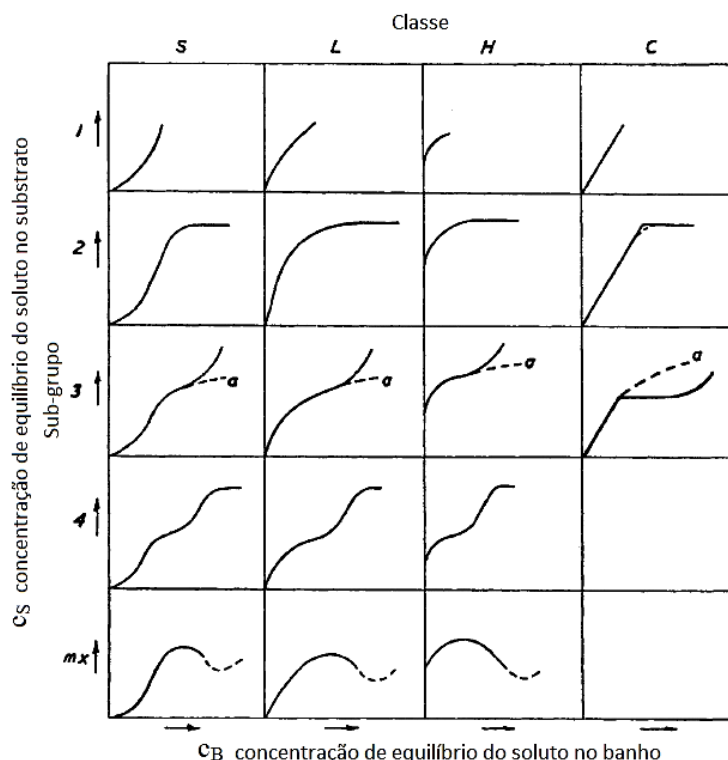
A fase termodinâmica também é conhecida como equilíbrio termodinâmico ou nesse caso em específico equilíbrio de tingimento. A força que atrai o corante para a fibra, designada por afinidade, vai diminuindo à medida que o corante vai se fixando na fibra. Quando se atinge o equilíbrio a afinidade atinge um valor nulo e a fibra não fixa mais corante (ARAÚJO; CASTRO, 1984b).

A isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração de adsorvato na fase fluida e a concentração de adsorvato no adsorvente a uma temperatura constante. No caso dos líquidos, a concentração do adsorvato em fase líquida é geralmente expressa em unidades de massa, tais como partes por milhão e a concentração de adsorvato no adsorvente é dada pela massa adsorvida por unidade de massa de adsorvente original (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 2005).

Os dados de equilíbrio são afetados de diferentes formas por pH, eletrólitos, auxiliares de tingimento e temperatura (ASPLAND, 1998; BROADBENT, 2001). Quando estes dados são apresentados na forma gráfica, a visualização da influência de tais fatores é facilitada e é possível identificar, ou pelo menos supor, qual é o mecanismo de tingimento (BROADBENT, 2001).

Uma classificação detalhada das isotermas de adsorção em fase líquida é a de Giles et al. (1960). A Figura 9 mostra que as isotermas são divididas em quatro principais classes, de acordo com sua inclinação inicial, denominadas de S (“*Spherical*”), L (“*Langmuir*”), H (“*High affinity*”) e C (“*Constant partition*”) e as variações em cada classe foram divididas em subgrupos (1, 2, 3 e 4), baseados na forma das partes superiores da curva.

Figura 9 – Classificação das isotermas.



Fonte: Giles et al. (1960).

As isotermas do tipo S têm inclinação linear e convexa em relação à abscissa. A adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta. Isto significa que houve uma associação entre moléculas adsorvidas chamadas de adsorção cooperativa. As isotermas do tipo L possuem inclinação não linear e côncava em relação à abscissa. Nesse caso, há uma diminuição da disponibilidade dos sítios ativos de adsorção quando a concentração da solução aumenta. Isotermas do tipo H são um caso especial de curva do tipo L. Apresentam uma inclinação inicial muito grande seguida por uma região quase horizontal, sendo observada quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido. As isotermas do tipo C correspondem a uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente, dando à curva um aspecto linear em que as condições que favorecem as curvas do tipo C são substratos porosos flexíveis e regiões de diferentes graus de solubilidade para o soluto (GILES et al., 1960).

Em Silva (2013), seda e lã foram tingidas com o corante natural eucalipto. Para obtenção das isotermas o tingimento da seda foi realizado utilizando temperatura de 90 °C, pH 3,0 e 20 g L⁻¹ de concentração inicial de corante. Para a lã as condições utilizadas foram

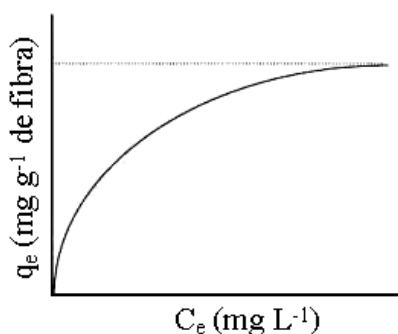
80 °C, pH 3,0 e 20 g L⁻¹. As isotermas foram classificadas como sendo do tipo S2. Inicialmente, nas isotermas identifica-se um platô curto, provavelmente relacionado à afinidade das moléculas de corante para mais moléculas de corante e os sítios iniciais dos tecidos, característica da adsorção cooperativa. Posteriormente, analisou-se a segunda elevação e o segundo e muito mais pronunciado platô em que foram atribuídos ao desenvolvimento da monocamada como uma nova superfície, representando a saturação desta região.

Para representar os processos de tingimento das fibras naturais existem dois tipos principais de isotermas de adsorção, sendo conhecidas como isotermas de Langmuir e de Freundlich. Contudo existe ainda o modelo de três parâmetros de Langmuir-Freundlich, capaz de descrever tanto o comportamento característico de adsorção do tipo Langmuir como o de Freundlich, além de outros modelos. Aqui serão apresentados estes três modelos.

2.5.2.1 Isoterma de Langmuir

Este é o modelo mais simples das isotermas de adsorção em que os corantes e a fibra interagem fortemente, possuem polaridade oposta e o corante tem afinidade específica, ou seja, há um limite de saturação, uma vez que a fibra possui sítios limitados. A Figura 10 representa uma isoterma de Langmuir, que poderia ser, por exemplo, de dados de equilíbrio entre corantes ácidos e lã, corantes ácidos e poliamida e corantes catiônicos e fibras acrílicas (SALEM, 2010).

Figura 10 – Isoterma de Langmuir.



Fonte: Salem (2010).

O modelo de isoterma de Langmuir assume que todas as forças que atuam na adsorção são similares em natureza às aquelas que envolvem combinação química e que a sorção se

resume em uma única camada de moléculas da substância sobre a superfície das partículas sólidas (RUTHVEN, 1984).

A isoterma de Langmuir foi desenvolvida para representar preferencialmente a quimissorção, podendo ainda ter a contribuição da fisissorção ou até mesmo, de alguma troca iônica. As considerações feitas são: as moléculas são adsorvidas em uma monocamada; cada sítio só pode ter uma molécula; todos os sítios são energeticamente equivalentes; e não há interação entre uma molécula adsorvida e suas vizinhas (RUTHVEN, 1984; SUZUKI, 1990).

A curva de monocamada saturada pode ser representada pela Equação 6 (LANGMUIR, 1918).

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{(1 + b C_e)} \quad (6)$$

em que q_e é a quantidade de corante adsorvida pela fibra (mg.g^{-1} de fibra) no estado de equilíbrio, $q_{\max}$ é um parâmetro de Langmuir que representa a quantidade máxima de corante por unidade de massa de fibra de modo a formar uma cobertura completa da monocamada na superfície (mg g^{-1}), b é a constante de Langmuir relacionada com a afinidade dos sítios de ligação (mL mg^{-1}) e C_e é a concentração de corante no equilíbrio na fase líquida (mg L^{-1}) (LANGMUIR, 1918).

A forma linear do modelo de Langmuir pode ser expressa pela Equação 7.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} b C_e} \quad (7)$$

O gráfico linear de $1/C_e$ versus $1/q_e$ permite o cálculo de $q_{\max}$ pelo coeficiente linear e b pelo coeficiente angular. O ajuste linear é o método mais fácil e é recomendado somente quando os valores numéricos são homogeneamente distribuídos na reta (SUZUKI, 1990).

O modelo de Langmuir também tem sido utilizado para representar o equilíbrio do tingimento das fibras de seda e lã com corantes naturais. Neste sentido, destaca-se o trabalho de Vinod e Puttaswamy (2010), que estudaram a termodinâmica do tingimento da seda com o corante natural obtido a partir da planta Indian siris (*Albizia lebbeck*) e obtiveram melhor ajuste das isotermas ao modelo de Langmuir, com alto coeficiente de correlação. Neste estudo

os autores destacam que a interação ocorre por meio dos grupos amino da seda, que, por sua vez, atraem os grupos fenólicos presentes na estrutura do corante.

Kongkachuichay, Shitangkoon, Chinwongamorn (2002), também estudaram a termodinâmica do tingimento da seda utilizando o corante natural ácido lacáico extraído a partir de corpos secos do inseto *Coccus laccae*, encontrados em galhos de certa árvore nativa do sudeste da Ásia nas temperaturas de 28, 60 e 80 °C e os resultados do mesmo modo indicaram que os dados experimentais foram melhor ajustados pelo modelo de Langmuir. Quando a temperatura aumentou, a taxa de partição e a afinidade padrão baixaram drasticamente, em que se percebeu que a adsorção do corante no equilíbrio continua a aumentar com o aumento da concentração de corante até atingir o ponto de saturação. Ainda, observou-se que cada tingimento conduzido a temperatura mais elevada atingiu o ponto de equilíbrio em muito menos tempo.

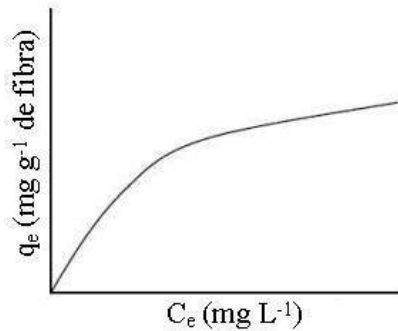
Assim como os exemplos acima citados, espera-se que muitos dados de equilíbrio sejam bem representados por Langmuir devido à grande presença de grupos superficiais das fibras, principalmente a seda e a lã, que auxiliariam na quimissorção do corante.

2.5.2.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é utilizada nos casos em que a adsorção de corantes na fibra não é limitada por uma série de sítios específicos de adsorção e a fibra não se torna saturada com corante, ou seja, aumentando a concentração de corante no banho de tingimento, mais e mais corante se desloca para a fibra (ASPLAND, 1998; BROADBENT, 2001).

Na isoterma de Freundlich, o corante e a fibra têm a mesma polaridade, a interação corante/fibra é fraca e as ligações corante/fibra são por ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals. A curva ilustrada na Figura 11 representa o equilíbrio entre corantes diretos e fibras celulósicas (SALEM, 2010).

Figura 11 – Isoterma de Freundlich.



Fonte: Salem (2010).

Este modelo considera que a adsorção ocorre em multicamadas e é útil para descrever a adsorção em superfícies altamente heterogêneas. A Equação 8 representa o modelo de Freundlich (FREUNDLICH, 1906).

$$q_e = k_F C_e^n \quad (8)$$

sendo q_e a quantidade de corante adsorvida pela fibra (mg g^{-1} de fibra), k_F e n são constantes relacionadas com a capacidade de adsorção e intensidade de adsorção e C_e é a concentração de corante no equilíbrio (mg L^{-1}).

Em geral, à medida que aumenta o valor de k_F , a capacidade de adsorção aumenta. O expoente n fornece uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável, sendo valores de n no intervalo de 1 a 10 representativos de condições de adsorção favorável (DÁVILA-JIMÉNEZ; ELIZALDE-GONZÁLEZ; PELÁEZ-CID, 2005).

A forma linear de Freundlich é dada pela Equação 9.

$$\ln q_e = \ln k_F + n \ln C_e \quad (9)$$

Os valores de k_F e n podem ser obtidos por meio do coeficiente linear e coeficiente angular, respectivamente, de um gráfico de $\ln C_e$ versus $\ln q_e$.

No estudo das isotermas no tingimento das fibras proteicas com corantes naturais, o modelo de Freundlich sempre é utilizado para ajustar os dados de equilíbrio, contudo, somente em alguns casos este é capaz de representar adequadamente o processo e, mesmo nestes casos, ocorre também um bom ajuste do modelo de Langmuir. Esse comportamento pode ser verificado nos trabalhos de Farizadeh et al. (2009), em que a lã foi tingida com o

corante natural extraído das raízes da erva garança. No estudo termodinâmico realizado nas temperaturas de 40, 60 e 100 °C os autores verificaram que os dados de equilíbrio podem ser representados pela isoterma de Langmuir e também pela isoterma de Freundlich, pois ambos os modelos apresentaram coeficientes de correlação acima de 0,99. Porém, o valor do índice de heterogeneidade n da isoterma de Freundlich ficou muito próximo da unidade em todas as temperaturas, indicando que a adsorção é pouco favorável neste caso. Talvez isso ocorra porque a fibra do estudo contenha muitos grupos funcionais que atuam na quimissorção.

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

2.5.2.3 Isotherma de Langmuir-Freundlich

Os dados experimentais podem ser também ajustados com o modelo de três parâmetros de Langmuir-Freundlich quando os modelos de dois parâmetros de Langmuir e Freundlich não fornecerem resultados bons. O modelo de Langmuir-Freundlich é capaz de descrever tanto o comportamento característico de adsorção do tipo Langmuir como o de Freundlich. O modelo é representado pela Equação 10 (SIPS, 1950):

$$q_e = \frac{q_m (K_{LF} C_e)^n}{1 + (K_{LF} C_e)^n} \quad (10)$$

sendo q_e a quantidade de corante adsorvida pela fibra (mg g^{-1} de fibra), q_m a capacidade máxima de adsorção do sistema (mg g^{-1}), K_{LF} é a constante de afinidade de adsorção (L mg^{-1}), C_e é a concentração de corante no equilíbrio (mg L^{-1}) e n é o índice de heterogeneidade.

Segundo Janoš et al. (2009), quanto mais próximo da unidade estiver o índice de heterogeneidade n , maior a aproximação da isoterma de Langmuir. Além disso, quando C_e ou

K_{LF} apresentarem valores muito baixos, o denominador da equação de Langmuir-Freundlich se aproximará de 1 e a expressão irá se reduzir ao do tipo Freundlich.

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

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

2.5.2.4 Propriedades termodinâmicas

Propriedades termodinâmicas como entropia e energia livre de Gibbs podem ser considerados para a determinação da espontaneidade da reação, sendo que valores negativos da energia livre de Gibbs indicam espontaneidade no processo adsorativo. A constante de equilíbrio de adsorção (K_c), neste caso, pode ser definida pela Equação 11 (SANDLER, 2006):

$$K_c = \frac{C_{ad,e}}{C_e} \quad (11)$$

em que $C_{ad,e}$ é a concentração de corante no equilíbrio (mg L^{-1}) e C_e é a concentração de corante (mg L^{-1}).

Os valores experimentais de K_c são obtidos como a razão de $q C_e^{-1}$ extrapolados para $C_e \rightarrow 0$. Determinado o valor de K_c , pode-se determinar o valor de ΔG° pela Equação 12 apresentada a seguir (SANDLER, 2006):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (12)$$

em que R é a constante de Boltzman ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) e T é a temperatura em Kelvin.

Quando são conhecidos os valores da constante de equilíbrio de adsorção em diferentes temperaturas pode-se construir o gráfico ΔG° versus T e, desta forma, pode-se determinar as variações de entalpia e entropia, pela inclinação e pela interseção da reta com o eixo das ordenadas conforme a Equação 13 de Van't Hoff (SANDLER, 2006):

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (13)$$

Segundo Mahmoodi et al. (2011), os valores positivos de ΔH° indicam que o processo é endotérmico, enquanto que o valor positivo de ΔS° sugere um aumento da aleatoriedade na interface sólido-solução, originada de algumas mudanças estruturais em ambos adsorvente e adsorvato.

Alguns autores investigaram as propriedades termodinâmicas do tingimento das fibras proteicas com corantes naturais com o intuito de verificar a espontaneidade da reação. Destaca-se o trabalho de Septhum et al. (2009), que estudaram o mecanismo de tingimento de fios de seda com o corante natural morin extraído da planta Taiúva (*Maclura cochinchinensis*) e verificaram que os valores das variações da energia livre de Gibbs, entalpia e entropia são todos negativos, indicando que o processo é espontâneo e exotérmico, devido aos valores de ΔG° e ΔH° . O valor negativo de ΔS° indicou que o corante é mais restrito ao interior do polímero da seda do que à solução de tingimento, sendo compatível com interações mais complexas com a seda. Resultados semelhantes foram obtidos por Chairat et al. (2005), que determinaram as propriedades termodinâmicas do tingimento de seda com o corante laca e ainda nos trabalhos de Farizadeh et al. (2009) sobre o tingimento de lã com o corante natural extraído da erva garança. Nestes trabalhos os autores também verificaram que os valores das propriedades termodinâmicas são todos negativos e concluíram que o processo também é espontâneo e exotérmico, indicando neste último caso, que menos corante será adsorvido no equilíbrio com o aumento da temperatura.

Os estudos de Vinod e Puttaswamy (2010) e Vinod et al. (2010) mostraram valores de ΔG° e ΔH° positivos e ΔS° negativos em se tratando de tingimento de fios de seda com corantes naturais. Os autores concluíram que o elevado valor positivo da variação da energia livre (ΔG°) indica forte afinidade entre o corante e a seda, o calor de tingimento (ΔH°) positivo confirma uma adsorção endotérmica e a entropia negativa (ΔS°) significa distribuição mais ordenada do componente de cor durante a adsorção nos fios de seda.

Assim é possível dizer que a estrutura do corante e do tecido, o pH do banho de tingimento e a temperatura do processo são fatores que determinam a natureza do processo de tingimento, não existindo assim, uma regra geral, podendo-se afirmar que se trata de um processo complexo.

2.6 TINGIMENTO DE SEDA E LÃ COM CORANTES NATURAIS

Lã e seda são fibras naturais de proteínas em que ambas tem uma estrutura química bastante complexa e muito susceptível ao ataque alcalino ($\text{pH} > 9$). Por isso, o tingimento destas fibras com corantes naturais necessita de cuidados especiais a fim de evitar danos nas fibras por pH alcalino (SAMANTA; KONAR, 2011).

Essas fibras naturais são facilmente tingidas devido aos numerosos grupos funcionais reativos presentes na sua estrutura. Além disso, os melhores resultados para o tingimento da seda e da lã são obtidos em condições ácidas, pois existem mais grupos ácidos do que os grupos básicos nessas fibras. Portanto, a seleção de mordentes, condições de mordentagem, pH e outras condições para tingimento, devem ser levadas em consideração para a coloração destas fibras têxteis (IQBAL, 2008; SAMANTA; KONAR, 2011).

Nesse sentido, vários estudos de processos de tingimento das fibras de seda e lã utilizando corantes naturais têm sido realizados com a finalidade de investigar a influência dos parâmetros no tingimento, como a concentração inicial de corante, pH, temperatura etc., além do intuito de avaliar a influência dos mordentes nas propriedades de solidez e os estudos das fases cinética e termodinâmica dos processos de adsorção.

Silva (2013) utilizou corante natural eucalipto para o tingimento de seda e lã, em que foi verificado o efeito da concentração inicial de corante, a temperatura e o pH da solução no processo de tingimento, além da influência do mordente alúmen de potássio na fixação do corante nas fibras protéicas. Os resultados deste estudo indicaram que a melhor condição de tingimento para os tecidos de lã e seda seria em 20 g L^{-1} de concentração inicial de corante, pH 3 e temperatura de 80 e 90 °C, respectivamente. O uso do mordente representou uma pequena melhora nos índices de alteração de cor. Ainda neste trabalho foram investigadas a cinética e a isoterma de adsorção. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem é o que melhor descreve a adsorção do corante eucalipto para ambas as fibras, possivelmente sendo controlada pelo processo de quimissorção. O melhor ajuste isotérmico aconteceu com o modelo de Langmuir-Freundlich, no qual o processo de quimissorção está envolvido em

grande parte, pela formação de uma monocamada de corante nos tecidos de seda e lã além de estar relacionado com um processo de adsorção de multicamadas.

No trabalho de Vankar, Shanker e Wijayapala (2009) avaliou-se a eficiência do tingimento de tecidos de algodão, lã e seda com corante natural extraído a partir de cascas de cebola (*Allium cepa*), utilizando diferentes tipos de mordentes metálicos no processo de pré-mordentagem e amostras sem tratamento com mordente para posterior comparação. Neste estudo verificou-se que para todos os tingimentos de tecidos pré-mordentados houve melhora nas propriedades de solidez em relação às amostras sem tratamento com mordente, sendo que para a lã e a seda o mordente mais eficiente foi o sulfato ferroso, enquanto para o algodão foi o cloreto estânico. O sulfato ferroso parece ser muito eficiente para o tingimento destes tecidos, devido à sua alta capacidade para formar sais insolúveis com o componente de cor, tornando o corante insolúvel em água e, conseqüentemente, melhorando a solidez à lavagem. Os autores relataram que a adsorção de corante foi maior na fibra de lã, seguido pela fibra de seda, concluindo que o corante obtido da casca de cebola é mais adequado para o tingimento destas fibras.

Arora et al. (2012) utilizaram o corante extraído da planta *Arnebia nobilis*, que possui como principal componente de cor as naftoquinonas, para o tingimento das fibras de algodão, seda e lã. Neste estudo foram determinados os efeitos do pH e da temperatura na adsorção de cor pelas fibras e na estabilidade do corante, bem como foram avaliadas as propriedades de solidez dos tecidos tintos. Os resultados mostraram que o corante é muito sensível às diferenças de pH (variando do vermelho ao roxo e azul dependendo do pH da solução) e é estável até 80 °C, degradando-se em temperaturas mais elevadas. Além disso, as condições ótimas de pH e temperatura para o tingimento das fibras de seda e lã foram encontradas em 4,5 e 80 °C, respectivamente. Todos os tecidos tintos apresentaram baixa solidez à luz, porém, os resultados de solidez à lavagem, à fricção e à transpiração foram excelentes.

Ainda tratando-se das condições ideais para o tingimento, Mongkholrattanasit et al. (2011a) investigaram a coloração de seda e lã com o corante natural obtido a partir das folhas de eucalipto, utilizando como mordentes o sulfato ferroso, alúmen de potássio, sulfato de cobre e cloreto estânico no processo de mordentagem simultânea. Neste estudo, foram estudados o efeito da temperatura, concentração de corante, tempo de tingimento e pH na absorção de corante pelos tecidos de seda e lã. Os melhores resultados de tingimento foram obtidos com uma concentração inicial de corante de 80% spm (sobre a massa do material), temperatura de 90 °C, pH 4 e tempo de 60 minutos. A adsorção de corante foi maior nos

tecidos de lã do que nos tecidos de seda, devido ao maior número de grupos funcionais presentes na estrutura química da lã, conforme reportado anteriormente por Vankar; Shanker; Wijayapala (2009). Os resultados do teste de solidez mostraram que o sulfato ferroso foi o mordente mais efetivo para todos os casos, seguido pelo sulfato de cobre. No entanto, a solidez das amostras tintas sem a presença de mordentes também apresentou um nível muito bom, devido à presença de taninos na estrutura química do eucalipto, pois os mesmos possuem habilidade para fixar corantes em tecidos, atuando como mordentes no processo de tingimento.

O tingimento da seda e da lã com corante urucum (*Bixa orellana*) foi estudado por Das, Maulik e Bhattacharya (2007), que avaliaram a sua aplicação nas fibras utilizando sais metálicos como mordentes. Os resultados mostraram que o urucum tem afinidade apreciável para ambas as fibras proteicas, sendo que o pH ótimo encontrado para o tingimento foi de aproximadamente 4,5. A pré-mordentagem permitiu uma maior sorção (adsorção + absorção) de corante nos tecidos de seda, em relação à mordentagem simultânea e a pós-mordentagem. Em análise a solidez da cor à luz e à lavagem dos tecidos tintos com este corante na ausência de qualquer mordente foi de 2-3. Este valor não sofreu alteração positiva com a aplicação de sal, como sulfato de magnésio e sulfato de alumínio antes, depois ou durante o tingimento. Contudo, a aplicação de sulfato ferroso antes do tingimento aumentou em um ponto, tanto a solidez à luz como também a solidez à lavagem, indicando o sulfato ferroso como o mordente mais eficaz no tingimento de seda e lã com o corante natural urucum.

Vinod e Puttaswamy (2010) também investigaram a influência do mordente no tingimento de seda com o corante natural obtido a partir da planta Indian siris (*Albizia lebbek*). Foram utilizados como mordentes o ácido tânico e o alúmen em processos de pré e pós-mordentagem. Além disso, estudaram a cinética e termodinâmica do tingimento e estimaram as propriedades de solidez do corante. Neste estudo os índices de solidez foram bons tanto para os tecidos sem tratamento com mordentes como para os tecidos pré e pós-mordentados, com notas variando de 3-4 a 4-5. Nos casos em que houve melhora da solidez, esta foi de somente meio ponto, indicando que não há a necessidade de aplicação de mordentes no processo. O aumento da temperatura favoreceu a adsorção do corante nos tecidos, indicando que o processo é endotérmico, podendo ser representado pelo modelo de Langmuir.

Averiguando os estudos até aqui citados sobre o tingimento de seda e lã com corantes naturais, pode-se concluir que os melhores resultados de tingimento destas fibras ocorrem em

temperaturas entre 80 e 90 °C, em pH ácido e que o uso do mordente, quando necessário, deve ser feito antes do tingimento propriamente dito, sendo que os resultados não indicaram uma melhora tão significativa nos índices de solidez à lavagem fazendo a utilização de mordentes.

Além dos estudos dos parâmetros de tingimento, bem como a influência do mordente na fixação do corante nas fibras de seda e lã, demais trabalhos têm relatado sobre o tingimento dessas fibras com corantes naturais avaliando a fase cinética e termodinâmica dos processos. Dentre os trabalhos, destaca-se o de Chairat et al. (2005), que estudaram a cinética de adsorção e a termodinâmica do tingimento de fios de seda com o corante laca, extraído da secreção do inseto *Coccus laccae*, também conhecido como ácido lacaico. As condições de tingimento, temperatura, pH, concentração de corante e relação de banho foram investigadas a fim de estudar o efeito destas variáveis na adsorção do corante pelos tecidos. Os melhores resultados foram obtidos com uma concentração inicial de corante de 450 mg L⁻¹, a 90 °C, pH 3 e relação de banho 1:100. No estudo da cinética o tempo de equilíbrio foi alcançado em 30 minutos e os dados se ajustaram melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem, sugerindo que a taxa global de adsorção do corante na seda foi controlada pelo processo de quimissorção. Analisando as isotermas, os autores ajustaram linearmente os dados aos modelos de Langmuir e Freundlich, ambos com alto coeficiente de correlação. Contudo, o valor de $q_{\max}$ obtido experimentalmente aproximou-se mais do valor calculado pelo modelo de Langmuir, confirmando a predominância do processo de quimissorção. Ainda verificaram, por meio das propriedades termodinâmicas, que o processo de tingimento é espontâneo e exotérmico.

Kongkachuichay, Shitangkoon e Chinwongamorn (2002) investigaram a termodinâmica do tingimento da seda utilizando o ácido lacaico e os resultados mostraram, por meio da obtenção das propriedades termodinâmicas, que a adsorção é um processo exotérmico. Neste estudo verificou-se que a isoterma de adsorção é do tipo Langmuir, o que concorda em parte com os resultados obtidos por Chairat et al. (2005), que indicaram tanto a isoterma de Lagmuir, como também a isoterma de Freundlich como modelos ótimos para descrever o processo de adsorção do ácido lacaico em seda.

Estudos cinéticos e termodinâmicos do tingimento da seda também foram reportados por Vinod et al. (2011) utilizando o corante natural extraído a partir das flores de *Tabebuia argentea* nas temperaturas de 50, 60, 70, 80 e 90 °C. Os autores verificaram que com o aumento da temperatura obteve-se maior quantidade de corante adsorvida nos tecidos,

caracterizando a natureza endotérmica do processo. Além disso, verificaram que o aumento do pH do banho de tingimento diminui a quantidade de corante adsorvida nos tecidos e que a isoterma de Langmuir é a que melhor representa o processo de adsorção, com um alto coeficiente de correlação e um $q_{\max}$ calculado próximo ao q experimental.

Vários estudos sobre os mecanismos de tingimento de seda e lã com corantes naturais indicam processos exotérmicos, nos quais o aumento da temperatura é prejudicial à adsorção do corante. A faixa de temperatura investigada normalmente situa-se entre 30 e 95 °C. As conclusões dos autores são semelhantes ao afirmarem que antes do processo atingir o equilíbrio, o aumento da temperatura favorece a taxa de adsorção, devido ao aumento na mobilidade dos íons de corante com a temperatura e, assim, há um aumento do número de moléculas que interagem com os sítios ativos na superfície da fibra. Em todos esses casos, o tempo para atingir o equilíbrio de adsorção diminui com o aumento da temperatura, provavelmente devido a mais rápida difusão do corante para os tecidos em temperaturas mais elevadas.

Deve ser ressaltado que os mecanismos de tingimento podem ser tanto exotérmicos como endotérmicos, e que tais processos dependem do corante, do tecido e principalmente das condições de tingimento que envolvem temperatura, pH e mordente.

Assim, analisando todos os estudos aqui relatados, entende-se que a utilização de corante extraído de cascas de cebola se torna uma opção interessante, uma vez que pode ser uma alternativa aos corantes sintéticos, reduzindo os impactos ambientais causados por este processo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Cascas de cebola secas cultivadas no sul do Brasil doadas pelo supermercado RedeMax, localizado na região noroeste do Paraná, foram utilizadas nesta pesquisa.

A empresa têxtil Casulo Feliz e o Vale da Seda, ambos da região norte do Paraná, forneceram o tecido plano 100% seda pronto para o tingimento (PT), com massa de 70 g m^{-2} . O Grupo Paramount Têxteis do estado de São Paulo fez a doação do tecido plano 100% lã também na forma PT, com massa de 140 g m^{-2} .

O reagente químico PA ácido clorídrico foi usado para ajuste de pH das soluções de tingimento. Soluções de 5 g L^{-1} de sulfato de alumínio e potássio – alúmen de potássio ($\text{Al}_2\text{K}_2(\text{SO}_4)_4$) foi utilizado como mordente. O detergente não iônico Nionlab Celm foi aplicado no procedimento de lavagem após o tingimento e nos ensaios de solidez à lavagem.

3.2 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO CORANTE

Inicialmente as cascas foram desintegradas utilizando um misturador e, em seguida, foram usadas como matéria-prima para a extração do corante.

A extração foi realizada em meio aquoso baseado nos ensaios de Vankar, Shanker e Wijayapala (2009) e Grover e Patni (2011), que consiste em um método sem adição de solventes.

As soluções de corante foram preparadas em concentrações pré-determinadas no planejamento experimental, como mostra a Tabela 5. As amostras foram aquecidas com agitação no Banho Maria Nova Ética 500/3D a 90°C , durante 60 minutos em uma relação de banho 1:100, sendo em seguida filtradas. A solução filtrada foi utilizada no processo de tingimento.

3.3 PROCESSO DE MORDENTAGEM

Baseando nos resultados dos estudos de Das, Maulik e Bhattacharya (2007), Önal (1996) e Ibrahim et al. (2010), em que o método da pré-mordentagem para o tingimento com

corantes naturais proporcionou melhores resultados, neste trabalho o tecido também será pré-mordentado.

As amostras de tecido de seda e lã foram imersas numa solução aquosa de 5 g L⁻¹ do mordente, usando uma relação de banho de 1:100, durante 45 minutos, a 90 °C, em equipamento de tingimento Kimak AT1-SW. Após o tratamento, as amostras foram secas a temperatura ambiente.

O mordente alúmen de potássio foi utilizado na presente pesquisa por ser facilmente disponível, de baixo custo e comumente utilizado (BECHTOLD; MUSSAK, 2009).

3.4 PROCESSO DE TINGIMENTO

Todos os tingimentos foram realizados em máquina de tingimento Kimak AT1-SW.

A fim de determinar as condições ótimas de tingimento foi necessário estudar a influência dos parâmetros de tingimento (pH, temperatura e concentração inicial de corante) na adsorção do corante pelos tecidos. Foi adotado, portanto, o planejamento fatorial completo 2³ com três ensaios para o ponto central, totalizando onze ensaios. A variável resposta adotada foi a quantidade de corante adsorvida nos tecidos (q).

A Tabela 5 apresenta as variáveis, os níveis e os pontos centrais para o tingimento dos tecidos de seda e lã. Os valores dos níveis de cada variável foram baseados nos estudos de Chairat et al. (2005) e Mongkholrattanasit et al. (2011a).

Tabela 5 – Planejamento fatorial para o tingimento dos tecidos de seda e lã com o corante natural extraído das cascas de cebola

Variáveis numéricas	Níveis		Pontos centrais
	-1	+1	0
T (°C)	80	90	85
pH	3,0	4,0	3,5
Concentração inicial de corante (g L ⁻¹)	5	10	7,5

Fonte: Elaborado pelo autor

Para a análise dos resultados foi utilizado o *software* Design-Expert, que permitiu verificar o efeito principal e de interação entre as variáveis de tingimento, utilizando-se, para isso, gráficos lineares e de probabilidade normal, além da aplicação da técnica de análise de variância (ANOVA).

Neste planejamento fatorial, os fatores são explorados em dois níveis, em que foram codificados usando os sinais (+) e (-), para representar os níveis superiores e inferiores, respectivamente, de cada fator, ou seja, sinal (+) para o maior valor e sinal (-) para o menor valor da variável.

No tingimento de amostras de seda e lã, primeiramente, foram ajustados os valores de pH das soluções de tingimento com ácido clorídrico. Em seguida, as amostras foram tintas nas condições pré-estabelecidas no planejamento fatorial durante 60 minutos usando uma relação de banho de 1:100. Após o tingimento, as amostras foram submetidas a uma lavagem de modo a remover o corante não fixado nos tecidos durante o processo, utilizando-se 2 g L⁻¹ de detergente não iônico, a 60 °C, durante 10 minutos. As amostras foram enxaguadas em água fria e secas a temperatura ambiente. Este procedimento de lavagem após o tingimento está de acordo com os estudos de Das, Maulik e Bhattacharya (2007).

As concentrações de corante nas soluções de tingimento e nos efluentes foram determinadas por meio de espectrofotometria na região UV/vis, utilizando curvas analíticas. O comprimento de onda utilizado foi de 430 nm conforme descrito nos trabalhos de Vankar, Shanker e Wijayapala (2009).

A quantidade de corante adsorvida por grama de tecido (q) (mg g⁻¹ de tecido) foi determinada pelo balanço de massa empregando a Equação 14:

$$q = (C_0 - C_f) \frac{V}{W} \quad (14)$$

em que V é o volume da solução de corante (L), W é a massa de tecido (g), C₀ é concentração inicial da solução (mg L⁻¹) e C_f é a concentração de corante após o tingimento (mg L⁻¹) (CHAIRAT et al., 2005).

3.5 ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO E ALONGAMENTO

Os ensaios de resistência à tração e alongamento foram efetuados nos tecidos de lã tintos com o corante natural de *Allium cepa* nas temperaturas de 80 e 90 °C no sentido longitudinal do tecido, utilizando o equipamento dinamômetro Maqtest 288 semiautomático. Os ensaios obedeceram os procedimentos descritos na norma ABNT NBR 11912 Materiais têxteis – Determinação da resistência à tração e alongamento de tecidos planos (tira) (ABNT, 2001).

3.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção permite verificar o tempo necessário de tingimento para atingir o equilíbrio entre a concentração de corante na solução e no tecido. Para esses ensaios foram variados as massas de seda e lã previamente mordentadas, utilizando uma relação de banho 1:100, nas condições otimizadas de concentração de corante, temperatura e pH, obtidas por meio do procedimento descrito na seção 3.4. Os tecidos foram colocados nos tubos de inox da máquina de tingimento AT1-SW, juntamente com a solução corante a temperatura ambiente. O tempo de tingimento passou a ser contado quando o sistema atingiu a temperatura programada, tendo em vista que o equipamento utilizado realiza os tingimentos sobre pressão, não sendo possível a abertura destes tubos uma vez que haveria queda de temperatura durante o procedimento.

Os tecidos foram retirados do equipamento AT1-SW em diferentes tempos de tingimento e os efluentes foram submetidos à leitura espectrofotométrica para determinar as concentrações de corante no tempo zero e em tempos subsequentes, usando uma curva de calibração da solução padrão de cascas de cebola. A quantidade de corante adsorvida por grama de tecido (q_t) (mg g^{-1} de tecido) em qualquer tempo t foi calculada por meio do balanço de massa empregando a equação 14, em que $C_f = C_t$ (concentração no tempo t).

Para a interpretação dos dados experimentais da cinética de adsorção do tingimento foi utilizado o *software* Origin 7.0. Foi utilizado o ajuste não linear dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem por meio das equações (3) e (5), respectivamente.

3.7 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Com a isoterma de adsorção é possível identificar a quantidade de corante necessária para atingir o equilíbrio entre a concentração de corante na solução e no tecido, sendo assim, soluções de cascas de cebola em diferentes concentrações foram preparadas e o pH ajustado com ácido clorídrico na condição otimizada na seção 3.4.

Os experimentos foram realizados tingindo os tecidos de seda e lã pré-mordentados, em equipamento AT1-SW e temperatura constante até o equilíbrio, correspondendo às isotermas a 70, 80 e 90 °C. A quantidade de corante na solução foi monitorada por leitura

espectrofotométrica até que os valores de absorbância permanecessem constantes. As concentrações de corante inicial e no equilíbrio foram determinadas usando uma curva de calibração da solução padrão de corante casca de cebola. O balanço de massa (Equação 14) foi utilizado para calcular a quantidade de corante adsorvida no equilíbrio (q_e) (mg g^{-1} de tecido), em que $C_f = C_e$ (concentração no equilíbrio). As isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich foram utilizadas para interpretar os dados experimentais com o *software* Origin 7.0 por meio de ajustes não lineares (Equações 6, 8 e 10).

As propriedades termodinâmicas, variação da energia livre de Gibbs (ΔG°), da entalpia (ΔH°) e da entropia (ΔS°) também foram avaliados nas temperaturas de 70, 80 e 90 °C para os tingimentos de seda e lã por meio das Equações (11), (12) e (13).

3.8 ENSAIOS DE SOLIDEZ À LAVAGEM

Para os testes de solidez à lavagem foram efetuados tingimentos em amostras de tecidos de seda e lã pré-mordentadas com alúmen de potássio e, também, em amostras sem tratamento prévio com mordente, com o intuito de verificar, por meio do teste de solidez, a influência do mordente na fixação do corante na fibra. As amostras foram tintas nas condições ótimas de tingimento, utilizando uma relação de banho 1:100, durante 60 minutos. O teste de solidez à lavagem obedeceu aos procedimentos da norma ABNT NBR ISO 105-C06 Ciclo A1S - Solidez de cor à lavagem doméstica e comercial (ABNT, 2006c), substituindo o detergente padrão estabelecido pela norma pelo detergente não iônico Nionlab Celm. A avaliação da alteração e transferência de cor das amostras foi realizada utilizando o espectrofotômetro DataColor 550.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 TINGIMENTO DE SEDA E LÃ COM CORANTE NATURAL DE *ALLIUM CEPA*

A solução aquosa do corante natural extraído de cascas de cebola apresentou pH $\sim 4,1$ que, após ser ajustada com ácido clorídrico, foi usada nas diferentes condições de tingimento, conforme apresentado no planejamento de experimentos (Tabela 5).

As amostras de seda e lã tintas com *Allium cepa*, utilizando o alúmen de potássio, apresentaram diferentes colorações, próximas de marrom-amarelada, que representam os ensaios do planejamento de experimentos. Para a seda essa coloração foi mais intensa na amostra tinta com 10 g L^{-1} de concentração inicial de corante, a pH 3,0 e 90°C , enquanto que para a lã a coloração foi mais intensa na amostra tinta com 10 g L^{-1} , pH 3,0 e 80°C . Esses resultados provavelmente indicam que nestas condições de tingimento houve maior quantidade de corante adsorvida pelos tecidos.

Para confirmar a condição ideal de tingimento da seda e lã realizou-se o cálculo da quantidade de corante adsorvida nos tecidos, conforme a seção 3.4.

O planejamento fatorial completo 2^3 possibilitou a verificação da influência de cada parâmetro na variável resposta (q) no processo de tingimento da seda e lã com o corante natural de *Allium cepa*. Na Tabela 6 observa-se que os valores mais elevados de resposta encontram-se nos ensaios 2 e 4, para os tecidos de lã e seda, respectivamente. A concentração inicial de 10 g L^{-1} , pH 3 e 80°C , mostram uma maior adsorção com valor de 425 mg de corante g^{-1} de lã, enquanto que 10 g L^{-1} , pH 3 e 90°C , apresentam um valor mais elevado de adsorção, sendo de 81 mg de corante g^{-1} de seda. Estes resultados estão em total acordo com os estudos de Arora et al. (2012) e Das, Maulik e Bhattacharya (2007), para o tingimento de lã e seda, respectivamente.

Tabela 6 – Resultado do planejamento fatorial 2³, utilizado na avaliação da influência das variáveis sobre a resposta (q) para o tingimento de seda e lã com *Allium cepa*

Ensaio	Concentração (mg.L ⁻¹)	Temperatura (°C)	pH	q (mg g ⁻¹ seda)	q (mg g ⁻¹ lã)
1	-1	-1	-1	32	216
2	+1	-1	-1	67	425
3	-1	+1	-1	54	113
4	+1	+1	-1	81	377
5	-1	-1	+1	21	110
6	+1	-1	+1	56	326
7	-1	+1	+1	32	82
8	+1	+1	+1	64	280
9	0	0	0	47	249
10	0	0	0	52	255
11	0	0	0	51	244

Fonte: *Software Design-Expert*.

A Tabela 6 também mostra que a quantidade de corante adsorvida foi mais elevada nos tecidos de lã do que a seda, possivelmente devido à maior quantidade de grupos funcionais presentes na estrutura da lã (BROADBENT, 2001).

O efeito principal das variáveis em relação à resposta (q), bem como o percentual de contribuição de cada variável obtido pelo *software Design-Expert* é apresentado na Tabela 7. De fato, verificou-se que a concentração inicial de corante tem a maior contribuição (69,40% e 81,38%) no aumento da variável resposta (q), seguida pelo pH (15,45 % e 11,53 %) e pela temperatura (12,65% e 5,25%) para o tingimento de seda e lã, respectivamente. Além disso, nota-se também que o efeito da temperatura e do pH na variável resposta é negativo para o tingimento da lã. Para o tingimento da seda apenas o efeito do pH é negativo. Isso quer dizer que o aumento destas variáveis diminui o valor da variável resposta (q) e está de acordo com os dados experimentais.

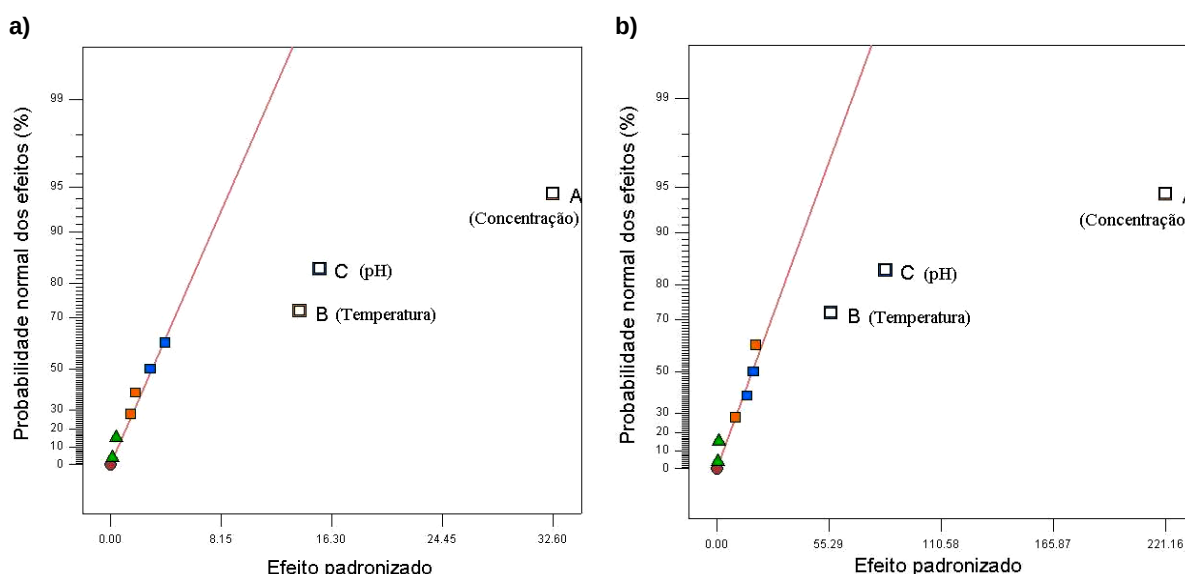
Tabela 7 – Efeito principal e de interação entre as variáveis e o percentual de contribuição dos efeitos sobre a variável resposta para o tingimento de seda e lã com corante natural de *Allium cepa*

Variável	Efeito		Contribuição (%)	
	Seda	Lã	Seda	Lã
A – Concentração inicial corante (mg L ⁻¹)	32,60	221,16	69,40	81,38
B – Temperatura (°C)	13,92	-56,17	12,65	5,25
C – pH	-15,39	-83,24	15,45	11,53
Interação AB	-2,93	9,08	0,56	0,14
Interação AC	1,47	-15,02	0,14	0,38
Interação BC	-4,03	19,09	1,06	0,61
Interação ABC	1,83	-17,98	0,22	0,54
Curvatura	-3,37	160,26	0,06	0,12
Erro Puro	-	-	0,46	0,06

Fonte: *Software Design-Expert*.

A fim de verificar os efeitos significativos para a variável resposta (q), efetuou-se a análise do gráfico de probabilidade normal dos efeitos realizado no *software* Design-Expert, conforme ilustrado na Figura 12. Neste mesmo gráfico, fez-se a seleção dos efeitos para a análise de variância (ANOVA). Valores que se distanciam da reta que representa o erro têm efeitos mais significativos, e valores muito próximos ou sobrepostos pela reta são considerados não significativos. Assim, tanto para o tingimento de seda quanto da lã, apenas os efeitos principais (A, B e C) foram significativos e as interações foram desconsideradas.

Figura 12 – Probabilidade normal dos efeitos (a) Seda. (b) Lã



Fonte: Software Design-Expert.

Os resultados da análise de variância são apresentados nas Tabelas 8 e 9 para o tingimento da seda e lã, respectivamente, em que é possível verificar que o modelo proposto é significativo, ou seja, o teste F aponta que é possível rejeitar a hipótese H_0 (hipótese nula), que afirma que os parâmetros do modelo são parte do erro da população, considerando um nível de significância de 0,05, ou seja, 95% de confiabilidade.

Tabela 8 – ANOVA para os resultados do tingimento de seda com corante natural de *Allium cepa*

	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Valor F	Valor-p (nível de significância)
Modelo	2986,75	3	995,58	80,06	< 0,0001
A-Concentração	2125,80	1	2125,80	170,96	< 0,0001
B-Temperatura	387,53	1	387,53	31,17	0,0014
C-pH	473,41	1	473,41	38,07	0,0008
Curvatura	1,83	1	1,83	0,15	0,7145
Falta de ajuste	60,65	4	15,16	2,17	0,3391
Erro puro	13,96	2	6,98		
Total	3063,19	10			

Fonte: Software Design-Expert.

Tabela 9 – ANOVA para os resultados do tingimento da lã com corante natural de *Allium cepa*

	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Valor F	Valor-p (nível de significância)
Modelo	1,18.10 ⁵	3	39330,75	114,49	< 0,0001
A-Concentração	97825,11	1	97825,11	284,76	< 0,0001
B-Temperatura	6310,37	1	6310,37	18,37	0,0052
C-pH	13856,77	1	13856,77	40,34	0,0007
Curvatura	149,53	1	149,53	0,44	0,5339
Falta de ajuste	1991,90	4	497,98	14,37	0,0661
Erro puro	69,29	2	34,64		
Total	1,20.10 ⁵	10			

Fonte: *Software Design-Expert*.

Os resultados também indicaram que os fatores concentração, temperatura e pH produzem efeitos significativos, uma vez que todos os fatores apresentaram valor-p < 0,05.

Para a seda, a Equação 15 mostra os termos em fatores atuais.

$$q_e = -62,64 + 6,52C + 1,39T - 15,39pH \quad (15)$$

em que C é a concentração inicial do corante (mg L⁻¹) e T, a temperatura (°C).

No caso da lã, a Equação 16 representa os termos em fatores atuais, como:

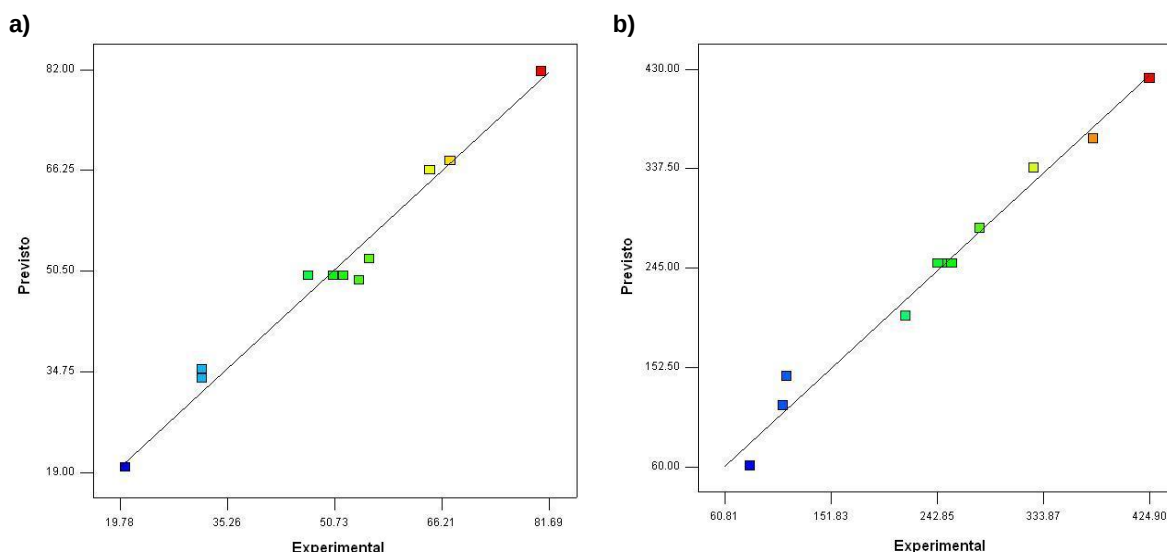
$$q_e = 678,13 + 44,23C - 5,62T - 83,24pH \quad (16)$$

Os resultados do teste F para a curvatura indicam que é possível rejeitar a hipótese de existência de curvatura, ou seja, a curvatura apresentada pelo modelo não é significativa e o modelo de 1º grau é adequado.

O mesmo ocorreu para os resultados de falta de ajuste, que não foi significativa, indicando que houve um ajuste adequado do modelo estatístico.

Para verificar a qualidade do ajuste estatístico, a Figura 13 apresenta os gráficos de resultados dos valores previstos versus valores experimentais para o tingimento de seda e lã.

Figura 13 – Valores previstos versus valores experimentais para o tingimento dos tecidos (a) Seda. (b) Lã



Fonte: Software Design-Expert.

Ao analisar os gráficos acima pode-se notar que os valores estão próximos da reta e os desvios se encontram distribuídos na mesma regularidade, ou seja, valores negativos e positivos estão ordenados homogeneamente, indicando que o ajuste estatístico foi adequado.

4.2 EFEITO DAS CONDIÇÕES DE TINGIMENTO

Na análise da influência da concentração inicial do corante de *Allium cepa* verificou-se que a capacidade de adsorção foi dependente da concentração, uma vez que a 10 g L^{-1} houve maior quantidade de corante adsorvida nos tecidos de seda e lã. Isto pode ser resultado de um aumento na força motriz do gradiente de concentração com o aumento da concentração inicial de corante, indicando que esta desempenha um papel importante na capacidade de adsorção do corante nos tecidos (CHAIRAT et al., 2005; SEPTUM et al., 2009).

Os resultados dos ensaios sobre a influência do pH na adsorção de *Allium cepa* em fibras de seda e lã mostram que o esgotamento do corante diminui com o aumento do pH do banho de tingimento em ambos os casos, indicando que os melhores resultados são obtidos em condições ácidas (ÖNAL, 1996). Nestas condições, segundo os estudos de Das, Maulik, Bhattacharya (2007) e Needles (1986), os grupos amino ($-\text{NH}_2$) das fibras proteicas são protonados, sendo capazes de atrair corantes aniônicos. A protonação das fibras comumente resulta em um aumento na absorção de corante, sendo maior para a solução de corante a pH 3,0 (DAS; MAULIK; BHATTACHARYA, 2007).

A adsorção do corante de *Allium cepa* também foi investigada a diferentes temperaturas. No caso da seda, verificou-se que um aumento na temperatura foi favorável para a adsorção do corante. Este resultado pode refletir um aumento na mobilidade dos íons grandes de corante com a temperatura e, assim, um aumento do número de moléculas que interagem com os locais ativos no tecido de seda (CHAIRAT et al., 2005).

Para o tingimento de lã, o aumento da temperatura diminuiu a quantidade de corante adsorvido. Possivelmente, esse resultado está relacionado com a ruptura das ligações na estrutura de lã, devido à fragilidade destas ligações em temperaturas elevadas (acima de 90-100 °C), o que torna as fibras mais fracas, menos resistentes e amareladas (GALAFASSI, 2012). Para comprovar este fato, foram efetuados ensaios da resistência à tração e alongamento dos tecidos de lã tintos com o corante natural de *Allium cepa* nas temperaturas de 80 e 90 °C. Os resultados em valores numéricos estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Ensaio da resistência à tração e alongamento dos tecidos de lã tintos em diferentes temperaturas

Temperatura		Ensaio					
(°C)		1	2	3	4	5	Média
80	Resistência máx. (kgf)	22,00	21,30	22,30	22,10	20,60	21,66
	Alongamento (%)	46,35	46,35	44,71	47,55	43,15	45,00
90	Resistência máx. (kgf)	19,80	20,40	20,60	19,80	20,40	20,20
	Alongamento (%)	45,68	42,19	42,81	42,81	43,15	43,33

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os dados mostraram que na temperatura de 80 °C o tecido alcançou uma resistência média de 21,66 kgf com alongamento médio de 45,00%, enquanto que em temperatura de 90 °C foi atingido uma resistência média de 20,20 kgf e um alongamento médio de 43,33%. Desta forma, é possível verificar que com o aumento da temperatura houve uma perda de 6,74% da resistência do tecido, que está relacionado com a ruptura de ligações da estrutura do tecido, concordando com Galafassi (2012).

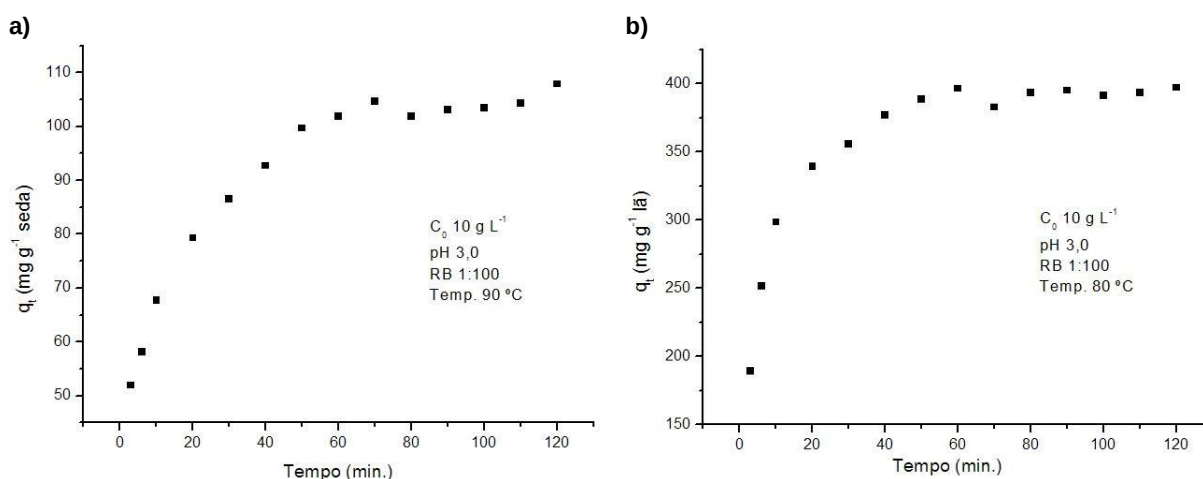
De fato, como já mostrado, a temperatura contribui em torno de 5% para o tingimento da lã, conforme apresentado na Tabela 7. O aumento de temperatura de 80 para 90 °C não exerce grande influência no aumento da adsorção do corante nos tecidos de lã, sendo, portanto, viável o tingimento a 80 °C, o que além de evitar qualquer degradação da fibra de lã, há um menor consumo de energia.

Sendo assim, a fim de minimizar qualquer degradação da superfície da lã os tingimentos devem ser realizados a temperatura de 80 °C (BROADBENT, 2001).

4.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O tempo de equilíbrio foi encontrado em 60 minutos para o tingimento de ambas as fibras, como mostra a Figura 14. A adsorção foi muito rápida nas fases iniciais do tempo de contato e diminuiu gradualmente com o tempo até que se manteve constante. O mesmo tempo de equilíbrio e comportamento foi observado no trabalho de Silva (2013), no tingimento de seda e lã com o corante natural eucalipto. Nos estudos de Septhum et al. (2009) e Samanta e Konar (2011), também foi visualizada a mesma conduta.

Figura 14 – Efeito do tempo de contato na cinética de adsorção de corante de *Allium cepa* (a) Seda. (b) Lã



Fonte: Software Origin.

A fim de verificar o mecanismo de controle do processo de adsorção, as equações de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram usadas para descrever a cinética de adsorção. A Tabela 11 apresenta os valores dos parâmetros dos modelos ajustados não linearmente.

Tabela 11 – Comparação dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem

Tecido	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	Pseudo-primeira ordem		
		k_1 (min ⁻¹)	$q_{e,cal}$ (mg g ⁻¹ tecido)	R^2
Seda	107,88	$0,13734 \pm 0,02084$	$99,76 \pm 2,64$	0,926
Lã	397,08	$0,17649 \pm 0,01493$	$383,74 \pm 5,36$	0,977
Tecido	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	Pseudo-segunda ordem		
		k_2 (g tecido mg ⁻¹ corante min ⁻¹)	$q_{e,cal}$ (mg g ⁻¹ tecido)	R^2
Seda	107,88	$0,00186 \pm 0,00026$	$108,01 \pm 2,10$	0,976
Lã	397,08	$0,00066 \pm 0,00003$	$409,06 \pm 2,25$	0,998

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode ser observado que nos tecidos de seda e lã a quantidade de corante calculada foi semelhante ao valor experimental tanto para o modelo de pseudo-primeira ordem como no modelo de pseudo-segunda ordem, porém, o maior coeficiente de correlação (R^2) ocorre no modelo de pseudo-segunda ordem também em ambas as fibras.

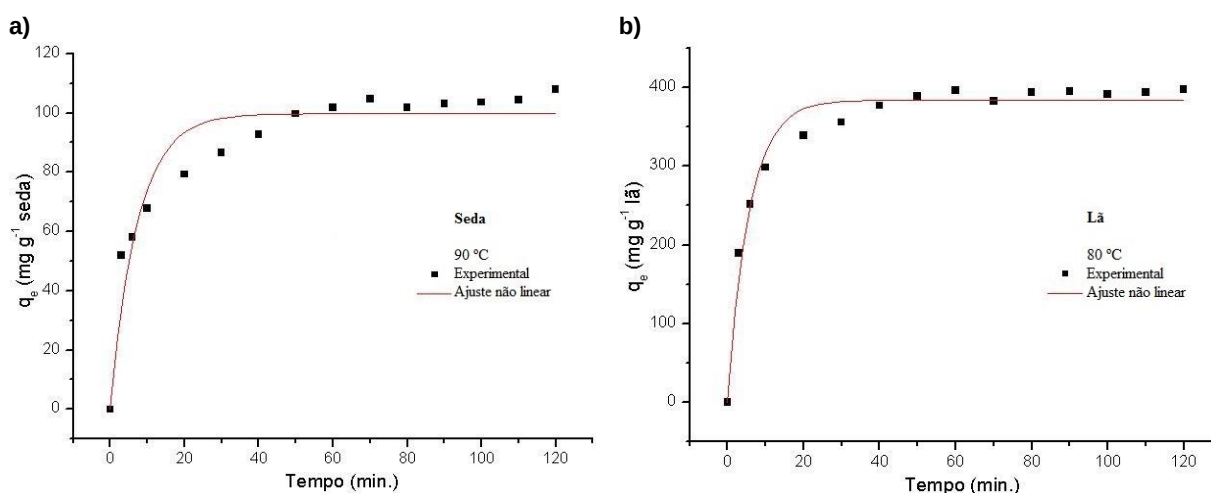
De fato, o $q_{e,exp}$, o $q_{e,cal}$, o R^2 e os desvios são melhores ajustados pelo modelo de pseudo-segunda ordem, portanto, é possível dizer que este modelo descreve bem a adsorção do corante de *Allium cepa* nas fibras em análise.

Analizando a constante de velocidade (k_2), verifica-se que a lã possui a maior velocidade de adsorção em relação à seda. Tal resultado pode estar relacionado com a maior quantidade de grupos funcionais que a lã possui, indicando mais uma vez, que o modelo de pseudo-segunda ordem representa com sucesso os dados experimentais.

A menor massa e a mesma quantidade de corantes enfatiza a importância dos grupos funcionais no processo do corante, como verificado em Silva (2013) em que k_2 , também é menor no tecido de lã em relação à seda, indicando mais uma vez, uma maior velocidade de adsorção dos corantes para o tecido de lã.

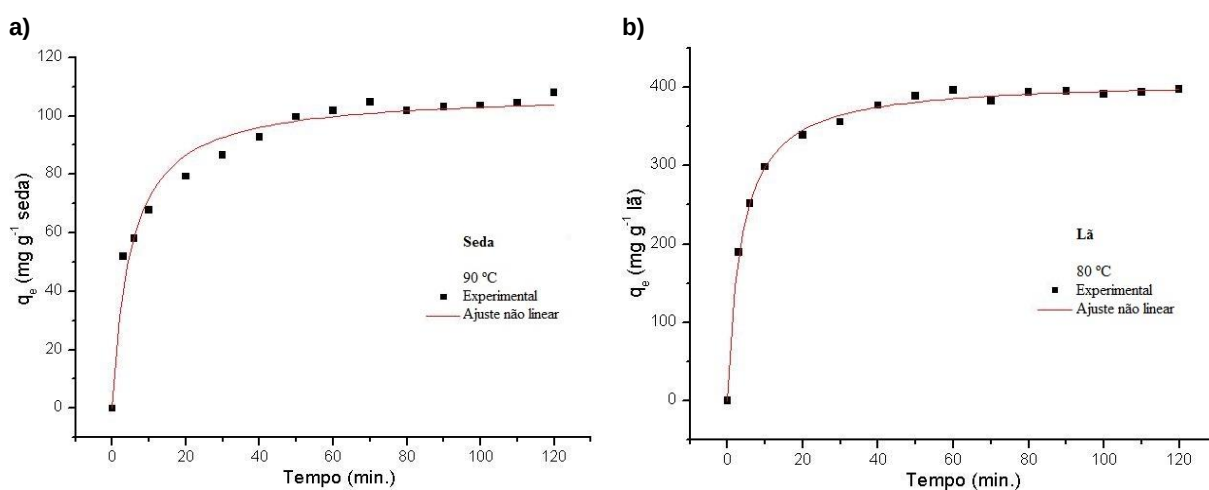
Os ajustes não lineares dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para os tingimentos de seda e lã são apresentados nas Figuras 15 e 16.

Figura 15 – Cinética de adsorção não linear do modelo de pseudo-primeira ordem (a) Seda. (b) Lã



Fonte: Software Origin.

Figura 16 – Cinética de adsorção não linear do modelo de pseudo-segunda ordem (a) Seda. (b) Lã



Fonte: Software Origin.

As Figuras 15 e 16, bem como a Tabela 11, sugerem que o mecanismo de adsorção de pseudo-segunda ordem é predominante e a taxa global de adsorção do corante de *Allium cepa* em seda e lã é mais provável de ser controlada pelo processo de adsorção química (CHAIRAT et al., 2005). De fato, o melhor ajuste pelo modelo de pseudo-segunda ordem já era esperado devido à atração química anteriormente discutida e, também, relatada por Das, Maulik e Bhattacharya (2007).

4.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Os dados experimentais das isotermas de adsorção dos tingimentos de seda e lã foram obtidos em 70, 80 e 90 °C.

Os parâmetros de regressão para os modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para os tingimentos das fibras são mostrados nas Tabelas 12 e 13, respectivamente.

Tabela 12 – Parâmetros dos modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para seda

Isoterma	Parâmetros	70 °C	80 °C	90 °C
	$q_{\max \text{ exp.}}$ (mg g ⁻¹ seda)	119	131	143
Langmuir	$q_{\max}$ (mg g ⁻¹ seda)	195,22 ± 16,75	203,30 ± 13,92	222,17 ± 21,63
	b	0,00008 ± 0,00001	0,0001 ± 0,00001	0,0001 ± 0,00002
	R ²	0,986354	0,98908	0,97684
	k_F	0,32 ± 0,19	0,47 ± 0,27	0,56 ± 0,39
Freundlich	n	1,66 ± 0,18	1,75 ± 0,19	1,77 ± 0,23
	R ²	0,96176	0,96199	0,94227
	$q_{\max.}$ (mg g ⁻¹ seda)	141,16 ± 9,08	152,88 ± 7,11	155,40 ± 6,08
Langmuir-Freundlich	k_{LF}	0,00015 ± 0,00002	0,00017 ± 0,00001	0,0002 ± 0,00001
Freundlich	n	1,53 ± 0,18	1,51 ± 0,13	1,93 ± 0,21
	R ²	0,99411	0,9964	0,99417

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 13 – Parâmetros dos modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para lã

Isoterma	Parâmetros	70 °C	80 °C	90 °C
	$q_{\max \text{ exp.}}$ (mg g ⁻¹ lã)	624	699	635
Langmuir	$q_{\max}$ (mg g ⁻¹ lã)	868,22 ± 42,81	985,69 ± 61,97	891,37 ± 67,32
	b	0,00009 ± 0,00001	0,00009 ± 0,00001	0,00009 ± 0,00002
	R ²	0,99280	0,98873	0,98295
Freundlich	k _F	3,36 ± 1,76	3,82 ± 2,15	3,32 ± 2,25
	n	1,96 ± 0,21	1,96 ± 0,22	1,95 ± 0,26
	R ²	0,96913	0,96457	0,94903
Langmuir-Freundlich	$q_{\max.}$ (mg g ⁻¹ lã)	729,76 ± 40,98	813,27 ± 56,10	688,13 ± 28,94
	k _{LF}	0,00012 ± 0,00001	0,00013 ± 0,00002	0,00014 ± 0,00001
	n	1,33 ± 0,14	1,39 ± 0,19	1,72 ± 0,20
	R ²	0,99553	0,99233	0,99384

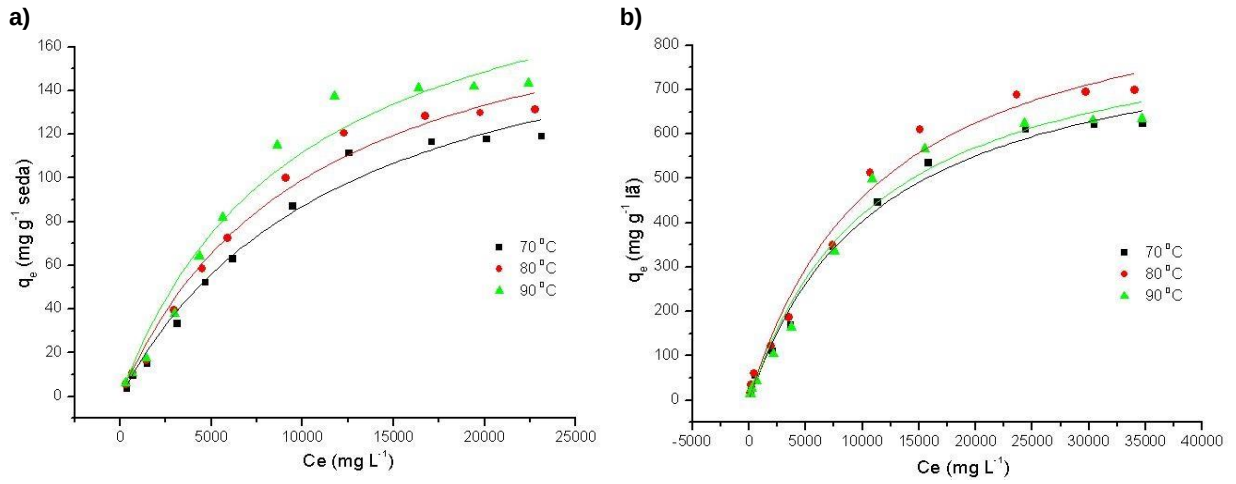
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os modelos simples de Langmuir e Freundlich não forneceram bons ajustes de acordo com o baixo valor do coeficiente de correlação. Por outro lado, os dados de equilíbrio foram melhores ajustados pelo modelo de Langmuir-Freundlich.

Nas isotermas de tingimentos da seda e lã o modelo de Langmuir-Freundlich prevê a máxima quantidade de corante ($q_{\max}$) próximo dos dados experimentais ($q_{\max \text{ exp.}}$) em 70, 80 e 90 °C. Os parâmetros de heterogeneidade, n, assumem valores próximos a um. Valores próximos da unidade indicam uma aproximação da isoterma de Langmuir, com a formação de uma monocamada, seguindo-se a formação de multicamadas, a qual pode ser expressa por valores mais elevados do que um. O valor de n é maior para a isoterma da seda, indicando que nesta fibra ocorre maior formação de camadas múltiplas do que a lã, ou seja, a adsorção é mais forte sobre a fibra de lã.

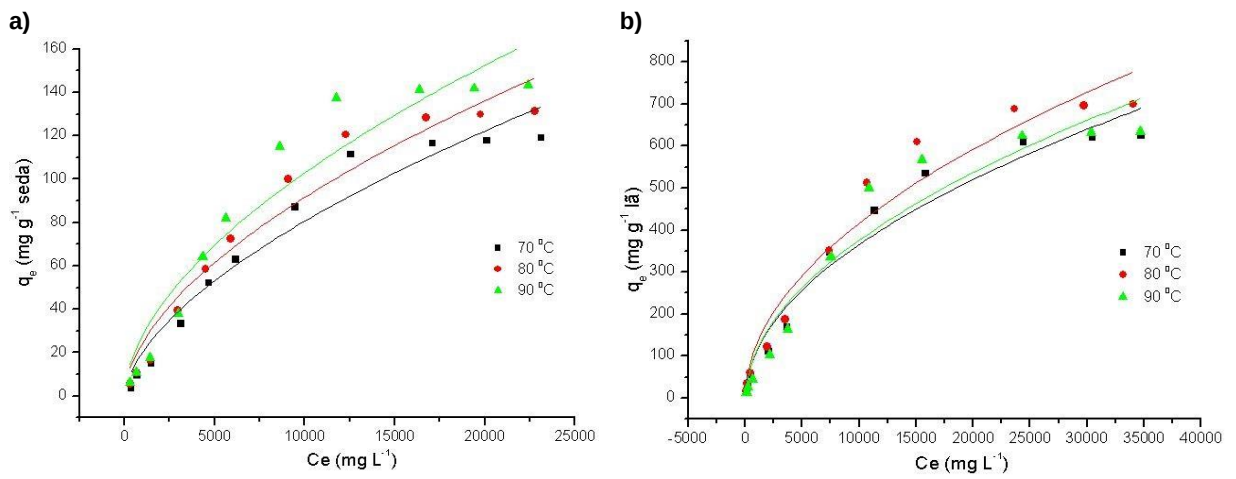
Os ajustes não lineares dos modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich são apresentados nas Figuras 17, 18 e 19.

Figura 17 – Isotermas de adsorção não linear do modelo de Langmuir (a) Seda. (b) Lã



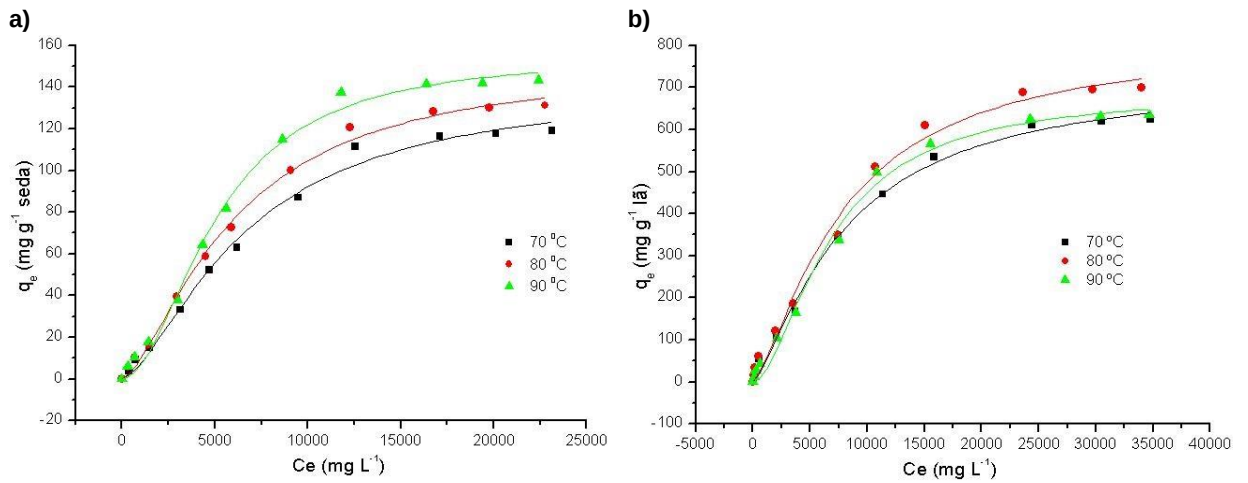
Fonte: Software Origin.

Figura 18 – Isotermas de adsorção não linear do modelo de Freundlich (a) Seda. (b) Lã



Fonte: Software Origin.

Figura 19 – Isotermas de adsorção não linear do modelo de Langmuir-Freundlich (a) Seda. (b) Lã



Fonte: Software Origin.

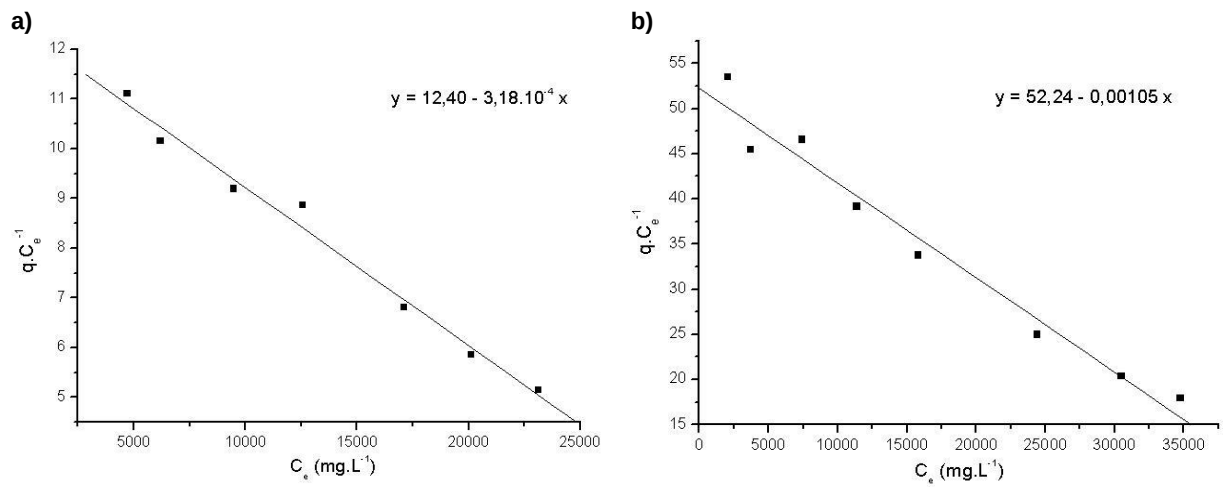
As características das isotermas se assemelham com os estudos de Silva (2013) em que são classificadas como tipo S2 de acordo com Giles et al. (1960). No início das isotermas há um período de indução, o que significa que as moléculas de corante têm praticamente a mesma afinidade com as demais moléculas de corante e com os sítios iniciais dos tecidos. Esta é possivelmente a primeira evidência de um processo de adsorção em multicamadas após a formação de monocamada devido às fortes forças eletrostáticas, envolvendo os tecidos, o mordente e as moléculas de corante. A principal elevação, ou seja, o pronunciado platô é atribuído ao desenvolvimento da monocamada como uma nova superfície, em que a quimissorção também pode ocorrer. Então, esse platô representa a saturação desta nova superfície. Este comportamento foi observado tanto para a seda quanto para a lã, ficando clara a contribuição da monocamada.

O modelo de Langmuir pode representar com sucesso os dados de equilíbrio em que o processo de quimissorção é predominante, formando uma monocamada de corante nos tecidos de seda e lã. Possivelmente, a monocamada ocorre com a interação entre os grupos hidroxila do corante e os grupos amina das fibras proteicas (VINOD et al., 2011). Por outro lado, o modelo de Freundlich está relacionado com um processo de adsorção de multicamadas. Portanto, o modelo de Langmuir-Freundlich, que enfatiza a importância de ambos os fenômenos, vem naturalmente como o modelo que pode representar os dados de equilíbrio da adsorção do corante de cascas de cebola nos tecidos de seda e lã.

4.4.1 Propriedades termodinâmicas

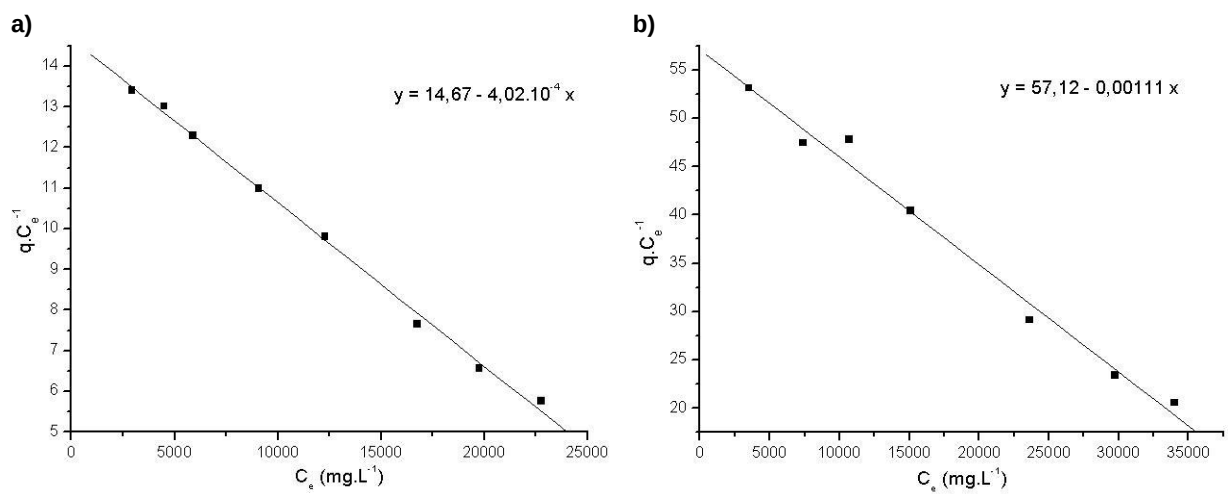
Para o estudo do mecanismo que envolve a avaliação termodinâmica utilizou-se o procedimento descrito na seção 2.5.2.4. As Figuras 20, 21 e 22 apresentam os gráficos para as temperaturas de 70, 80 e 90 °C, respectivamente. Pelos coeficientes angulares obtiveram-se os valores de K_c em seda e lã que estão indicados nas Tabelas 14 e 15, respectivamente.

Figura 20 – Determinação da constante de equilíbrio termodinâmica (K_c) na temperatura de 70 °C (a) Seda. (b) Lã



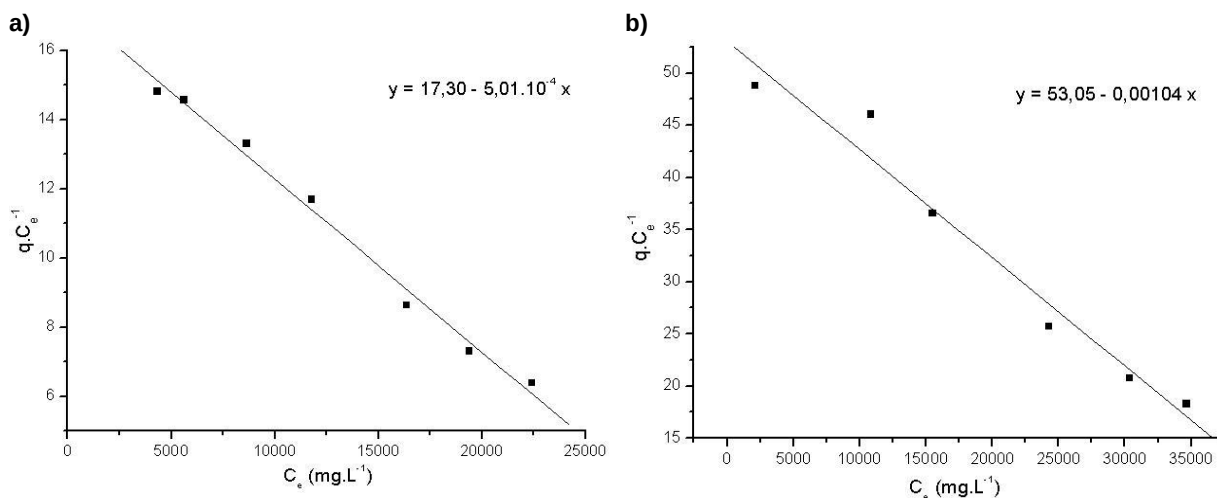
Fonte: Software Origin.

Figura 21 – Determinação da constante de equilíbrio termodinâmica (K_c) na temperatura de 80 °C (a) Seda. (b) Lã



Fonte: Software Origin.

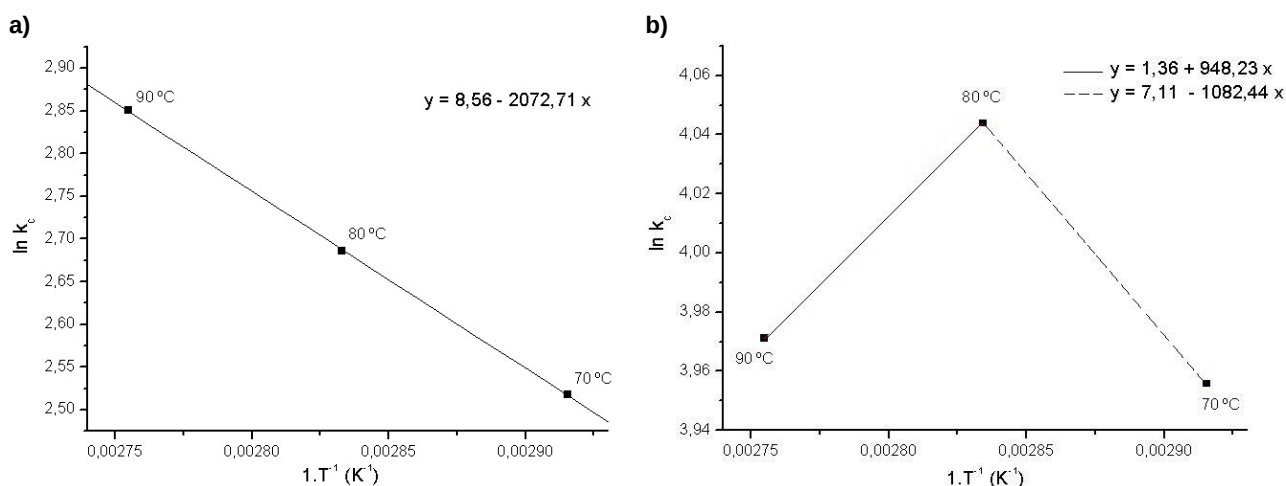
Figura 22 – Determinação da constante de equilíbrio termodinâmica (K_c) na temperatura de 90 °C (a) Seda. (b) Lã



Fonte: Software Origin.

A partir da equação de Van't Hoff (Eq. 13), em que é feito um ajuste linear de $\ln(K_c)$ versus $1/T$, observa-se que para o tingimento da seda obteve-se um gráfico linear com alto coeficiente de correlação ($R^2 = 0,99994$) (Figura 23a), enquanto que no tingimento da lã o gráfico não apresentou um comportamento linear, a função é parabólica, que aqui foi aproximada por duas retas lineares (Figura 23b). Esse comportamento pode significar uma mudança de mecanismo relacionada à degradação da fibra a 90 °C.

Figura 23 – Estudo termodinâmico (a) Seda. (b) Lã



Fonte: Software Origin.

Os resultados das propriedades termodinâmicas para a adsorção do corante de *Allium cepa* em seda e lã são apresentados nas Tabelas 14 e 15, respectivamente. É possível observar

que o maior valor de K_c é obtido para $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ para o tingimento dos tecidos de seda e lã, respectivamente, indicando que nestas temperaturas, dentre a faixa investigada, foram obtidos os melhores resultados de adsorção, o que concorda com os dados das isotermas e do planejamento fatorial.

Tabela 14 – Propriedades termodinâmicas para a adsorção do corante de *Allium cepa* em seda.

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	K_c	ΔG° (J mol^{-1})	ΔH° (J mol^{-1})	ΔS° ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
70	12,40	-7179,72	17233	71,17
80	14,67	-7882,41		
90	17,30	-8603,38		

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 15 – Propriedades termodinâmicas para a adsorção do corante de *Allium cepa* em lã.

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	K_c	ΔG° (J mol^{-1})	ΔH° (J mol^{-1})	ΔS° ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
70	52,24	-11280,90	8999	59,11
80	57,12	-11871,89		
			-7884	11,31
90	53,05	-11985,12		

Fonte: Elaborado pelo autor.

As propriedades termodinâmicas ΔH° e ΔS° foram calculados para o tingimento da seda por meio dos coeficientes linear e angular obtidos pelo ajuste linear (Figura 23a). Os resultados são positivos para ambos os parâmetros, indicando adsorção endotérmica e com elevada variação de entropia. Resultados de entalpia positiva para o tingimento da seda com corantes naturais também são encontrados nos trabalhos de Vinod e Puttaswamy (2010) e Vinod et al. (2011).

Segundo Youssef, El-Nabarawy e Samra (2004), quando o processo de adsorção é endotérmico a quantidade de corante adsorvida no equilíbrio tende a aumentar de acordo com o aumento da temperatura, concordando com os resultados obtidos utilizando o planejamento fatorial descrito na seção 4.1. O valor positivo de ΔS° sugere um aumento da aleatoriedade na interface sólido-solução, originada de algumas mudanças estruturais em ambos, adsorvente e

adsorvato. Esses elevados valores de ΔS° são típicos de processos endotérmicos (HILL, 1977).

No tingimento da lã as propriedades termodinâmicas entalpia e entropia foram obtidos a partir da divisão do processo em duas regiões distintas, ou seja, de 70-80 °C e de 80-90 °C (Figura 23b). Neste caso, como para cada região foram consideradas apenas duas temperaturas, os valores das propriedades termodinâmicas devem ser vistos como estimativas. Na região entre 70 e 80 °C as propriedades ΔH° e ΔS° tiveram o mesmo comportamento que para o tingimento da seda, caracterizando um processo endotérmico com elevada variação de entropia. Dados semelhantes foram encontrados por Das, Maulik e Bhattacharya (2008), para o tingimento da lã com o corante natural *Rheum emodi*.

Em temperaturas na região de 80-90 °C verificou-se um comportamento inverso em relação à entalpia, uma vez que neste caso, o valor de ΔH° é negativo, mostrando que nesta região o processo de tingimento é exotérmico, ou seja, menos corante será adsorvido no equilíbrio com o aumento da temperatura. Esses resultados são semelhantes aos obtidos por Arora et al. (2012), para tingimento da lã com corante extraído da planta *Arnebia nobilis*, no qual verificaram que o aumento da temperatura de 70 para 80 °C favoreceu a adsorção do corante. Contudo, aumentando a temperatura de 80 para 90 °C houve redução na quantidade de corante adsorvido. Neste estudo os autores investigaram a entalpia de adsorção apenas nas temperaturas de 70 e 90 °C e, conseqüentemente, concluíram que o processo é exotérmico. Se os autores tivessem analisado a entalpia de adsorção considerando a temperatura de 80 °C, possivelmente na região entre 70 e 80 °C o mecanismo de adsorção seria caracterizado como um processo endotérmico.

A entalpia de adsorção é considerada como uma medida de força de ligação do corante com a fibra. Quanto maior o valor de energia de ligações formadas entre a fibra e o corante, mais estável será a coloração (ARORA et al., 2012) e, conseqüentemente, melhor solidez.

A variação da energia livre de Gibbs para a adsorção do corante de *Allium cepa* nos tecidos de seda e lã são todos negativos, indicando que o processo é espontâneo. Além disso, os valores próximos, principalmente na lã, confirmam a pequena influência da temperatura. Nota-se, ainda, que o aumento da temperatura fez diminuir ΔG° , mostrando que o processo é mais favorável e isso possivelmente está relacionado com a contribuição da quimissorção no processo de retenção do corante na fibra. Um comportamento semelhante da energia livre de Gibbs é observado nos trabalhos de Kongkachuichay, Shitangkoon e Hirunkitmonkon (2010)

para o tingimento da seda com o corante índigo natural, indicando também neste caso a favorabilidade do processo de adsorção.

Diante do exposto acima, pode-se concluir que a influência da temperatura deve ser estudada para cada caso em particular. Não há uma regra que possa explicar, sem exceções, o mecanismo de retenção de corantes, uma vez que diversos fatores, tais como o pH, a solubilidade e tamanho do corante, bem como as próprias características texturais e químicas da superfície do adsorvente, são influenciadas pela temperatura.

No caso específico do tingimento da lã, possivelmente a mudança do caráter de adsorção de endotérmico, entre 70 e 80 °C, para exotérmico, de 80 para 90 °C, deve-se ao rompimento de ligações presentes na estrutura da lã em temperaturas elevadas, fato este comprovado por meio do ensaio da resistência à tração e alongamento conforme descrito na seção 4.2. Isto justifica o que pode ter levado à diminuição da quantidade de corante adsorvida pela fibra da lã em temperaturas acima de 80 °C, situação que não acontece no tingimento da seda.

4.5 SOLIDEZ À LAVAGEM

Os índices de solidez à lavagem dos tecidos de seda e lã tintos com o corante natural de *Allium cepa* nas condições de tingimento otimizadas com e sem o mordente alúmen de potássio estão dentro dos parâmetros esperados para fins comerciais, compreendendo o intervalo de 3-4 a 4 (ligeira alteração) para a seda e 4 a 4-5 (mudança muito pequena) para a lã, conforme indicado na Tabela 16. Verifica-se ainda que o uso do mordente não influenciou significativamente nos resultados de alteração de cor, aumentando em apenas meio ponto o índice, indicando que a quimissorção ocorre entre a fibra e o corante. Para os índices de transferência de cor não houve alteração com a utilização do mordente. Estes resultados podem ser comparados com os obtidos por Mongkhlorattanasit et al. (2011b), que também verificaram em seus trabalhos que o mordente alúmen de potássio influencia pouco na fixação do corante eucalipto nas fibras proteicas, obtendo notas de solidez à alteração e transferência de cor de 4 sem a utilização de mordente e 4-5 empregando o alúmen de potássio para tecidos de seda e lã.

Tabela 16 – Solidez da cor à lavagem dos tecidos de seda e lã

Amostra	Tratamento	Solidez à lavagem		
		Alteração de cor	Transferência no algodão	Transferência na lã
Seda	Sem mordente	3-4	4	4
	$\text{Al}_2\text{K}_2(\text{SO}_4)_4$	4	4	4
Lã	Sem mordente	4	4-5	4-5
	$\text{Al}_2\text{K}_2(\text{SO}_4)_4$	4-5	4-5	4-5

Fonte: Elaborado pelo autor.

A pequena alteração nos índices de solidez à lavagem dos tecidos de seda e lã com a adição do mordente, podem ser atribuídas ao fato de que os grupos hidróxi e oxo presentes na estrutura da quercetina tem a capacidade de formar complexos com o mordente alumínio de potássio (VANKAR; SHANKER; WIJAYAPALA, 2009). Os índices de maior solidez à lavagem no tecidos de lã em relação a seda, confirma mais uma vez que a adsorção é mais forte para esta fibra.

5 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos no presente estudo, pode-se concluir que tecidos de seda e lã são facilmente tingidos com o corante natural de *Allium cepa* proporcionando uma cor marrom-amarelada, além de se estar utilizando um rejeito da culinária.

Por meio da análise de variância (ANOVA) verificou-se que o modelo matemático que inclui os fatores: concentração, temperatura e pH é útil para explicar os resultados observados da variável resposta (q), quantidade de corante adsorvida no equilíbrio.

O melhor resultado do tingimento da seda foi alcançado utilizando uma temperatura de 90 °C, pH 3,0 e 10 g L⁻¹ de concentração inicial de corante. Já o tingimento da lã foi alcançado utilizando uma temperatura de 80 °C, pH 3,0 e 10 g L⁻¹ de concentração inicial de corante. Além disso, é possível verificar que a quantidade de corante adsorvida nos tecidos de lã foi mais elevada do que na seda, possivelmente, devido à maior quantidade de grupos funcionais presentes na estrutura da lã.

Inicialmente, a taxa de adsorção do corante extraído das cascas de cebola na seda e na lã foi alta e, gradualmente, se aproximou de um platô. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem pode representar os dados cinéticos experimentais para o tingimento da seda e lã com o corante natural de *Allium cepa*, indicando que o tingimento destas fibras é controlado pelo processo de quimissorção.

Nas isotermas de adsorção de tingimento, o modelo de Langmuir-Freundlich pode ser utilizado para representar os dados de equilíbrio das fibras de seda e lã. As propriedades termodinâmicas ΔG° e ΔS° mostraram que, para o tingimento de ambas as fibras, o processo é espontâneo e com variação de entropia, indicando que a temperatura favorece o processo de adsorção. No tingimento da seda os valores de ΔH° apontam um processo endotérmico, enquanto que no tingimento da lã, o processo é endotérmico no intervalo de temperatura de 70 a 80 °C, passando a ser exotérmico entre 80 e 90 °C. Os ensaios da resistência à tração e alongamento desses tecidos de lã indicaram que em temperaturas superiores a 80 °C ocorreu a ruptura de ligações na estrutura da lã, fazendo com que a mesma adsorvesse menor quantidade de corante a 90 °C.

Os ensaios de solidez à lavagem apresentaram bons resultados e a aplicação do mordente alúmen de potássio não indicou melhoras significativas nos índices de alteração e transferência de cor, podendo os tecidos de seda e lã serem tintos com sucesso sem a

utilização de mordentes trazendo a vantagem na geração de efluentes com maior tratabilidade e possibilidade de reuso.

Como continuidade do trabalho sugere-se avaliar o tingimento em intervalos de temperaturas maiores, como 60, 80 e 100 °C, com o intuito de verificar melhor a interferência da temperatura no tingimento das fibras de seda e lã. O uso do mordente alúmen de potássio apesar de ter se mostrado inviável, poder-se-ia testar outros tipos de mordentes, como o sulfato ferroso e o sulfato de alumínio a fim de observar se a aplicação desses mordentes aumenta a fixação do corante natural de *Allium cepa* nos tecidos em análise. Ainda, verificar outro método de extração do componente de cor, tendo em vista que a extração aquosa remove vários componentes da casca de cebola que podem ou não interferir no tingimento dos tecidos de seda e lã.

6 REFERÊNCIAS

ABDALA, V. Produção de lã cresceu 1,4% e de casulos de bicho-da-seda teve queda de 11,8%. **Agência Brasil** – Empresa Brasil de Comunicação, Brasília, 2012. Disponível em: < <http://agenciabrasil.ebc.com.br/noticia/2012-10-18/producao-de-la-cresceu-14-e-de-casulos-de-bicho-da-seda-teve-queda-de-118>>. Acesso em: 19 de mar. 2013.

ABIT - ASSOCIAÇÃO DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO. Pesquisa inédita traça perfil do consumidor brasileiro de vestuário. **Revista ABIT/TEXBRASIL notícias**, São Paulo, ed. 75, out./nov. 2011. Disponível em: < http://www.abit.org.br/revista_digital/ed75/>. Acesso em: 10 de jan. 2012.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11912** – Materiais têxteis: Determinação da resistência à tração e alongamento de tecidos planos (tira). Rio de Janeiro, 2001.

_____. **NBR ISO 105-A02** – Ensaio de solidez da cor: Parte A-02: Escala cinza para avaliação de alteração de cor. Rio de Janeiro, 2006a.

_____. **NBR ISO 105-A03** – Ensaio de solidez da cor: Parte A-03: Escala cinza para avaliação de transferência de cor. Rio de Janeiro, 2006b.

_____. **NBR ISO 105-C06** – Ensaio de solidez da cor: Parte C06: Solidez de cor à lavagem doméstica e comercial. Rio de Janeiro: ABNT, 2006c.

ARAÚJO, M.; CASTRO, E. M. M. **Manual de Engenharia Têxtil**. v.1. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1984a.

_____. **Manual de Engenharia Têxtil**. v.2. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1984b.

ARORA, A.; GUPTA, D.; RASTOGI, D.; GULRAJANI, M. L. Kinetics and thermodynamics of dye extracted from *Arnebia nobilis* Rech.f. on wool. **Indian Journal of Fibre & Textile Research**, India, v.37, p.178-182, jun. 2012.

ASPLAND, J. R. Colorants: Dyes. In: NASSAU, K. **Color for Science, Art and Technology**. New York: Elsevier, p.313-344, 1998.

BECHTOLD, T.; MUSSAK, R. **Handbook of Natural Colorants**, John Wiley & Sons Ltd: England, 2009.

BRITES, F. F. **Efeito do suporte na degradação fotocatalítica de efluente têxtil**. 2011. 137 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2011.

BROADBENT, A. D. **Basic Principles of Textile Coloration**. Canada: Society of Dyers and Colourists, 2001.

CHAIRAT, M.; RATTANAPHANI, S.; BREMNER, J. B.; RATTANAPHANI, V. An adsorption and kinetic study of lac dyeing on silk. **Dyes and Pigments**, 64, 2005.

COOPER, P. Removing color from dyehouse waste Waters – a critical review of technology available. **Journal of the Society of Dyers and Colourists**, MPG Information Division, 109, 1993.

COSTA, A. F. S. **Aplicação de tratamentos biológico e físico-químico em efluentes de lavanderia e tinturaria industriais do município de Toritama no estado de Pernambuco**. 2008. 87 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais) – Pró-Reitoria Acadêmica, Universidade Católica de Pernambuco, Recife, 2008.

DAS, D.; MAULIK, S. R.; BHATTACHARYA, S. C. Dyeing of wool and silk with Bixa orellana. **Indian Journal of Fibre & Textile Research**, India, v. 32, p. 366-372, 2007.

_____. Colouration of wool and silk with Rheum emodi. **Indian Journal of Fibre & Textile Research**, India, v. 33, p. 163-170, 2008.

_____. Dyeing of wool and silk with Bixa orellana. **Indian Journal of Fibre & Textile Research**, India, v. 32, p. 366-372, 2007.

DÁVILA-JIMÉNEZ, M. M.; ELIZALDE-GONZÁLEZ, M. P.; PELÁEZ-CID, A. A. Adsorption interaction between natural adsorbents and textile dyes in aqueous solution. **Colloid Surface**, A 254, p. 107–114, 2005.

DUCATI, A. Empresas apostam no setor têxtil e na profissionalização da moda no PR. **G1 Paraná RPCTV**, Paraná, 2011. Disponível em: <<http://g1.globo.com/parana/noticia/2011/06/empresas-apostam-no-setor-textil-e-na-profissionalizacao-da-moda-no-pr.html>>. Acesso em: 14 de dez. 2011.

FARIZADEH, K.; MONTAZER, M.; YAZDANSHENAS, M. E.; RASHIDI, A.; MALEK, R. M. A. Extraction, Identification and Sorption Studies of Dyes from Madder on Wool. **Journal of Applied Polymer Science**, 113, p. 3799-3888, 2009.

FENWICK, G. R.; HANLEY, A. B. The genus Allium – Part 3. **Critical reviews in food science and nutrition**, 23(1), p. 1-73, 1985.

FERREIRA, E. L. **Corantes naturais da flora brasileira** – Guia prático de tingimento com plantas. Curitiba: Optagraf Editora e Gráfica Ltda, 1998.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **Journal of Physical Chemistry**, 57, p. 385-471, 1906.

GALAFASSI, P. Wool Dyeing History, with Focus on Dyeing of Rugs. **TurkoTek – Salon du Tapis d’Orient**, Irã. Disponível em: <http://www.turkotek.com/salon_00129/salon.html>. Acesso em: 20 dez. 2012.

GILES, C. H.; MACEWANS, T. H.; NAKHWA, N.; SMITH, D. Studies in Adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, p. 3963, 1960.

GONÇALVES, M. J.; SAAR, J. H.; SOUZA, A. A. U.; SOUZA, S. M. A. G. U. Descoloração Biológica de Efluentes Têxteis: Um processo ecologicamente correto para a remoção de corantes azóicos. **Química Têxtil**, São Paulo, n. 90, p. 70, mar. 2008.

GROVER, N.; PATNI, V. Extraction and application of natural dye preparations from the floral parts of *Woodfordia fruticosa* (Linn.) Kurz. **Indian Journal of Natural Products and Resources**, v. 2(4), p. 403-408, 2011.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, p. 71-78, 2000.

HILL, C. G. **An introduction to chemical Engineering Kinetics and reactors Design**. John Wiley & Sons, EUA, 1977.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Comparisons of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Transactions of the Institution of Chemical Engineers**, 76B, 1998.

_____. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, 34, 1999.

IBRAHIM, N. A.; GAMAL, A. R.; GOUDA, M.; MAHROUS, F. A new approach for natural dyeing and functional finishing of cotton cellulose. **Carbohydrate Polymers**, 82, 2010.

IQBAL, M. **Textile Dyes**. Pakistan: Rahber Publishers, 2008.

JANOŠ, P.; COSKUN, S.; PILAROVA, V.; REJNEK, J. Removal of basic (methylene blue) and acid (egacid orange) dyes from waters by sorption on chemically treated wood shavings. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 1450–1453, 2009.

KHAN, M.A. **Dyeing of Wool and Silk Fibres with a Conductive Polyelectrolyte and Comparing their Conductance**. 2011. 53f. Dissertation (Masters in Textile Technology), University of Borås, Sweden, 2011.

KHOUNI, I.; MARROT, B.; MOULIN, P.; AMAR, R. B. Decolourization of the reconstituted textile effluent by different process treatments: Enzymatic catalysis, coagulation/flocculation and nanofiltration processes. **Desalination**, 268, 2010.

KIASSOS, E.; MYLONAKI, S.; MAKRIS, D. P.; KEFALAS, P. Implementation of response surface methodology to optimise extraction of onion (*Allium cepa*) solid waste phenolics. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, 10, p. 246-252, 2008.

KONGKACHUICHAY, P.; SHITANGKOON, A.; CHINWONGAMORN, N. **Thermodynamics of adsorption of laccaic acid on silk**. *Dyes and Pigments*, 53, 2002.

KONGKACHUICHAY, P.; SHITANGKOON, A.; HIRUNKITMONKON, S. Thermodynamics Study of Natural Indigo Adsorption on Silk Yarn. **Chiang Mai J. Sci**, 37, p. 363-367, 2010.

LAGERGREN, S. Zur **theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe**, K. Sven. Vetenskapsakad. Handl, 24, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, 40, p.1361-1382, 1918.

MAHMOODI, N. M.; HAYATI, B.; ARAMI, M.; LAN, C. Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Desalination**, 268, p.117–125, 2011.

MAHMOODI, N. M.; SALEHI, R.; ARAMI, M. Binary system dye removal from colored textile wastewater using activated carbon: Kinetic and isotherm studies. **Desalination**, 272, 2011.

MALUF, E.; KOLBE, W. **Dados técnicos para a indústria têxtil**. 2.ed. São Paulo: IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo: ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção, 2003.

MCCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 7th ed. McGraw Hill International Ed., 2005.

MIRJALILI, M.; NAZARPOOR, K.; KARIMI, L. Eco-friendly dyeing of wool using natural dye from weld as co-partner with synthetic dye. **Journal of Cleaner Production**, 19, 2011.

MONGKHOLRATTANASIT, R.; KRYSTUFEK, J.; WIENER, J.; VIKOVÁ, M. Dyeing, Fastness, and UV Protection Properties of Silk and Wool Fabrics Dyed with Eucalyptus Leaf Extract by the Exhaustion Process. **Fibres & Textiles in Eastern Europe**. v. 19, n.3 p. 94-99, 2011a.

_____. Natural dyes from Eucalyptus leaves and application for wool fabric dyeing by using padding techniques. In: KUMBASAR, E. P. A. **Natural Dyes**. Croácia: In Tech, p. 57-78, 2011b.

MORAES, C. M. **Estudo da difusão de corantes reativos em tecido de algodão**. 2010. 105f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

NEEDLES, H. L. **Textile fibers, dyes, finishes and processes: A concise guide**. Davis: University of California, 1986.

ÖNAL, A. Extraction of Dyestuff from Onion (*Allium cepa* L.) and its Application in the Dyeing of Wool, Feathered-Leather and Cotton. **Turkish Journal of Chemistry**, 20, p. 194-203, 1996.

ÖZGÜR, M. Ü.; GÜMRÜKÇÜ, G.; TURAK, F.; SARIOĞLU, C. Dyeing cotton strips with natural dyes for improved fastness by dyeing with liquids containing tannic acid and water soluble metal salts. In: 4th Aegean Analytical Chemistry Days Congress, 240, 2004, Kuşadası. **Livro**. Aydın, 2004. p. 1-3.

PERKINS, W. S. **Textile Coloration and Finishing**. Durham: Carolina Academic Press, 1996.

QUADROS, S. S. **Tratamento e Reutilização de Efluentes Têxteis Gerados nos Tingimentos de Tecidos de Algodão**. 2005. 110 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2005.

RIBEIRO, V. A. S. **Fotodegradação de efluentes têxteis catalisada por ZnO**. 2010. 128 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.

ROSSI, T.; ALMEIDA, R. S. R.; BRITO, J. O.; BITTENCOURT, E.; FARIA, P. N.; DIAS, C. T. S. Resíduo Efluente com Corante Natural Têxtil. In: International Workshop Advances in Cleaner Production, 3, 2011, São Paulo. **Cleaner Production Initiatives and Challenges for a Sustainable World**, 2011.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. New York: Wiley, 1984.

SALEM, V.; DE MARCHI, A.; MENEZES, F. G. **Beneficiamento Têxtil na Prática**. São Paulo: Golden Química do Brasil, 2005.

SALEM, V. **Tingimento Têxtil: Fibras, Conceitos e Tecnologias**. São Paulo: Blucher: Golden Tecnologia, 2010.

SAMANTA, A. K.; AGARWAL, P. Application of natural dyes on textiles. **Indian Journal of Fibre & Textile Research**, v. 34, 2009.

SAMANTA, A. K.; KONAR, A. Dyeing of Textiles with Natural Dyes. In: KUMBASAR, E. P. A. **Natural Dyes**. Croácia: Intech, p. 29-56, 2011.

SANDLER, S. I. **Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics**, 4.ed. Nova Jersey: Wiley, 2006.

SEPTUM, C.; RATTANAPHANI, S.; BREMNER, J. B.; RATTANAPHANI, V. An Adsorption Study of Alum-morin Dyeing onto Silk Yarn. **Fibers and Polymers**, v.10, n.4, p. 481-487, 2009.

SILVA, M. G. **Tingimento de seda e lã com corante natural eucalipto**. 2013. 111 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2013.

SIPS, R. On the Structure of a Catalyst Surface. II. **The Journal of Chemical Physics**, v. 18, n. 8, p. 1024-1026, 1950.

SOLOMONS, T. W. G. **Química Orgânica**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1996.

SOUZA, A. A.; FARIAS, R. F. **Cinética Química: Teoria e prática**. Ed. Átomo. Campinas, SP: 2008.

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**. Tóquio: Kodansha: Elsevier, 1990.

VALE DA SEDA. Paraná. Disponível em < <http://www.valedaseda.org.br/?page=main>>. Acesso em: 10 abril 2013.

VANKAR, P. S.; SHANKER, R.; WIJAYAPALA, S. Dyeing of cotton, wool and silk with extract of *Allium cepa*. **Pigment & Resin Technology**, v.38, n.4, p. 242-247, 2009.

VINOD, K. N.; PUTTASWAMY. Kinetic and adsorption studies of Indian siris (*Albizia lebbek*) natural dye on silk. **Indian Journal of Fibre & Textile Research**, India, v.35, p.159-163, 2010.

VINOD, K. N.; PUTTASWAMY; GOWDA, K. N.; SUDHAKAR, R. Extraction, identification and adsorption-kinetic studies of a natural color component from *G. sepium*. **Natural Science**, v.2, n.5, p. 469-475, 2010.

_____. Isolation of colour components from flowers of *Tabebuia argentea*: kinetic and adsorption studies on silk yarn. **Coloration Technology**, India, 127, p. 205-209, 2011.

YOUSSEF, A. M.; EL-NABARAWY Th.; SAMRA, S. E. Sorption properties of chemically-activated carbons 1. Sorption of cadmium(II) ions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, v.235, p. 153, 2004.