

**FABRICIO MAESTÁ BEZERRA**

**UTILIZAÇÃO DE  $\beta$ -CICLODEXTRINA NO PROCESSO DE TINGIMENTO  
DE MALHAS DE PET COM CORANTE DISPERSO**

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

Orientação: Prof. Flávio Faria de Moraes, PhD.

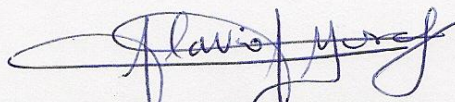
Maringá – PR, Brasil.

Dezembro de 2012.

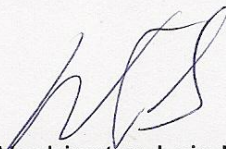
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por  
Fabrício Maestá Bezerra perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado  
em Engenharia Química em 10 de dezembro de 2012.

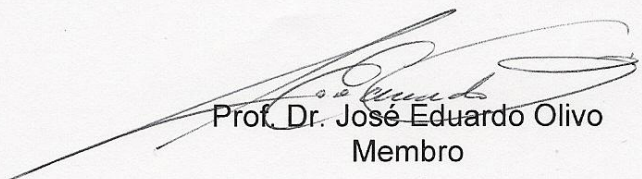
COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Flávio Faria de Moraes  
Orientador / Presidente



Prof. Dr. Washington Luiz Félix Santos  
Membro



Prof. Dr. José Eduardo Olivo  
Membro

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a DEUS, pela sua infinita bondade, afeto e por sempre estar comigo, só por meio dele que conseguimos atingir nossos objetivos. À minha família, que me proporcionou condições financeiras e apoio para essa escolha, estando sempre ao meu lado, me ajudando e dando forças para sempre seguir.

Ao Prof. Flávio Faria De Moraes, PhD, pelo crédito que depositou em mim, incentivo e orientação, recebidos ao longo do trabalho. Ao Prof. Dr. Washington Luiz Feliz Santo, do Departamento de Engenharia Têxtil (UEM), pelas informações, esclarecimentos, auxílio e apoio, sem esses dois professores nada do que foi feito teria se concretizado. Ao Prof. Dr. Rodrigo Pontes, do Departamento de Química (UEM) por apresentar algumas das ferramentas utilizadas nesta dissertação e ao Prof. Dr. José Celso Oliveira dos Santos do Departamento de Engenharia Têxtil (UEM) por todas as informações e ajuda.

Aos meus amigos, que fizeram com que esta jornada se tornasse mais agradável. Agradeço pelas horas compartilhadas, pelo apoio, afeto e disposição de sempre me ajudarem.

Aos técnicos do laboratório do departamento de Engenharia têxtil e de Engenharia Química que me ajudaram desde o primeiro momento que entrei no laboratório e contribuíram de maneira essencial para o desenvolvimento desse projeto.

Às indústrias Sintex Tinturaria e Golden Química do Brasil, pelo suporte técnico, doação de produtos químicos têxteis e substratos. Em especial ao Senhor Felipe G. Menezes pelo esclarecimento de dúvidas e fornecimento direto de todos os corantes e auxiliares.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - pela concessão da bolsa de estudo e suporte financeiro para a conclusão deste trabalho.

“Deus nos fez simples e direitos, mas nós complicamos tudo.”

Eclesiastes 7:29

# UTILIZAÇÃO DE $\beta$ – CICLODEXTRINA NO PROCESSO DE TINGIMENTO DE MALHAS DE PET COM CORANTE DISPERSO

**AUTOR: FABRICIO MAESTÁ BEZERRA**

**ORIENTADOR: PROF. FLÁVIO FARIA DE MORAES, PhD**

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 Dezembro de 2012.

## RESUMO

Neste trabalho utilizou-se a  $\beta$ -ciclodextrina ( $\beta$ -CD) como agente auxiliar no tingimento de malhas de PET com corantes do tipo disperso, inserindo a CD diretamente no banho de tingimento, ou na forma de complexo  $\beta$ -CD/corante, previamente preparado.

As moléculas de corante foram modeladas utilizando os softwares Avogadro e MOPAC2012. As dimensões dos corantes foram comparadas com as dimensões da  $\beta$ -CD, disponíveis na literatura. A molécula do corante amarelo disperso apresentou as melhores dimensões para uma possível complexação com a  $\beta$ -CD, tendo comprimento máximo longitudinal 12,11 Å e transversal 5,83 Å, sendo este último inferior ao diâmetro da  $\beta$ -CD, que é de aproximadamente 6,5 Å.

Os complexos  $\beta$ -CD/corante foram obtidos por duas técnicas mistura física e amassamento. As análises de espectroscopia na região do infravermelho demonstraram evidências de acoplamento como a sobreposição das bandas espectrais do corante e da  $\beta$ -CD, na maior parte da faixa espectral, e na região espectral de 1250-1650  $\text{cm}^{-1}$  é possível verificar uma mudança sutil nas espectrografias, que pode se originar de algum tipo de interação entre o hospedeiro ( $\beta$ -CD) e a molécula hospede (corante).

Os tingimentos utilizando  $\beta$ -CD diretamente no banho foram realizados seguindo planejamento fatorial completo  $2^3$  e a análise dos resultados foi realizada utilizando o software Designer Expert 7.13. Os parâmetros porcentagem (%) de corante

(1 e 3%), relação molar de  $\beta$ -CD:corante (1:1 e 2:1) e tempo de tingimento (90 e 150 min) apresentaram influência sobre o fator resposta K/S( intensidade colorística). Para os três corantes o parâmetro de maior influência foi a % de corante, comportamento comum no tingimento, já o corante amarelo disperso mostrou comportamento diferente frente ao parâmetro relação molar de  $\beta$ -CD:corante, pois este contribuiu com 13,01 % no acréscimo da variável resposta enquanto os outros corantes apresentam um valor inferior para a contribuição da variável resposta analisando este parâmetro. As coordenadas tricromáticas no espaço CIElab dos tingimentos feitos com a inserção de  $\beta$ -CD no banho de tingimento foram analisadas e a coordenada luminosidade (L) apresentou comportamento regular decrescente em todos os processos, independente do corante.

Os tingimentos efetuados com os complexo  $\beta$ -CD/corante apresentaram resultados diferentes do tingimento convencional e do tingimentos inserindo  $\beta$ -CD diretamente no banho. Os resultados obtidos com o corante amarelo disperso se mostraram mais interessantes, a  $\beta$ -CD apresenta contribuição maior para a intensidade colorística neste caso, do que os tingimentos realizados com os outros corantes, azul e vermelho disperso.

Foram realizados tingimentos convencionais utilizando as receitas fornecidas pela indústria têxtil Sintex e pela indústria química Golden Química. Os tingimentos com  $\beta$ -CD foram comparados aos tingimentos convencionais e apresentaram intensidade colorística superior aos resultados obtidos com as receitas convencionais sem  $\beta$ -CD.

A eficácia de  $\beta$ -CD como auxiliar no tingimento depende das dimensões das moléculas dos corantes, assim como os grupos funcionais presentes nestes corantes, alguns são candidatos mais propícios, como o caso do corante amarelo disperso, que é um corante azo. Outro fator que pode melhorar o tingimento é a complexação dos corantes, sendo que os dois métodos de complexação testados, mistura física e amassamento, mostraram-se eficientes para o tingimento.

## **USE OF $\beta$ - CYCLODEXTRIN IN THE PROCESS OF DYEING OF PET KNITTING WITH DYE DISPERSE**

**AUTHOR: FABRICIO MAESTÁ BEZERRA**

**SUPERVISOR: PROF. FLÁVIO FARIA DE MORAES, PhD**

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 – 09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brazil, presented on December, 2012.

### **ABSTRACT**

In this study we used  $\beta$ -cyclodextrin ( $\beta$ -CD) as auxiliary in dyeing knitted PET fabric with dispersed dyes, adding it directly to the dyebath or as  $\beta$ -CD/dye complex, previously prepared.

The dye molecules were modeled using the software Avogadro and MOPAC2012. The dimensions of the dyes were compared with the dimensions of  $\beta$ -CD, seen in literature. The yellow dispersed dye molecule presented the best dimensions for a possible complexation with  $\beta$ -CD, having maximum longitudinal and transverse lengths as 12.11 Å and 5.83 Å, the latter being smaller than the diameter of  $\beta$ -CD, which is approximately 6.5 Å.

The complexes  $\beta$ -CD/dye were obtained by two techniques, namely physical mixture and kneading. Analysis by infrared spectroscopy showed evidence of coupling as the overlap of the spectral bands of the dye and  $\beta$ -CD at most of the spectral range, and at the spectral region of 1250-1650  $\text{cm}^{-1}$ , it is possible to verify a subtle change in the spectrograms, which may be due to some interaction between the host ( $\beta$ -CD) and the guest molecule (dye).

The dyeings with  $\beta$ -CD added directly to the bath were carried out using complete factorial design  $2^3$  and analysis of the results was made with the software Expert Designer 7.13. The parameters % dye (1 and 3 %), molar ratio of  $\beta$ -CD:dye (1:1 and 2:1) and dyeing time (90 and 150 minutes) showed influence on the response factor

K/S (coloristic intensity). For the three dyes the most influential parameter was the % dye, a common trend observed in dyeing, nonetheless the dispersed yellow dye showed different behavior in relation to the molar ratio parameter  $\beta$ -CD:dye, which contributed with 13.01 % increase in the response variable, while the other dyes have a lower value for the contribution of the response variable analyzing this parameter. The trichromatic coordinates in the space CIElab of the dyeings made with the addition of  $\beta$ -CD directly to the dyebath were analyzed and the luminosity coordinate (L) showed a regular decreasing in all cases, regardless of the dye.

The dyeings using the complex  $\beta$ -CD/dye showed different results than conventional dyeing and dyeing adding  $\beta$ -CD directly to the bath. The results obtained with the dispersed yellow dye proved most interesting, the  $\beta$ -CD in this case has greater contribution for intensity coloristic than the dyeings made with other dyes, disperse blue and red.

Dyeings were performed using conventional recipes provided by the textile industry and the chemical industry Sintex Golden Chemistry. The dyeings with  $\beta$ -CD were compared to conventional dyeing and presented coloristic intensity higher than the results obtained with the conventional recipes without  $\beta$ -CD.

The effectiveness of  $\beta$ -CD as an auxiliary in dyeing depends on the dimensions of the dye molecules as well as functional groups present in these dyes, some being more favorable candidates as the case of the yellow colorant dispersed, which is an azo dye. Another factor that can improve dyeing is the complexation of dyes, and the two methods of complexation tested, physical mixing and kneading, were effective for dyeing.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Classificação das fibras têxteis.....	5
<b>Figura 2</b> – Vista longitudinal e transversal da fibra de PET, formato arredondado (A) e trilobal (B).....	6
<b>Figura 3</b> – Mercado mundial de fibras ano 2000. ....	6
<b>Figura 4</b> – Fluxograma do processo de produção do Filamento de PET. ....	7
<b>Figura 5</b> – Grupos cromóforos de corantes. ....	9
<b>Figura 6</b> – Fluxograma simplificado da cadeia têxtil. ....	17
<b>Figura 7</b> – Cinética e termodinâmica de tingimento. ....	20
<b>Figura 8</b> – Mecanismo do tingimento de poliéster. ....	21
<b>Figura 9</b> – Curva isotérmica de Nernst.....	22
<b>Figura 10</b> – Mecanismos simplificados da percepção da cor. ....	23
<b>Figura 11</b> – Espectro eletromagnético mostrando as bandas de comprimento de onda principais e a banda correspondente à luz visível. ....	24
<b>Figura 12</b> – Anatomia do olho humano.....	25
<b>Figura 13</b> – Princípio de espectrofotômetro.....	27
<b>Figura 14</b> – Espaço de cor CIE. ....	28
<b>Figura 15</b> – Camada de um material sendo irradiada por um fluxo de energia I. ....	29
<b>Figura 16</b> – Ligação glicosídica $\alpha$ -1,4 entre duas unidades de D-glucanopirranose.. ....	31
<b>Figura 17</b> – Estruturas de cristal: (a) $\delta$ -CD, (b) $\epsilon$ -CD e (c) $\tau$ -CD. ....	33
<b>Figura 18</b> - Complexação.....	37
<b>Figura 19</b> - Gráfico de tingimento de PET por processo de Esgotamento a alta temperatura. ..	57
<b>Figura 20</b> - Processo de lavagem de malhas PET tintas com corante disperso.....	58

<b>Figura 21</b> – Gráficos de K/S de tingimento Convencional com os corantes dispersos: amarelo (a), azul (b) e vermelho (c).....	59
<b>Figura 22</b> - Espectros de FT-IR do corante amarelo disperso puro, $\beta$ -CD e do complexo de inclusão, preparados na proporção molar de 1:1 (corante: $\beta$ -CD).....	68
<b>Figura 23</b> - Espectros de FT-IR do corante azul disperso puro, $\beta$ -CD e do complexo de inclusão, preparados na proporção molar de 1:1 (corante: $\beta$ -CD).....	69
<b>Figura 24</b> - Espectros de FT-IR do corante vermelho disperso puro, $\beta$ -CD e do complexo de inclusão, preparados na proporção molar de 1:1 (corante: $\beta$ -CD).....	69

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1-</b> Corantes têxteis, suas características, tipo de fixação e aplicação em material têxtil.	10
<b>Tabela 2</b> – Corantes dispersos. ....	12
<b>Tabela 3-</b> Auxiliares químicos utilizados no processo de tingimento. ....	15
<b>Tabela 4</b> – Propriedades físico-químicas das CDs naturais. ....	31
<b>Tabela 5</b> – Ciclodextrinas. ....	32
<b>Tabela 6</b> – Possíveis interações entre a ciclodextrinas e o material têxtil. ....	39
<b>Tabela 7</b> – Planejamento fatorial $2^2$ . ....	43
<b>Tabela 8</b> – bandas de absorção de luz no infravermelho das principais espécies orgânicas. ....	45
<b>Tabela 9</b> – Características dos corantes. ....	47
<b>Tabela 10</b> – Níveis para os fatores codificados, do planejamento fatorial $2^3$ com três pontos centrais. ....	51
<b>Tabela 11</b> – Níveis para os fatores codificados, do planejamento fatorial $2^2$ , método de complexação por mistura física. ....	51
<b>Tabela 12</b> – Níveis para os fatores codificados, do planejamento fatorial $2^2$ , método de complexação amassamento. ....	52
<b>Tabela 13</b> - Geometria molecular dos corantes utilizados no tingimento. ....	55
<b>Tabela 14</b> – Receita de tingimento de PET. ....	58
<b>Tabela 15</b> – Valores da intensidade colorística (K/S) do tingimento convencional de malhas de PET utilizando corantes amarelo, azul e vermelho disperso. ....	60
<b>Tabela 16</b> - Resultado do planejamento fatorial completo $2^3$ , utilizado para avaliar a influência das variáveis sobre a resposta (K/S) para o corante amarelo disperso. ....	61
<b>Tabela 17</b> - Efeito principal e efeito de interação entre as variáveis, e a contribuição percentual dos efeitos sobre o fator resposta para o tingimento de malha de PET utilizando corante amarelo disperso e $\beta$ -CD. ....	62

<b>Tabela 18</b> - Resultado do planejamento fatorial completo $2^3$ , utilizado para avaliar a influência das variáveis sobre a resposta (K/S) para o corante azul disperso.....	63
<b>Tabela 19</b> - Efeito principal e efeito de interação entre as variáveis, e a contribuição percentual dos efeitos sobre o fator resposta para o tingimento de malha de PET utilizando corante azul disperso e $\beta$ -CD .....	63
<b>Tabela 20</b> - Resultado do planejamento fatorial completo $2^3$ , utilizado para avaliar a influência das variáveis sobre a resposta (K/S) para o corante vermelho disperso. ....	64
<b>Tabela 21</b> - Efeito principal e efeito de interação entre as variáveis, e a contribuição percentual dos efeitos sobre o fator resposta para o tingimento de malha de PET utilizando corante vermelho disperso e $\beta$ -CD.....	65
<b>Tabela 22</b> – Modo de vibração de determinadas bandas de FT-IR. ....	67
<b>Tabela 23</b> - Resultado do planejamento fatorial $2^2$ , utilizado para avaliar a influência das variáveis sobre a resposta (K/S) para o tingimento com corante amarelo disperso complexado pelo método de mistura física. ....	70
<b>Tabela 24</b> - Efeito principal e efeito de interação entre as variáveis, e a contribuição percentual dos efeitos sobre o fator resposta para o tingimento de malha de PET utilizando corante amarelo disperso complexado com $\beta$ -CD pelo método de mistura física.....	70
<b>Tabela 25</b> - Resultado do planejamento fatorial $2^2$ , utilizado para avaliar a influência das variáveis sobre a resposta (K/S) para o tingimento com corante amarelo disperso complexado pelo método de amassamento.....	71
<b>Tabela 26</b> - Efeito principal e efeito de interação entre as variáveis, e a contribuição percentual dos efeitos sobre o fator resposta para o tingimento de malha de PET utilizando corante amarelo disperso complexado com $\beta$ -CD pelo método de amassamento.....	71
<b>Tabela 27</b> - Resultado do planejamento fatorial $2^2$ , utilizado para avaliar a influência das variáveis sobre a resposta (K/S) para o tingimento com corante azul disperso complexado pelo método de mistura física. ....	72

<b>Tabela 28</b> - Efeito principal e efeito de interação entre as variáveis, e a contribuição percentual dos efeitos sobre o fator resposta para o tingimento de malha de PET utilizando corante azul disperso complexado com $\beta$ -CD pelo método de mistura física.....	72
<b>Tabela 29</b> - Resultado do planejamento fatorial $2^2$ , utilizado para avaliar a influência das variáveis sobre a resposta (K/S) para o tingimento com corante azul disperso complexado pelo método de amassamento. ....	73
<b>Tabela 30</b> - Efeito principal e efeito de interação entre as variáveis, e a contribuição percentual dos efeitos sobre o fator resposta para o tingimento de malha de PET utilizando corante azul disperso complexado com $\beta$ -CD pelo método de amassamento. ....	73
<b>Tabela 31</b> - Resultado do planejamento fatorial $2^2$ , utilizado para avaliar a influência das variáveis sobre a resposta (K/S) para o tingimento com corante vermelho disperso complexado pelo método de mistura física. ....	74
<b>Tabela 32</b> - Efeito principal e efeito de interação entre as variáveis, e a contribuição percentual dos efeitos sobre o fator resposta para o tingimento de malha de PET utilizando corante vermelho disperso complexado com $\beta$ -CD pelo método de mistura física. ....	74
<b>Tabela 33</b> - Resultado do planejamento fatorial $2^2$ , utilizado para avaliar a influência das variáveis sobre a resposta (K/S) para o tingimento com corante vermelho disperso complexado pelo método de amassamento.....	75
<b>Tabela 34</b> - Efeito principal e efeito de interação entre as variáveis, e a contribuição percentual dos efeitos sobre o fator resposta para o tingimento de malha de PET utilizando corante vermelho disperso complexado com $\beta$ -CD pelo método de amassamento. ....	75
<b>Tabela 35</b> – Coordenadas CIElab da malha de PET tinta com corante amarelo disperso com inserção de $\beta$ -CD. ....	77
<b>Tabela 36</b> – Coordenadas CIElab da malha de PET tinta com corante azul disperso com inserção de $\beta$ -CD. ....	78
<b>Tabela 37</b> – Coordenadas CIElab da malha de PET tinta com corante vermelho disperso com inserção de $\beta$ -CD. ....	78

<b>Tabela 38</b> - Dados experimentais do tingimento de malha de PET com corante disperso convencional.....	97
<b>Tabela 39</b> - Dados experimentais da lavagem pós tingimento .....	98
<b>Tabela 40</b> - Dados experimentais do tingimento de malha de PET com corante disperso utilizando B - CD, processo a 90 minutos. ....	98
<b>Tabela 41</b> – Dados experimentais do tingimento utilizando B - CD, processo a 150 minutos. .	99
<b>Tabela 42</b> – Dados experimentais do Tingimento médio de malha de PET com corante disperso .....	99
<b>Tabela 43</b> – Dados experimentais do tingimento de malha de PET com complexos ( $\beta$ -CD/corante), amassamento.....	100
<b>Tabela 44</b> – Dados experimentais do tingimento de malha de PET com complexos ( $\beta$ -CD/corante), mistura física.....	100

**LISTA DE SIMBOLOS**

A	→	Iluminante incandescente
A	→	Escala vermelho – verde
B	→	Escala amarelo – azul
CDs	→	Ciclodextrinas
C.I.	→	Colour Index
C <sub>F</sub>	→	Concentração de corante na fibra
C <sub>b</sub>	→	Concentração de corante no banho
CO	→	Algodão
CIE	→	International Commission on Illumination
D <sub>65</sub>	→	Iluminante com características do sol
DMT	→	Dimetil tereftalato
IV	→	Infravermelho
IUPAC	→	International Union of Pure and Applied Chemistry
K	→	Coefficiente de absorção
K/S	→	Intensidade colorística
L	→	Escala de luminosidade
PA	→	Poliamida
PAC	→	Poliacrilonitrila
PP	→	Polipropileno
PES	→	Poliéster
PET	→	Poli(tereftalato de etileno)
S	→	Coefficiente de espalhamento
Spf	→	Sobre o peso de fibra
T <sub>g</sub>	→	Temperatura de transição vítrea
WO	→	Lã
α-CD	→	Alfa ciclodextrina
β-CD	→	Beta ciclodextrina
γ-CD	→	Gama ciclodextrina

## GLOSSÁRIO

All-in: Processo em que os produtos de tingimento são inseridos no início, não de maneira dosada.

Corante a cuba: Classe de corantes baseada nos índigos, tioindigóides e antraquinóides.

Fieira: Chapa de metal com orifícios, pelos quais se passam qualquer tipo de material maleável que se vão estirando em fios.

Foulard: Processo em que o banho é forçado a penetrar no interior do material têxtil à partir de cilindros, o foulard é contituido de um chassi e rolos espremedores.

Gramatura: é a massa por unidade de superfície.

Pad-dry-steam: Processo têxtil que tem as seguintes etapas, impregnação (pad), Secagem (dry), Vaporização (steam), lavagem, secagem, enrolamento.

Pad-thermofix: Processo têxtil que tem as seguintes etapas, impregnação (pad), termofixação (thermofix), lavagem, secagem, enrolamento.

Regain: Propriedade química de fibras têxteis que relaciona o percentual de água que o material possui em relação ao seu peso seco.



## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO I</b> .....	<b>1</b>
<b>INTRODUÇÃO E OBJETIVOS</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2. OBJETIVOS</b> .....	<b>2</b>
1.2.1. Objetivo geral .....	2
1.2.2. Objetivos específicos.....	2
<b>1.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO</b> .....	<b>3</b>
<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>4</b>
<b>2.1. FIBRAS TÊXTEIS</b> .....	<b>4</b>
<b>2.2. POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) (PET)</b> .....	<b>5</b>
<b>2.3. PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS DA FIBRA DE PET</b> .....	<b>7</b>
<b>2.4. CORANTES</b> .....	<b>8</b>
2.4.1. Corantes do tipo Disperso .....	11
<b>2.5. AGENTES AUXILIARES</b> .....	<b>13</b>
<b>2.6. TINGIMENTO</b> .....	<b>16</b>
2.6.1. Sistemas de tingimento.....	18
2.6.1.1. Processo por Esgotamento .....	18
2.6.1.2. Sistemas Contínuos.....	19
2.6.1.3. Sistema Semicontínuo.....	19
2.6.2. Mecanismo de tingimento de PET .....	19
<b>2.7. COR</b> .....	<b>22</b>
2.7.1. Fonte de Luz .....	23
2.7.2. Objeto .....	24
2.7.3. Olho humano .....	25
<b>2.8. COLORIMETRIA</b> .....	<b>25</b>

<b>2.9. ESPECTROFOTOMETRIA .....</b>	<b>26</b>
<b>2.10. TEORIA DE KUBELKA – MUNK .....</b>	<b>28</b>
<b>2.11. CICLODEXTRINA .....</b>	<b>30</b>
<b>2.12. COMPLEXAÇÃO .....</b>	<b>33</b>
2.12.1. Fatores que influenciam a complexação .....	35
2.12.2. Mecanismo de complexação .....	36
2.12.3. Métodos de complexação.....	37
2.12.3.1. Mistura Física.....	37
2.12.3.2. Amassamento .....	38
<b>2.13. APLICAÇÕES DE CICLODEXTRINA .....</b>	<b>38</b>
2.13.1. Aplicações na área Têxtil.....	39
<b>2.14. PLANEJAMENTO FATORIAL.....</b>	<b>42</b>
<b>2.15. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO .....</b>	<b>44</b>
<b>CAPÍTULO III .....</b>	<b>46</b>
<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>46</b>
<b>3.1. MATERIAIS .....</b>	<b>46</b>
3.1.1. Substrato .....	46
3.1.2. Corantes .....	46
3.1.3. Auxiliares .....	47
3.1.4. Ciclodextrina .....	48
3.1.5. Equipamentos .....	48
<b>3.2. MÉTODOS .....</b>	<b>48</b>
3.2.1. Análise por espectroscopia na região do infravermelho dos corantes, $\beta$ -CD e PET.....	49
3.2.2. Modelagem Molecular.....	49
3.2.3. Lavagem .....	49
3.2.4. Tingimento Convencional .....	50

3.2.5.	Planejamento Fatorial.....	51
3.2.6.	Tingimento de PET utilizando $\beta$ -CD.....	52
3.2.7.	Complexação e tingimento .....	52
3.2.8.	Avaliação da cor .....	53
<b>CAPÍTULO IV.....</b>		<b>54</b>
<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>		<b>54</b>
<b>4.1.</b>	<b>GEOMETRIA MOLECULAR DOS CORANTES .....</b>	<b>54</b>
<b>4.2.</b>	<b>TINGIMENTO CONVENCIONAL .....</b>	<b>57</b>
<b>4.3.</b>	<b>TINGIMENTO COM <math>\beta</math>-CD ADICIONADA DIRETAMENTE AO BANHO DE TINTURA .....</b>	<b>60</b>
4.3.1.	Tingimento com corante amarelo disperso.....	60
4.3.2.	Tingimento com corante azul disperso.....	62
4.3.3.	Tingimento com corante vermelho disperso .....	64
4.3.4.	Análise comparativa dos tingimentos de malhas de PET com corantes disperso.....	65
<b>4.4.</b>	<b>PREPARAÇÃO DOS COMPLEXOS E AVALIAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO .....</b>	<b>67</b>
<b>4.5.</b>	<b>TINGIMENTO COM COMPLEXO.....</b>	<b>70</b>
4.5.1.	Tingimento com corante Amarelo Disperso.....	70
4.5.1.1.	Método de Mistura Física .....	70
4.5.1.2.	Método de Amassamento.....	71
4.5.2.	Tingimento com corante Azul Disperso.....	72
4.5.2.1.	Método de Mistura Física .....	72
4.5.2.2.	Método de Amassamento.....	73
4.5.3.	Tingimento com corante Vermelho Disperso.....	74
4.5.3.1.	Método de Mistura Física .....	74
4.5.3.2.	Método de Amassamento.....	75

4.5.4. Análise comparativa dos tingimentos de malhas de PET com corantes disperso supostamente complexados .....	76
<b>4.6. COMPARAÇÃO ENTRE OS TINGIMENTOS COM <math>\beta</math>-CD E TINGIMENTO UTILIZANDO A RECEITA INDUSTRIAL .....</b>	<b>77</b>
<b>CAPÍTULO V .....</b>	<b>80</b>
<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>80</b>
<b>CAPÍTULO VI.....</b>	<b>82</b>
<b>SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS .....</b>	<b>82</b>
<b>CAPÍTULO VII.....</b>	<b>83</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>83</b>
<b>CAPÍTULO VIII .....</b>	<b>97</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>97</b>

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

#### 1.1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais e a modificação dos já existentes é sem dúvidas o que toda indústria procura, para que seu processo seja melhorado e a relação custo/benefício maximizada. Na área têxtil, sempre houve grandes preocupações com a utilização de fontes renováveis e a escassez de matérias-primas, e como este setor é de grande valia para o bem-estar, grandes inovações surgem e vêm surgindo com o passar dos anos. As pesquisas na área têxtil ocorrem desde o início da cadeia, novas fibras, melhores métodos de fiação até a confecção. Entre esses extremos da cadeia têxtil ocorre um dos processos que mais agride o meio ambiente, o tingimento. Portanto, obter melhorias nesta fase de processo é de interesse para a indústria e para a sociedade.

Os artigos têxteis necessitam da incorporação de corantes a fim de ganhar melhores características visuais e mercadológicas. Em geral, a indústria têxtil utiliza grandes quantidades de água nos processos de preparação e tingimento das fibras. A fim de garantir a qualidade dos tingimentos inúmeros auxiliares são utilizados: dispersantes, igualizantes, umectantes, agentes emulsificantes e carregadores ou *carriers*. Os ingredientes ativos podem ser de uma ou mais classes químicas, como: hidrocarbonetos, hidrocarbonetos halogenados, ácidos carboxílicos, fenóis, ésteres, entre outras.

As fibras de PET são as fibras sintéticas mais consumidas no mundo, e estão entre as que mais utilizam água nos processos de tingimento. A falta de interação entre o poliéster e o banho de tingimento, associado à baixa solubilidade dos corantes dispersos obriga o uso de grandes quantidades de água carregada de aditivos químicos, que devem ser tratados a fim de evitar a contaminação do meio ambiente.

Recentemente, as ciclodextrinas (CDs) têm sido aplicadas no tingimento de têxteis e tem demonstrado potencial para melhorar os índices de rendimento colorístico e uniformidade dos artigos tintos. As CDs alteram as propriedades físico-químicas dos corantes, e essa mudança propicia uma nova relação entre o corante e a fibra. Além disso, as CDs são biodegradáveis, não prejudicam a qualidade do efluente e ajudam a melhorar a biodegradabilidade de muitas substâncias orgânicas tóxicas. Portanto, sua

utilização traz melhorias tanto no processo quanto na qualidade do efluente. Desta forma, a utilização de  $\beta$ -CD no tingimento de poliéster com corantes dispersos pode promover melhorias de qualidade nos artigos tintos em relação à igualização e intensidade de cor, produzindo efluentes com menor potencial para causarem impactos ambientais.

Neste trabalho, o objetivo é analisar a influência da  $\beta$ -CD, da dimensão molecular dos corantes utilizados e dos parâmetros: percentual de corante sobre a massa de fibra (s.p.m.), razão molar  $\beta$ -CD:corante e tempo, sobre o rendimento colorístico no tingimento de malhas de PET com os corantes, amarelo disperso (Disperse Yellow 211), azul disperso (Disperse Blue 60) e vermelho disperso (Disperse Red 60).

## **1.2. OBJETIVOS**

### 1.2.1. Objetivo geral

O objetivo geral desta dissertação é estudar a aplicação de  $\beta$ -ciclodextrina e de complexos  $\beta$ -ciclodextrina/corantes do tipo disperso, no tingimento de poliéster utilizando os corantes Vermelho disperso E-2BL (C.I. Disperse Red 60), Amarelo disperso (C.I. Disperse Yellow 211), e Azul turquesa disperso SB-G (C.I. Disperse Blue 60), e determinar o desempenho destes complexos no tingimento de meia malha 100% PET.

### 1.2.2. Objetivos específicos

São objetivos específicos deste projeto:

- Realizar tingimento de malhas de PET utilizando  $\beta$ -CD diretamente no banho de tingimento e avaliar o rendimento colorístico por meio do parâmetro K/S;
- Verificar a influência dos parâmetros concentração de CD, concentração de corante e tempo de tingimento no processo de tingimento utilizando  $\beta$ -CD diretamente no banho, por meio de planejamento fatorial;
- Preparar complexos  $\beta$ -CD/corantes dispersos e avaliar a formação dos complexos por espectroscopia na região do infravermelho;
- Realizar tingimento de malhas de PET utilizando os complexos  $\beta$ -CD/corantes dispersos;

- Realizar a modelagem das moléculas de corante utilizando os softwares Avogadro e MOPAC2012;
- Avaliar a influência das dimensões das moléculas na formação do complexo e nos processos de tingimento;
- Comparar o tingimento das malhas de poliéster utilizando  $\beta$ -ciclodextrina com o processo industrial utilizado pela tinturaria Sintex.

### 1.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Este trabalho foi dividido em oito capítulos, sendo que este primeiro proporciona uma visão geral, os objetivos a serem atingidos, os métodos que serão utilizados e a sua contribuição científica.

No segundo capítulo, introduz-se a revisão bibliográfica sobre a fibra de PET (desde sua obtenção até suas características físicas e químicas), processo de tingimento com corantes do tipo disperso (citando as principais características do processo e do corante); sobre a cor e avaliação colorimétrica (equação de Kubelka-Munk e espaço CIE); sobre as ciclodextrinas (destacando suas características, estruturas, aplicações industriais e complexação); e por fim, sobre planejamento fatorial e os testes utilizados.

O terceiro capítulo apresenta os principais materiais, equipamentos utilizados e as metodologias realizadas para a obtenção dos resultados propostos nos objetivos deste trabalho. Entre elas temos o processo de tingimento de malha 100% PET utilizando  $\beta$ -CD e a determinação da intensidade de cor, K/S. A metodologia para preparação dos complexos pelos métodos de amassamento e de mistura física, e caracterização dos produtos da complexação por espectroscopia na região do infravermelho (IV).

No quarto capítulo, trata-se da análise crítica e discussão dos resultados obtidos, por meio de análises e comparações com dados da literatura, para verificar a confiabilidade do estudo e propor o melhor processo a se obter o material têxtil tinto.

No quinto capítulo encontram-se as conclusões obtidas no trabalho, com os resultados dos procedimentos realizados.

No sexto capítulo apresentam-se as recomendações para trabalhos futuros.

No sétimo capítulo encontram-se as principais referências que contribuíram para a concretização deste trabalho. E por fim, no capítulo oito, o anexo contendo o material que gerou as tabelas apresentadas no capítulo quatro.

## **CAPÍTULO II**

### **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **2.1. FIBRAS TÊXTEIS**

As fibras têxteis fazem parte da vida de todos os seres humanos, e durante muito tempo foram responsáveis pela economia de vários países. Hoje, ainda apresentam papel de grande importância na economia global.

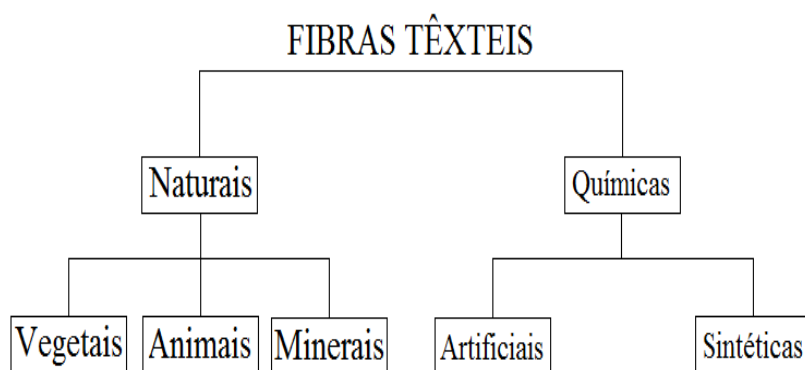
O homem sempre necessitou de produtos têxteis, ora pra se proteger ora para reafirmar sua posição social. Desde o homem primitivo até os dias de hoje os têxteis contribuem de forma efetiva em trabalhos, na segurança e proteção.

A criação de um produto têxtil inicia-se pela busca e escolha da matéria-prima, esta chamada de fibra têxtil. Segundo Araújo & Melo (1986), as fibras têxteis são elementos filiformes caracterizados pela flexibilidade, finura e grande comprimento em relação à dimensão transversal máxima, sendo aptas para aplicações, elas ainda possuem características e propriedades específicas que as destinam a determinados fins.

Assim, conhecer tais características morfológicas, físicas e químicas das fibras têxteis, faz com que se possa utilizá-las de maneira prudente e coerente, tanto em relação à aplicabilidade quanto aos processos e equipamentos adequados a serem usados na transformação de matéria-prima em artigo de uso.

A classificação das fibras têxteis segue sua proveniência, e pode ser dividida em dois grandes grupos, o primeiro que se refere às de origem natural. Já o segundo grupo diz respeito às fibras não naturais, produzidas por processos industriais. Neste grupo, encontram-se fibras sintéticas (orgânicas e inorgânicas) e as artificiais, como pode-se ver na Figura 1.





**Figura 1** - Classificação das fibras têxteis.

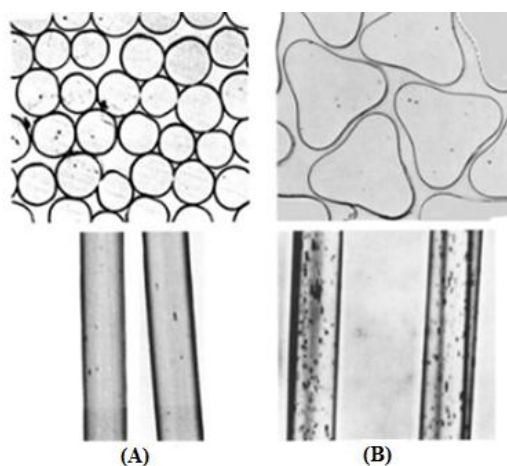
As fibras de origem natural incluem o algodão e linho, que são fibras vegetais, lã e seda que são fibras animais. No campo das fibras não naturais têm-se as seguintes fibras, sintéticas: poliamida (condensação do ácido adípico e hexametileno diamina), poliéster (polímero do ácido tereftálico e etilenoglicol), acrílica (polimerização da acrilonitrila) dentre outras, e as artificiais: viscose (xantato de celulose obtida da madeira), acetato de celulose (triacetato obtido da madeira) dentre outras.

As fibras utilizadas na indumentária podem ser coloridas numa gama de cores muito variada, mas cada qual requer corantes com características especiais e métodos de tingimento adequado.

## **2.2. POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) (PET)**

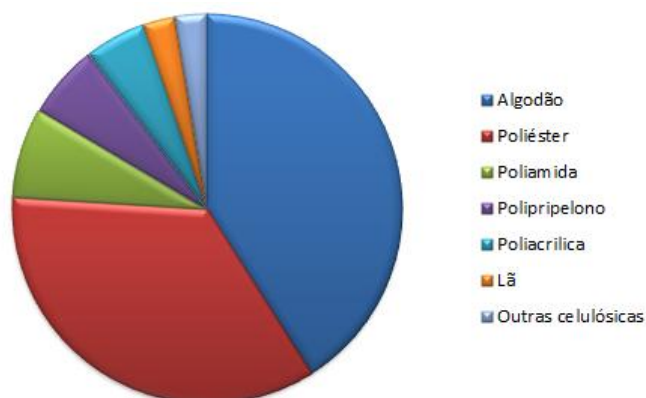
De acordo com Romão *et al.* (2009), a produção industrial do Poli(tereftalato de etileno) (PET), pode ser realizada em duas ou três etapas, dependendo de sua aplicação, no caso de têxteis apenas duas etapas: (I) pré-polimerização, (II) policondensação.

Segundo Gatillon *et al.* (2004), o PET pode ser produzido pela transesterificação do bis-hidroxi(tereftalato de etileno)(BHET), sendo esta a primeira etapa. Já na Policondensação, segunda etapa, Romão *et al.* (2009), aponta que ocorrerá o aquecimento gradual do BHET, obtendo-se um polímero com alta massa molar, para fins têxteis. Na Figura 2 se tem as vistas longitudinal e transversal da fibra de PET.



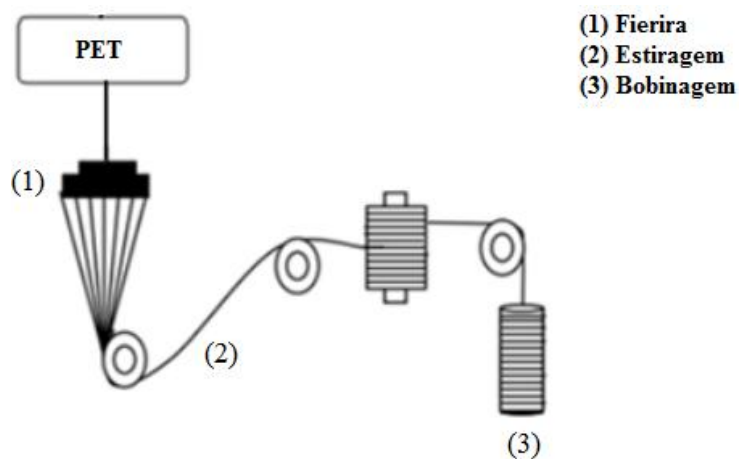
**Figura 2** – Vista longitudinal e transversal da fibra de PET, formato arredondado (A) e trilobal (B) (ONLINE CLOTHING STYDY, 2012)

O polímero formado pode ser fundido e transformado em fibras e filmes. O PET é amplamente usado na área têxtil, sendo popularmente conhecido por ser o constituinte das fibras de poliéster, que são as fibras sintéticas mais consumidas no mundo (GUILLEN & ESBEC , 2010). Como se pode observar na Figura 3, a fibra de poliéster é de grande importância para a economia mundial devido a sua grande aplicação.



**Figura 3** – Mercado mundial de fibras ano 2000, CIBA 2001.

O monômero precursor BHET pode ser obtido através da reação entre ácido tereftálico e etileno glicol ou dimetil tereftalato (DMT) e etileno glicol (MONCRIEF, 1975). Na Figura 4 ilustramos de forma simplificada a produção das fibras de poliéster.



**Figura 4** – Fluxograma do processo de produção do Filamento de PET (adaptado de FEITOR, 2006).

Para que se consiga obter o filamento (etapa 3), é necessário que a matéria-prima seja misturada. Assim, ocorrerá a polimerização, e uma fita será formada, essa será cortada em pequenos grânulos, chips, e levados até a cabeça da fieira (1), onde será fundida, passando por orifícios que podem ter vários formatos (circular, trilobal, triangular e outros), e os filamentos produzidos são solidificados por corrente de ar. Após essas etapas ocorrerá a estiragem (2), ou seja, ordenação estrutural, permitindo a conformação cristalina (SANTOS, 2005), e por fim o filamento é enrolado em um cilindro (3).

Após a estiragem as cadeias ficam muito orientadas e cristalizadas, levando a fibra a ter uma alta compactação interna, influenciando seu poder de adsorção do corante (SALEM, 1999).

### 2.3. PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS DA FIBRA DE PET

A composição química e as interações entre os átomos e as moléculas de cada fibra, é o que determina as propriedades físicas e químicas. A forma com que estes elementos se ligam, formando as cadeias de polímeros, afetam as propriedades de alongamento, elasticidade, resistência, absorção, e *regain*, entre outras (MONCRIEF, 1975).

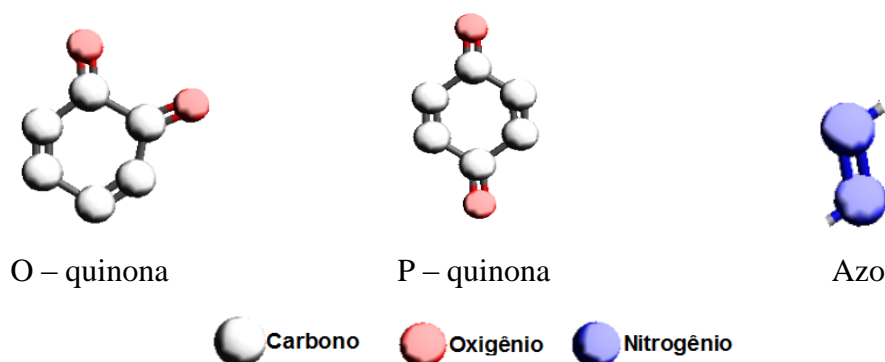
A maior parte das fibras sintéticas apresenta baixa absorção de água, isso ocorre devido ao fato de sua composição molecular apresentar grupos apolares, e como a água é polar, ambas não apresentam afinidade química (FEITOR, 2006). As fibras de PET também apresentam esse inconveniente, pois são formadas por anéis benzênicos, grupos (-CH<sub>2</sub>-), e grupos (-COO-) (ALBRECHT *et al.*, 2003) Além disso, Fite (1995), destaca que o poliéster é, dentre as fibras sintéticas, uma das mais compactas e cristalinas.

Podem-se destacar algumas propriedades da fibra de PET, tais como temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) 80 °C, fusão a 260 °C e absorção de água menor que 1 % (WAJCHENBERG, 1977).

## 2.4. CORANTES

Em geral, Salem (2010) define corante como sendo compostos orgânicos capazes de colorir substratos têxteis ou não têxteis, de forma que a cor seja relativamente resistente tanto à luz quanto a tratamentos úmidos. Para que sejam garantidas boas propriedades às substâncias tingidas, é necessário que o corante apresente alta afinidade, uniformidade na coloração e resistência aos elementos externos, em muitos casos é necessário a utilização de outros produtos para que isso seja garantido.

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química, pelas forças de interação química, responsáveis pela sorção e fixação do corante na fibra e pelo método de aplicação, sendo esta última forma a mais utilizada na área têxtil. Na primeira classificação, os corantes são agrupados levando-se em consideração o cromóforo, responsável pela cor. Alguns grupos de cromóforos podem ser observados na Figura 5.



**Figura 5** – Grupos cromóforos de corantes.

A segunda classificação dos corantes, esta relacionada com as forças de interação química, responsáveis pela sorção e fixação do corante na fibra. Quatro principais tipos de interações químicas podem ser apontadas, de acordo com Guaratini & Zanoni (2000):

- Interações iônicas: interações mútuas entre o centro positivo dos grupos amino e carboxilatos presentes na fibra e a carga iônica da molécula do corante;
- Interações de Van der Waals: Interação proveniente da aproximação máxima entre orbitais  $\pi$  do corante e da molécula da fibra;
- Interações de Hidrogênio: provenientes da ligação entre átomos de hidrogênio covalente ligados no corante e pares de elétrons livres de átomos doadores presentes em centros próprios da fibra;
- Interações Covalentes: São provenientes da formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante contendo um grupo eletrofílico e resíduos nucleofílicos da fibra.

Já na classificação que relaciona a aplicação, se tem os seguintes corantes, reativo, direto, a cuba, enxofre, disperso e outros. Sendo que cada corante tem poder de tingir certo grupo de fibras. Na Tabela 1 é apresentada a relação entre corante e substrato, e algumas características do corante.

**Tabela 1-** Corantes têxteis, suas características, tipo de fixação e aplicação em material têxtil.

Corante	Característica	Tipo de fixação	Fibras
Ácido	Aniônico, altamente solúvel, pouco resistente à lavagem	Ligações iônicas	Poliamida e lã
Azóico	Coloidal após a reação com a fibra, insolúvel	Precipitação <i>in situ</i> do corante na fibra	Fibras celulósicas
Básicos	Catiônico, altamente solúvel	Ligações iônicas	Poliacrílica
Cuba	Coloidal após a reação com a fibra, insolúvel	Precipitação <i>in situ</i> do corante na fibra	Fibras celulósicas
Diretos	Aniônico, altamente solúvel, pouco resistente a lavagem	Ligações iônicas	Fibras celulósicas
Disperso	Dispersão coloidal, muito pouco solúvel, resistente à lavagem	Impregnação coloidal e adsorção	Poliéster, poliamida, poliacrílica e acetato de celulose
Enxofre	Coloidal após a reação com a fibra, insolúvel	Precipitação <i>in situ</i> do corante na fibra	Fibras celulósicas
Pré-metálicos	Aniônico, baixa solúvel, bem resistente à lavagem	Ligações iônicas	Poliamida e lã
Reativos	Aniônico, altamente solúvel, bem resistente à lavagem	Ligações covalentes	Fibras celulósicas e lã

Adaptado de Salem *et al.* (2005); Zanoni e Guaratini (2000) ; Trotman (1975).

Para Valldeperas *et al.* (2006) a diversidade de corantes pode ser justificada pelo fato de existirem várias fibras, e a escolha do corante depende basicamente do tipo de fibra que se deseja tingir e das propriedades finais do produto.

Como se pode notar, a grande variedade de corantes deve ser levada em conta na hora da escolha para o processo de tingimento. Veríssimo (2003) destaca os fatores fundamentais para a escolha de um corante:

- Propriedades de nivelamento (depende da máquina);
- Solidez;
- Compatibilidade entre corante e auxiliar;

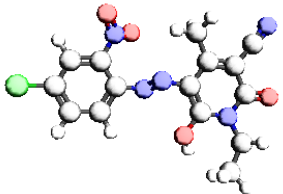
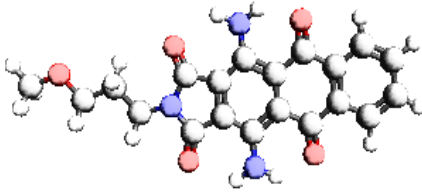
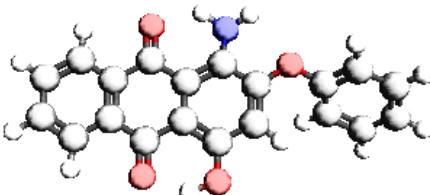
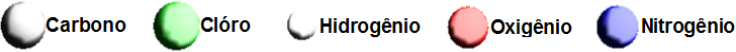
- Reprodutibilidade;
- Estabilidade quanto à temperatura e ao pH;
- Custo/valor de cor;
- Penetração;
- Mínimo de manchar outras fibras;
- Homogeneidade;
- Aumento do corante em cores escuras;
- Tamanho de partículas;
- Solubilidade;
- Forma física;
- Estabilidade de dispersão;
- Disponibilidade e suprimento contínuo;
- Armazenamento;
- Estabilidade química.

#### 2.4.1. Corantes do tipo Disperso

As fibras têxteis de PET apresentam-se apenas com grupos apolares e, devido a este fato, não podem ser tintas por corantes hidrossolúveis, que apresentam interação iônica, como é o caso dos corantes reativos, diretos, catiônicos e outros. Desse modo, só se consegue tingir essas fibras com corantes não iônicos e praticamente insolúveis em água fria. Esses corantes são chamados de corantes dispersos ou dispersivos, e foram descobertos em 1920 ao se tentar resolver o problema de tingimento de acetato de celulose (ARAÚJO, 2009).

Esta classe de corante contém compostos aromáticos não iônicos, pouco solúveis em água e solúveis em solventes orgânicos, além de ser a única classe de corantes que pode sublimar (SALEM, 2010). Huang (2008) divide essa classe de corantes em dois grandes grupos: corantes azos e os corantes antraquinônico. Várias séries de C.I. Disperso Amarelo, Vermelho, Azul e outros, são comercialmente disponíveis. A Tabela 2 mostra estruturas de corantes do tipo azo e antraquinônico, juntamente com sua fórmula molecular e *colour Index*.

Tabela 2 – Corantes dispersos.

Estrutura	Formula Molecular	Colour Index
	$C_{15}H_{12}ClN_5O_4$	Disperse Yellow 211
Corante Azo		
	$C_{20}H_{17}N_3O_5$	Disperse Blue 60
Corante Antraquinônico		
	$C_{20}H_{13}NO_4$	Disperse Red 60
Corante Antraquinônico		
		

Os corantes dispersos segundo Dolsan (2004) estão presentes no banho de tingimento em forma de uma suspensão ou uma dispersão de partículas microscópicas, com tamanho da ordem de 0,5 a 1  $\mu\text{m}$ . Existem duas condições de tingimento podendo se utilizá-los com agentes químicos denominados transportadores (*carriers*), ou por aquecimento do banho em temperatura próxima de 130  $^{\circ}\text{C}$ , a qual exige uma pressão de saturação elevada da água do banho (SANTOS *et al.*, 2005).



Essas duas classes diferem-se principalmente pelo alto nível tóxico dos *carriers*, o que é um dos fatores preocupantes a respeito da utilização desta classe de corantes, devido a seus efeitos poluentes e toxicológicos altamente nocivos, e à grande resistência à degradação (ROBINSON *et al.*, 2011 ; ARSLAN & BALCIOGLU, 1999). Guaratini & Zanoni (2000) destacam que os corantes dispersos formam sistemas de micelas estáveis, que contribuem para sua presença em águas superficiais, para sua acumulação em sedimentos, solos e outros. Os riscos toxicológicos e ecológicos destas substâncias são baseados principalmente na avaliação de sua estrutura química, solubilidade, possíveis interações e rotas metabólicas (RAJARAJESWARI, 2001). Assim sendo, para que seja diminuída a carga orgânica neste processo de tingimento é necessária a utilização de auxiliares que apresentem baixa demanda química de oxigênio, que sejam biodegradáveis e ofereçam pouco impacto ambiental. Carpignano *et al.* (2010) trazem como opção a procura de auxiliares alternativos que possam substituir os auxiliares comerciais para que o impacto ambiental seja reduzido.

Na Seção 2.5, as informações sobre os agentes auxiliares de tingimento, incluindo-se os *carriers*, serão complementadas.

## 2.5. AGENTES AUXILIARES

Para que o processo de tintura ocorra de maneira efetiva, além da inserção de corantes no banho de tingimento há a necessidade de inserção de outros produtos, estes são denominados auxiliares de tingimento.

Tais produtos destinam-se a apoiar, complementar ou preparar a ação dos corantes no processo. São os mais variados compostos, como: *carriers*, dispersantes, igualizantes, umectantes, agentes emulsificantes, dentre outros, esses produtos permitem que ocorra o fenômeno de sorção do corante.

No tingimento de PET, pode-se destacar o *carrier* que é uma substância colocada ao banho de tingimento com o objetivo de alcançar a dispersão de corantes sobre as fibras. Eles solubilizam os corantes e formam na superfície da fibra uma película, através da qual o corante se difunde na fibra. Os *carriers* são prejudiciais ambientalmente já que geralmente são derivados policlorados do bifenilo ou tricloroetileno, essas moléculas sintéticas permanecem no efluente têxtil e são altamente tóxicas e cancerígenas. Devido à toxicidade extremamente alta e a graves problemas,

deve-se sempre buscar um processo mais limpo, omitindo os agentes de transporte do processo de tingimento, ou seja, um tingimento com menor impacto ambiental (TAVANAIE *et al.*, 2010).

Outro auxiliar utilizado no tingimento de PET com corantes dispersos é o dispersante, que tem como função manter estável a dispersão do corante e garantir a distribuição uniforme do corante no banho, sua adição é uma das etapas responsáveis pelo transporte do corante à fibra hidrofóbica. Segundo Steinhart (2000), estes dispersantes são denominados de colóides protetores e têm como principal característica a de impedir a reaglomeração dos sólidos.

O igualizante, que é um produto auxiliar têxtil, tem como função promover a montagem uniforme do corante na fibra, fazendo que o tecido não tenha regiões com maior concentração de corantes do que em outras, eliminando o barramento e as manchas. Segundo Peruzzo (2003), o igualizante é um agente químico adicionado ao banho de tingimento para reduzir a taxa na qual o corante se adsorve na fibra; ele é adicionado para evitar uma sobrecoloração de um tecido.

Os umectantes permitem a melhor penetração do corante na fibra, facilitando a sua molhabilidade e, portanto, são de grande valia no tingimento de fibras hidrófobas, pois há muita resistência ao contato da água pela fibra.

Na Tabela 3, têm-se alguns auxiliares e sua função no tingimento de materiais têxteis.

**Tabela 3-** Auxiliares químicos utilizados no processo de tingimento.

<b>Auxiliares</b>	<b>Função</b>
Sais	Montagem do corante na fibra.
Ácidos	Controle de pH e regulagem da cinética de montagem do corante.
Bases	Controle de pH e regulagem da cinética de montagem do corante.
Sequestrante de cátions	Sequestra os cátions que causam a dureza da água.
Dispersantes surfactantes	Mantém a solubilidade do corante e amaciante.
<i>Carriers</i>	Aumenta a absorção do corante.
Igualizantes	Melhora a igualização, migração ou efeito retardante.
Agentes redutores	Mantêm o corante reduzido e solúvel.
Agentes Oxidantes	Insolubilizantes de corante.

Adaptado de Peres & Abrahão (1998).

De acordo com Freitas (2002), grande parte dos auxiliares utilizados no tingimento de artigos têxteis são formulações à base de tensoativos, substâncias constituídas por uma parte hidrofílica (polar) e uma parte hidrofóbica (apolar); estas substâncias têm a propriedade de reduzir a tensão superficial dos líquidos.

De maneira geral, esses produtos têm como objetivo aumentar o rendimento colorístico do corante, melhorar sua distribuição no material, contribuir para uma boa igualização e aumentar os níveis de solidez dos materiais depois de tingidos. Mas segundo Castillo & Barceló (2000), a inserção dos auxiliares e dos corantes faz com que inúmeras substâncias químicas orgânicas sintéticas sejam lançadas ao meio ambiente,

dando origem a problemas de poluição, devido ao fato que elas não são biodegradáveis e a eliminação delas é incompleta. Além disso, algumas dessas substâncias são contaminantes que têm um efeito tóxico sobre as bactérias aplicadas no processo de tratamento biológico dos efluentes têxteis.

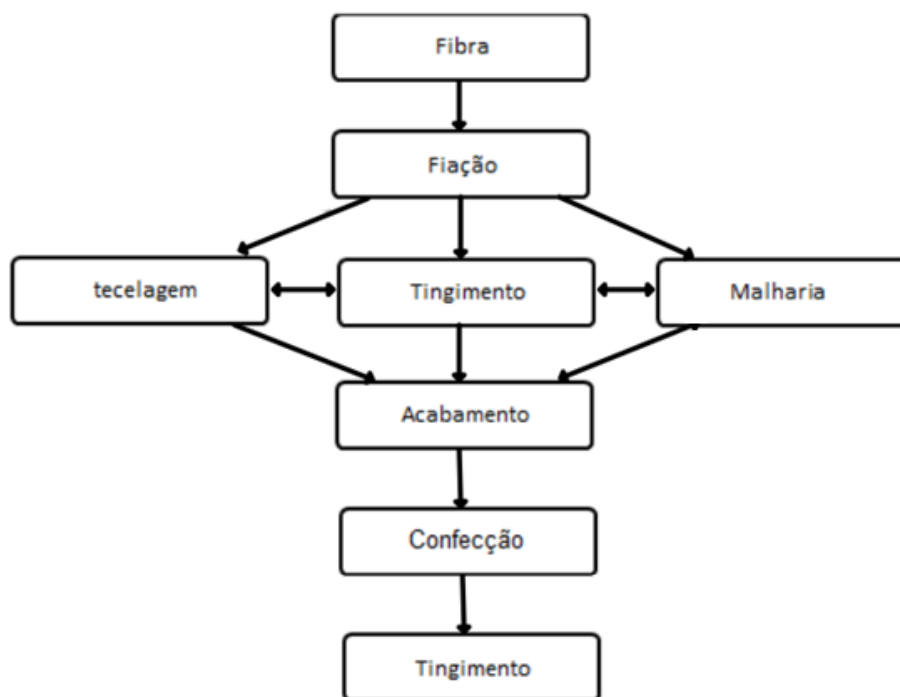
Neste contexto, algumas medidas podem ser importantes no sentido de melhorar os processos de tingimento de artigos têxteis. Por exemplo, a utilização de produtos menos nocivos ao meio ambiente que desempenhem o mesmo papel dos já existentes, a utilização de produtos que melhorem a biodegradabilidade dos auxiliares de tingimento e o melhor tratamento de águas, e conseqüente reaproveitamento no processo.

## **2.6. TINGIMENTO**

O processo de tingimento é um dos fatores primordiais para o sucesso comercial dos têxteis, ele é responsável por agregar as mais diferentes cores e fazer com que o produto tenha maior valor comercial. Dentro da cadeia têxtil o processo de tingimento pode estar localizado logo após a fiação, tingimento de bobinas, ou após a formação do tecido, tecelagem ou malharia, e antes do acabamento, como se pode ver na Figura 6.

Para Twardokus (2004) o tingimento é uma modificação físico-química do substrato de forma que a luz refletida provoque uma percepção de cor. Os produtos que provocam essas modificações são chamados de corantes (solúveis ou dispersáveis em água) ou pigmentos (insolúveis em água), já apresentados.

Quando se utiliza pigmentos, tem-se a ancoragem mecânica de suas partículas aplicadas na superfície da fibra, já o tingimento com corantes está relacionado com o equilíbrio físico-químico, montagem, difusão e fixação, que são na verdade, as etapas cinéticas e termodinâmicas do processo. Tais processos podem ser seguidos de reações químicas ou não, tudo dependerá do corante e da fibra envolvida. Por essa razão, a escolha do processo e dos produtos a serem empregados no tingimento devem respeitar a natureza do substrato, sua aplicação, o fim estético e a solidez, além é claro, da relação custo/benefício.



**Figura 6** – Fluxograma simplificado da cadeia têxtil.

Assim sendo, o grande objetivo do processo de tingimento é obter uma coloração uniforme do artigo têxtil e que esta não se perca nos processos de lavagem. E a cor atingida no processo, deve estar de acordo com os padrões pré-estabelecidos pelos clientes.

A união entre o corante e a fibra, é consequência da energia de interação química entre esses dois elementos. Essas interações moleculares, estão presentes no processo de sorção e fixação, e são: i) forças eletrostáticas do tipo atração de Coulomb ou interação dipolo-dipolo; ii) ligação de hidrogênio; iii) Forças de Van der Waals e iv) interações hidrofóbicas (ZOLLINGER, 1991 ; SANTOS, 2005). Tingimentos característicos que apresentam forças eletrostáticas são encontrados na tintura da lã, seda e poliamida. Assim como as ligações de hidrogênio também aparecem no tingimento destes substratos têxteis. As interações de Van der Waals ocorrem especialmente quando a molécula do corante é linear/longa e/ou achatada e pode assim se aproximar o máximo possível da molécula da fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na lã e poliéster com corantes com alta afinidade por

celulose (GUARATINI & ZANONI , 2000). Interações hidrofóbicas ocorrem em meio aquoso, entre fibras de baixa polaridade e corantes pouco polares, como o tingimento do PET com corante disperso.

Guaratini & Zanoni (1999) dividem o processo de tingimento em três etapas importantes: a montagem, a fixação e o tratamento final. A fixação do corante à fibra é feita através de reações químicas ou da simples insolubilização do corante (ou de derivados gerados), e ocorre usualmente durante a fase de “montagem” e fixação. Todos os processos de tingimento envolvem uma operação final de lavagem para retirar o excesso de corante original ou o corante hidrolisado não fixado nas etapas precedentes. De acordo com Turhan (2012), para que se consiga atingir alta qualidade no tingimento, a indústria têxtil utiliza grandes quantidades de água nos processos de preparação e tingimento das fibras.

#### 2.6.1. Sistemas de tingimento

Os substratos têxteis podem ser tintos de diferentes maneiras, dependendo do artigo e equipamento disponíveis na indústria, sendo que os processos de tintura podem ser classificados em três grupos processo por esgotamento, semicontínuo e contínuo.

##### 2.6.1.1. Processo por Esgotamento

No tingimento por esgotamento, o artigo têxtil é imerso totalmente no banho, permanecendo assim durante todo processo. O banho de tingimento é sempre várias vezes mais volumoso em relação ao peso do substrato e os corantes deslocam-se do banho para a fibra. Um dos fatores que provoca esse deslocamento é a substantividade do corante com a fibra, ou seja, as características estruturais do corante e a afinidade deste com a fibra. Além da substantividade, a forma de contato do banho com o substrato também é um fator que influencia no esgotamento do corante. Existem basicamente três tipos de contato entre o banho e o substrato: substrato em movimento/banho parado, substrato têxtil parado/banho em movimento, e ambos em movimento.

As condições de tingimento, pH, temperatura, agitação e outras, também são parâmetros de fundamental importância para que ocorra o tingimento, elas irão influenciar na velocidade de difusão e adsorção do corante na fibra.

#### 2.6.1.2.Sistemas Contínuos

O processo contínuo ou por impregnação, consiste na passagem contínua do artigo têxtil por um banho estacionário, seguido de uma espremedura mecânica, em *foulard*, que é constituído de um chassi, contendo rolos espremedores. O substrato têxtil, ao passar através do banho, é saturado com a solução contendo corante, auxiliares e produtos químicos para, em seguida, ser espremido. Durante a espremedura, uma parte do banho volta ao *foulard* e a outra é forçada para dentro do artigo têxtil. Após, ocorre a fixação do corante, secagem e lavagem, de uma forma geral este é o processo contínuo.

É essencial que durante a impregnação ocorra a distribuição uniforme do corante sobre a superfície do tecido para que não aconteça manchamento no artigo. Existem várias sistemas contínuos, algumas instalações são: Pad-dry-steam, Pad-thermofix e outras (para maiores detalhes consulte o livro de Salem, 2010).

#### 2.6.1.3.Sistema Semicontínuo

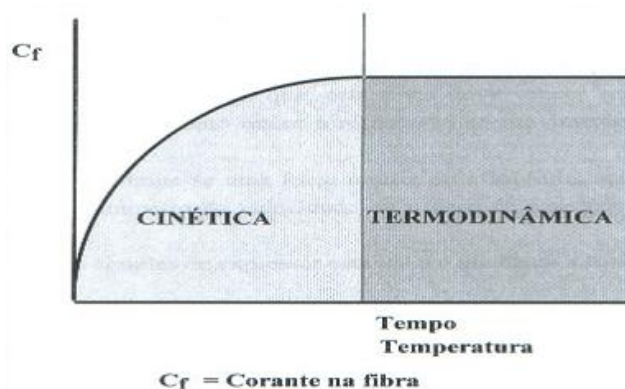
Neste processo o artigo têxtil é impregnado em um *foulard*, igual ao descrito na Seção anterior, e depois fica em repouso, neste período, o substrato e o banho ficam em movimento giratório para que ocorra uma distribuição uniforme do banho sobre todo artigo.

Após o repouso, o material têxtil é lavado para retirar o corante que está depositado sobre a superfície do substrato sem ter se ligado a ele.

#### 2.6.2. Mecanismo de tingimento de PET

Segundo Rosa *et al.* (2012) o mecanismo de tingimento pode ser dividido em duas etapas, cinética e termodinâmica. Sendo que a cinética é a fase que determina a velocidade de deslocamento do corante para a superfície da fibra, a sua velocidade de

adsorção e de difusão. Já a termodinâmica, é a etapa que estuda os fatores que motivam a fixação do corante na fibra, como se pode ver na Figura 7.



**Figura 7** – Cinética e termodinâmica de tingimento, Twardokus (2004).

No tingimento de artigos PET com corantes dispersos, na primeira etapa ocorre a dissolução do corante em fase aquosa. Após, ocorre a difusão convectiva dos corantes do banho para a superfície da fibra, difusão molecular através da camada limite hidrodinâmica, adsorção na superfície externa da fibra, e difusão molecular dentro da fibra (SANTOS, 2005). Nestas fases ocorre a maioria dos problemas do tingimento têxtil, pois o produto pode ter uma má igualização, devido a má absorção da fibra têxtil, e de acordo com Vončina *et al.* (2007), para que ocorra um bom tingimento é necessário controlar a velocidade de adsorção do corante pela fibra, o que se obtém por meio de agentes químicos que têm como princípio a diminuição da velocidade de difusão.

A Figura 8 representa o mecanismo de tingimento do poliéster.





**Figura 8** – Mecanismo do tingimento de poliéster.

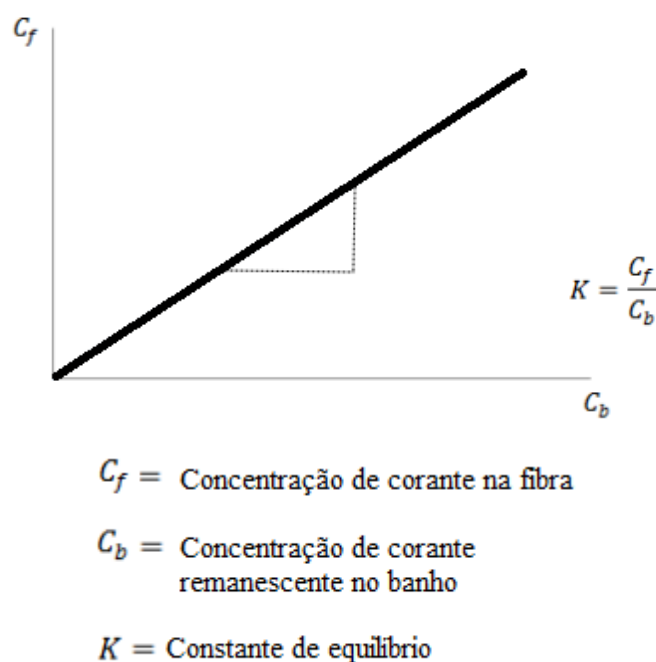
De acordo com Cegarra & Valldeperas (1981), no início do processo de tingimento de PET algumas moléculas do corante se dissolvem. Com o aquecimento do banho, a energia térmica aumenta a atividade das moléculas dissolvidas e estas, entrando no campo de adsorção da fibra, começam a ser adsorvidas. Em seguida em temperaturas mais alta, o corante migra para o interior da fibra.

À medida que o corante é difundido, mais corante é adsorvido, e mais partículas se dissolvem. A difusão líquido/sólido depende de vários fatores:

- Tamanho da molécula da espécie que vai se difundir;
- Tipo de estrutura interna que tenha a fibra;
- O grau de inchamento que apresentam as fibras também deve ser considerado (na média), já que pode gerar ou inibir interações na estrutura fina da fibra;
- sistema de auxiliares (mais comuns, agentes dispersantes, igualizantes e umectantes).

A difusão é a etapa mais lenta do ponto de vista cinético, e ela controlará ou limitará todo o processo ( SALEM, 2010 ;VALLDEPERAS *et al.*, 2006).

Após determinado tempo na temperatura de tingimento, usualmente chamada de temperatura de fixação, o sistema entra em equilíbrio, conforme a curva isotérmica de Nernst, Figura 9.



**Figura 9** – Curva isotérmica de Nernst.

## 2.7. COR

De uma forma geral, a visão e a percepção da cor no ser humano são atributos sensoriais (ZOLLINGER, 1991), o olho humano, atua como um transdutor, capta as radiações do espectro visível, comprimento de onda na faixa de 380 a 760 nm, como pode-se visualizar na Figura 7, e as transforma em impulsos nervosos, que serão enviados ao cérebro (KANDEL *et al.*, 2000).

Na área têxtil, a cor se desenvolve através do tingimento que de acordo com Ahmed & El-Shishtawy (2010), também pode ser chamado de coloração e trata-se da aplicação de solução aquosa de corante no produto têxtil. Na sua maioria os corantes são compostos orgânicos sintéticos, para aplicação em fibras, fios ou tecidos, e as técnicas de aplicação de cor estão em frequente expansão e substituição, sempre buscando o desenvolvimento de novas tecnologias, que agreguem a necessidade de uma relação apropriada de custo-benefício e se constituam em processos ecológicos.

Em termos gerais para Molina (2011) a visão da cor depende de três fatores:

- As radiações do espectro magnético no setor visível, a fonte de luz;

- A natureza e estrutura química da matéria que constitui o objeto observado e, especificamente, a natureza e estrutura de suas substâncias orgânicas, corantes e pigmentos, o objeto;

- O olho humano, onde ocorre a percepção ou a sensação de cor, o observador.

A Figura 10 mostra a relação entre estes três fatores.

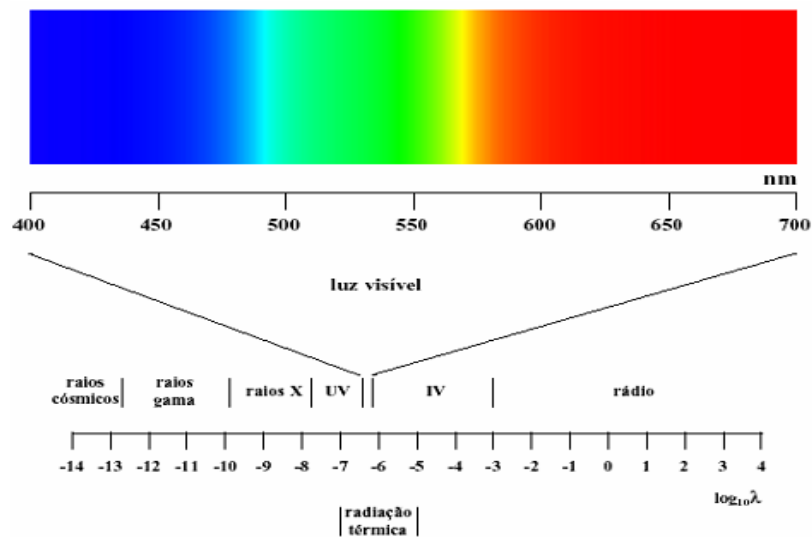


**Figura 10** – Mecanismos simplificados da percepção da cor.

A explicação total deste fenômeno só se pode ter com o conhecimento detalhado de cada um destes três fatores acima.

### 2.7.1. Fonte de Luz

Para Lucas *et al.* (1996) a parte do espectro que chamamos de luz, são as ondas eletromagnéticas que são visíveis pelos seres humanos, Figura 11, que também podem ser chamadas de iluminante.



**Figura 11** – Espectro eletromagnético mostrando as bandas de comprimento de onda principais e a banda correspondente à luz visível (CORES, 2011).

De acordo com Preton e Bergen (1980), no espectro, distintos comprimentos de onda sensibilizam certas estruturas do olho humano, dando sensações de cor diferentes, violeta (280 a 450 nm), azul (450 a 490 nm), verde (490 a 560 nm, amarelo 560 a 590 nm), laranja (590 a 630 nm) e vermelho (630 a 760 nm), como pode ser notado na Figura 11.

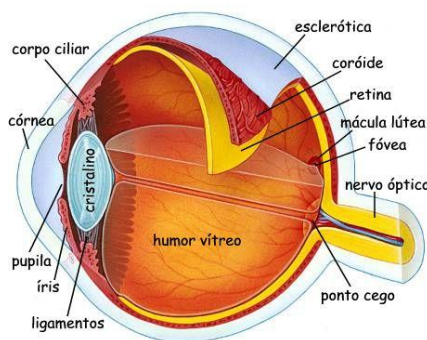
### 2.7.2. Objeto

Kuppers (1995) mostra a importância do objeto no sistema de percepção da cor, um objeto qualquer possui um poder individual de absorção, que lhe permite captar e absorver determinadas faixas do espectro de luz. A luz que não é absorvida é refletida.

Como se pode ser notado na Figura 10, quando a luz incide sobre o artigo têxtil, ela muda a direção, uma parte é absorvida, outra é refletida, e ainda se tem a luz transmitida e espalhada, sendo que as informações espectrais estarão contidas nos raios refletidos, assim quando forem captadas pelo sensor óptico, olho, será produzido a sensação da cor.

### 2.7.3. Olho humano

Sendo o olho humano o último fator apontado por Molina (2010), como sendo de essencial importância para que a cor exista. Cada olho humano possui uma grande quantidade de células nervosas, especializadas em transformar sinais visuais em impulsos elétricos para o cérebro (TORQUINST, 2008). Os raios luminosos ao serem refletidos por um objeto atravessam o cristalino e atingem a retina, onde se encontra tais células, os bastonetes e cones. Na Figura 12 é apresentado um esquema de um olho humano.



**Figura 12** – Anatomia do olho humano (KN, 2011).

De acordo com Leão (2005) os bastonetes são as células nervosas sensíveis à luz, ou seja, não distinguem cores. Já os cones são sensíveis às cores e cada cone tem sensibilidade para detectar uma determinada faixa do espectro. Para os seres humanos existem três diferentes tipos de cones, conhecidos como cones vermelho, verde e azul.

De acordo com Veríssimo (2003), o cérebro funciona como decodificador. O olho humano separa os componentes da luz que incide na retina por meio dos cones e retransmite estas faixas separadamente ao cérebro, que faz, novamente, a integração da cor irradiada pelo objeto observado.

## 2.8. COLORIMETRIA

A medição da cor dos materiais é um instrumento essencial para caracterização e para controle de qualidade de materiais têxteis tingidos, permitindo a formulação dos

banhos de tingimento e a determinação das diferenças de cor obtidas. A informação numérica de cores tornou-se rapidamente indispensável para a produção têxtil. A colorimetria, que se baseia no entendimento dos fundamentos da cor, é essencial para um bom uso desta tecnologia. A cor não é uma propriedade intrínseca de um objeto, mas uma percepção visual, que depende de alguns fatores (SALEM, 2010), já mencionados, para que se possa realizar a comparação de cores é necessário que a fonte de luz que incide sobre o objeto seja sempre a mesma.

Ladchumananandasivam (2002) aponta que para que houvesse tal organização a Comissão Internacional de *l'Éclairage* (CIE) em 1931 propôs o uso de uma série de iluminantes padronizados, com características espectrais de duas fontes principais do dia que são lâmpadas de luz do dia e de tungstênio. Os iluminantes mais utilizados são: o iluminante CIE A, e o iluminante CIE D<sub>65</sub>. Sendo que o primeiro representa a luz incandescente com filamento de tungstênio e o segundo a luz do sol, chamada de luz do dia.

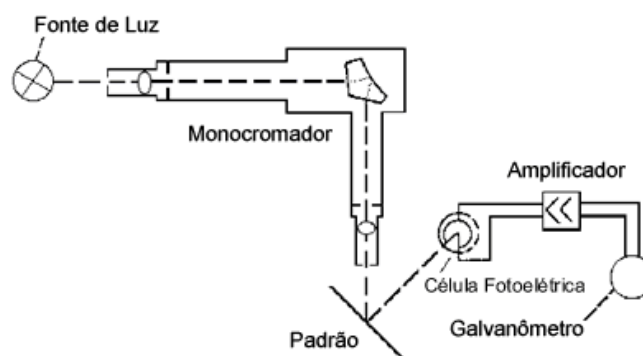
O iluminante CIE, mais utilizado e indicado para análises têxteis é o D<sub>65</sub> com a temperatura da cor correlata aproximada a 6500 K.

## **2.9. ESPECTROFOTOMETRIA**

A espectrofotometria estuda a relação entre a intensidade de luz em uma determinada superfície, de maneira quantitativa levando-se em consideração sua composição espectral e a curva espectral resultante da mesma luz refletida de volta ao detector do aparelho de medição utilizado (LEÃO, 2005).

Uma cor só pode ser medida por instrumentos especializados. Estes instrumentos possuem sensores responsáveis por medir a luz refletida ou a transmitida. Dentre alguns instrumentos especializados temos o colorímetro e o Espectrofotômetro (LEITE, 2006).

Na Figura 13 se tem um esquema de um espectrofotômetro.



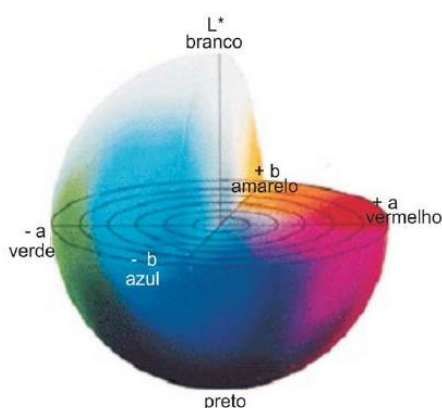
**Figura 13** – Princípio de espectrofotômetro (MELO *et al.*, 2009)

Há uma grande variação de modelos deste equipamento, desde aqueles de bancada até portáteis, sendo que independente do tipo irão medir a transmitância e refletância de um determinado material. Segundo GBC (1996), a composição básica do espectrofotômetro é:

- Uma fonte de luz que gere energia em determinados comprimentos de onda;
- Um monocromador que selecione o comprimento de onda de interesse;
- Um compartimento para receber a amostra a ser estudada;
- Um sistema de detecção/amplificação que meça a quantidade de luz refletida e ou transmitida pela amostra.

De maneira simples seu funcionamento pode ser descrito da seguinte forma, por meio de um monocromador, uma luz branca é usada para irradiar o corpo de prova e através de uma célula fotoelétrica, a luz refletida é medida pelo galvanômetro. Assim, consegue-se medir a energia relativa recebida em um determinado comprimento de onda ( $\lambda$ ) e a porcentagem de refletância (MELO *et al.*, 2009). Esses dados podem ser convertidos e representados graficamente, ou de forma numérica. Os dois métodos mais comuns são: a intensidade de cor utilizando a equação de Kubelka-Munk, ou através do espaço psicométrico desenvolvido pelo CIE, chamado de CIE  $L^*a^*b^*$ .

O sistema CIE pode ser representado da seguinte forma, Figura 14:



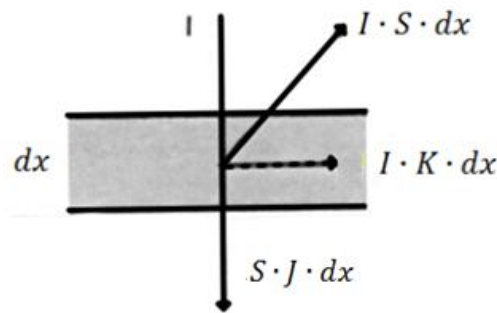
**Figura 14** – Espaço de cor CIE (MINOLTA, 2007).

No espaço CIE, os valores positivos de  $a^*$  indicam cores vermelhas, enquanto valores negativos representam cores verdes. Da mesma forma, valores positivos de  $b^*$  são associados às cores amarelas e valores negativos às cores azuis.  $L^*$  é uma medida da escala de cinza, apresentado como valor máximo 100, branco, e mínimo 0, preto. O encontro dos três valores define uma cor (SILVA *et al.*, 2007)

## 2.10. TEORIA DE KUBELKA – MUNK

A cor de um material é função de suas propriedades de absorção e de dispersão da luz visível, e pode ser relacionada com a teoria de Kubelka-Munk, baseada na variação da refletância ao longo do espectro visível que cada objeto apresenta. O espectro de refletância é então definido como o valor de refletância que um objeto apresenta em cada comprimento de onda. (GONÇALVES, 2009).





**Figura 15** – Camada de um material sendo irradiada por um fluxo de energia I.

Um feixe de luz I, monocromática, irradia uma camada de material de espessura  $dx$ , na direção  $-x$ . Frações do fluxo I são absorvidas, e outra parte, J, é dispersa pelas partículas e retorna no sentido positivo. Definindo o coeficiente de absorção da luz por unidade de comprimento como K e o coeficiente de espalhamento como S, a variação da intensidade de luz I de uma camada infinitesimal  $dx$  para outra é dada pela seguinte equação:

$$-dI = -K \cdot I \cdot dx - S \cdot I \cdot dx + S \cdot J \cdot dx$$

Pode-se dizer que, parte da energia foi absorvida, parte espalhada, e há o acréscimo do fluxo J que foi o espalhado para baixo. Analogamente pode-se escrever:

$$dJ = -K \cdot J \cdot dx - S \cdot J \cdot dx + S \cdot I \cdot dx$$

Com estes balanceamentos e fazendo arranjos matemáticos é possível chegar à equação de Kubelka-Munk:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} - \frac{(1 - R_0)^2}{2R_0}$$

Onde:

R: é a fração decimal de refletância do substrato tinto;

R<sub>0</sub>: é a fração decimal de refletância do substrato não tinto;

S: é o coeficiente de espalhamento;

K: é o coeficiente de absorção.

Desta forma, o parâmetro K/S da teoria de Kubelka-Munk baseia-se na variação da refletância ao longo do espectro visível que cada objeto apresenta (GONÇALVES, 2009).

Com essa equação é possível fazer o cálculo algébrico das propriedades ópticas e o desenvolvimento de gráficos que facilitam a compreensão dela. Segunda Kubelka (1948), uma vez que as propriedades K e S de um material estejam determinadas, o comportamento óptico deste material, e suas derivações como cor, opacidade e translucidez, podem ser estimados ou preditos em qualquer espessura e fundo experimental.

## 2.11. CICLODEXTRINA

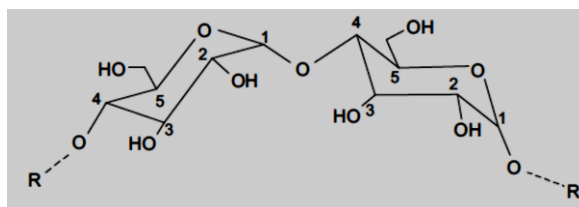
Desde a primeira publicação sobre ciclodextrinas (CDs) em 1891, e a primeira patente em 1953, as ciclodextrinas tem sido de grande interesse para pesquisadores (BHASKARA-AMRIT *et al.*, 2011). De acordo com Szejtli (1998), ao longo destes anos, elas foram empregadas nas mais diversas áreas, e são apontadas, dentre todas as moléculas receptoras, como as mais importantes.

Isso se dá, devido ao fato das ciclodextrinas terem uma grande capacidade para formar complexos de inclusão com uma grande variedade de substâncias, proporcionando alterações de importantes propriedades das substâncias complexadas, sendo estes complexos muito utilizados em produtos industriais (VENTURI *et al.*, 2008).

Segundo Matioli *et al.* (2000), as CDs são produzidas, usualmente, a partir do amido pela reação de ciclização das cadeias lineares de glucopirranose pela enzima ciclomaltodextrina-glucanotransferase (CGTase).

As ciclodextrinas são produtos cíclicos da hidrólise enzimática de um material renovável, amido, por alguns microorganismos (LOFTSSON *et al.*, 2002). As três

ciclodextrinas naturais mais conhecidas são a alfa CD ( $\alpha$ -CD), beta CD ( $\beta$ -CD) e gama CD ( $\gamma$ -CD), compostas de seis, sete e oito unidades de D-(+)-glicopirranose, respectivamente, unidas por ligações  $\alpha$ -1,4, com pode-se notar na Figura 16.



**Figura 16** – Ligação glicosídica  $\alpha$ -1,4 entre duas unidades de D-glucanopirranose. (PERIN, 2011).

Estes compostos possuem em sua estrutura grupos hidroxila primários e secundários orientados para o exterior. Assim, apresentam parte externa hidrofílica e uma cavidade interna hidrofóbica. Tal cavidade permite às ciclodextrinas complexarem moléculas que apresentem dimensões compatíveis com sua cavidade e alterarem suas propriedades físico-químicas, como solubilidade em água, estabilidade e biodisponibilidade (McCORMACK & GREGORIADIS, 1998 e MATIOLI *et al.*, 2000). As  $\beta$ -CDs são as ciclodextrinas mais amplamente utilizadas na complexação com várias classes de fármacos (McCORMACK & GREGORIADIS, 1998 e IRIE & UEKAMA, 1997). Na Tabela 4 as propriedades físicas e químicas das CDs mais comuns são apresentadas.

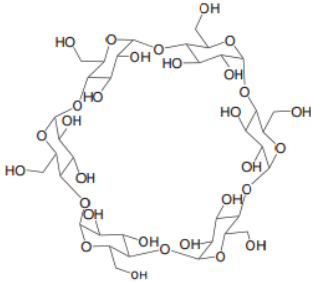
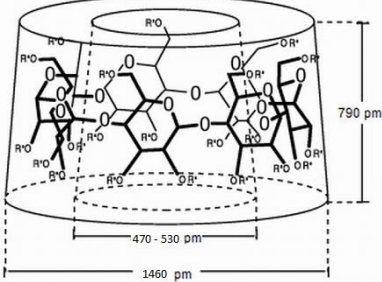
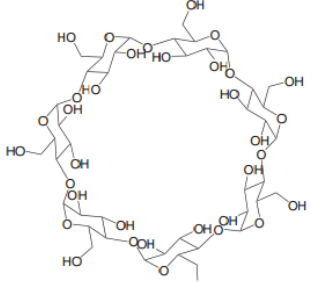
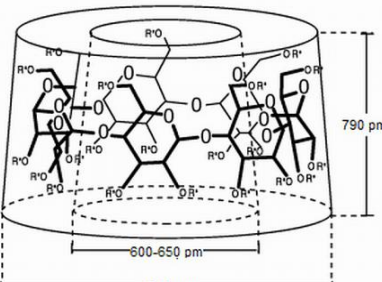
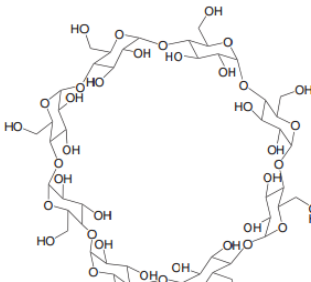
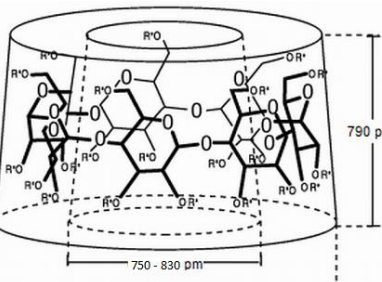
**Tabela 4** – Propriedades físico-químicas das CDs naturais.

Propriedade	$\alpha$ -CD	$\beta$ -CD	$\gamma$ -CD
Nº de unidades de glicose	6	7	8
Fórmula empírica	$C_{36}H_{60}O_{30}$	$C_{42}H_{70}O_{35}$	$C_{48}H_{80}O_{40}$
Solubilidade em água a 25° C ( $g L^{-1}$ )	145	18,5	232
Volume interno da cavidade ( $nm^3$ )	1740	2620	4720
Nº de moléculas de água na cavidade	6	11	17
Temperatura de decomposição (°C)	278	298	267

SZEJTLI (1998), CONNORS (1997), DEL VALLE (2003).

Segundo Szejtli (1998), estas moléculas possuem a forma de um tronco de cone, com uma cavidade de 7,9 Å de profundidade. Na Tabela 5 se tem as ciclodextrinas mais usadas e suas respectivas dimensões.

**Tabela 5 – Ciclodextrinas**

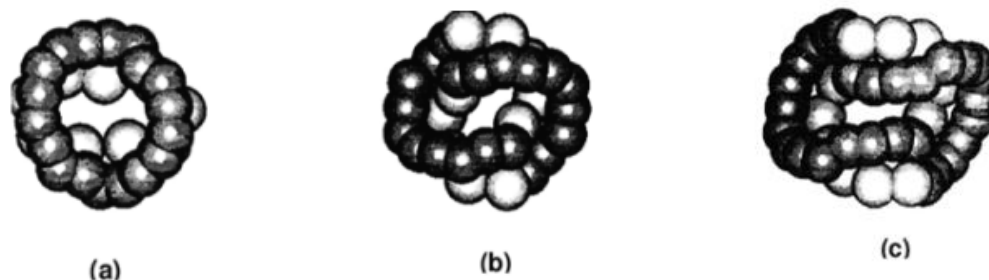
Ciclodextrina	Estrutura	Massa molecular (g mol <sup>-1</sup> )	Dimensões
α-Ciclodextrina		972,86	
β-Ciclodextrina		1134,01	
γ-Ciclodextrina		1297,15	

Adaptado (ANDREAUS *et al.*, 2010); (VENTURI, 2008), (CONNORS, 1997)

De acordo com a tabela, verifica-se que a dimensão e o tamanho da cavidade são determinados pelo número de unidades de glicose. A cavidade é delimitada por átomos de hidrogênio e pontes de oxigênio glicosídicas. Os pares de elétrons não ligantes das pontes de oxigênio glicosídicas são direcionados para o interior da cavidade, sendo responsáveis pelo efeito hidrofóbico interno e produzindo uma alta

densidade de elétrons que proporciona ao interior da cavidade da CD um caráter básico de Lewis (HARATA, 1995).

Há também CDs maiores, com 9 a 13 ou mais unidades de D-(+)-glicopirranose, que são macrociclos elípticos com estrutura cíclica distorcida (LARSEN *et al.*, 1998). Como se pode ver na Figura 17.



**Figura 17** – Estruturas de cristal: (a)  $\delta$ -CD, (b)  $\epsilon$ -CD e (c)  $\tau$ -CD (HARATA, 1998).

As CDs possuem uma cavidade molecular rígida, que possibilitam a formação de complexos de inclusão estáveis tanto em solução como em estado sólido. As condições fundamentais para que ocorra a complexação dependem da polaridade e geometria da molécula hóspede. Pode-se dizer que estes fatores limitam a formação de complexo com determinadas substâncias, sendo necessário conhecer as dimensões e características da molécula que poderá a vir ser alocada no interior da cavidade da ciclodextrina.

## 2.12. COMPLEXAÇÃO

Uma das grandes características das CDs é de poder formar complexos de inclusão com uma variedade de compostos, orgânicos ou inorgânicos (Perchyonok, *et al.* 2012). O fator fundamental para que o substrato (molécula hospede) consiga formar o complexo com a CD (molécula hospedeira), é a sua adequação dentro da cavidade, podendo ser de maneira integral ou parcial. Vale ressaltar que moléculas muito pequenas não podem ser complexadas, pois podem escapar da cavidade, e também é impossível a formação de complexos estáveis com moléculas que não podem penetrar na cavidade da CD.

Desta forma, a escolha apropriada da CD a ser utilizada para a possível formação de complexo é de grande valia. Para moléculas pequenas é mais fácil formar complexos com  $\alpha$ - e  $\beta$ -CD devido à compatibilidade do volume do substrato e do tamanho da cavidade da CD. Já no caso da  $\gamma$ -CD, se o substrato for muito pequeno o encaixe se torna desfavorável, devido ao tamanho muito maior dessa cavidade (HARATA, 1995 ; VENTURI *et al.*, 2008).

O conceito do tamanho, o qual prediz a alta estabilidade do complexo para o melhor encaixe geométrico e estérico do substrato e do receptor, pode explicar a tendência geral da termodinâmica da complexação das CDs. Devido ao fato do diâmetro da cavidade da  $\alpha$ -CD ser muito menor que o da  $\beta$ -CD, e das forças de van der Waals serem criticamente dependentes da distância entre as moléculas, pode-se esperar que as forças induzidas pela complexação da cadeia estendida será maior para  $\alpha$ -CD do que para  $\beta$ -CD. Certamente, as interações de van der Waals são dependentes tanto do tamanho quanto da forma da molécula inclusa (REKHARSKY & INOUE, 1998).

De certa forma, quanto à estequiometria do complexo de inclusão, podem ser formados os complexos 1:1 (CD:substrato), quando o substrato se ajusta bem à cavidade da CD, e quando uma molécula de substrato é muito longa para se acomodar em uma cavidade, e sua outra extremidade pode também ser responsável pela formação de complexo, é possível a formação dos complexos com estequiometria molar 1:2, 2:1, 2:2, 3:1, 3:2, etc. (MATIOLI *et al.*, 2000 ; TAKAHASHI, 1998).

Bekers *et al.* (1991), mostram que independente da razão molar CD:substrato, a polaridade irá influenciar da seguinte forma: as moléculas hidrofóbicas ou alguns resíduos hidrofílicos têm mais alta afinidade pela cavidade da CD em solução aquosa. A hidratação de um complexo de CD com um hóspede hidrofóbico é favorecida energeticamente, quando comparada com a hidratação separada dos componentes.

Outra característica importante das ciclodextrinas, é que são capazes de formar complexos de inclusão tanto no estado líquido quando no estado sólido (SÁ BARRETO & CUNHA-FILHO 2008). Isso é de grande interesse para as indústrias, pois há alguns processos que necessitam da sua aplicação em meio aquoso, como o caso das indústrias têxteis.

De acordo com Venturi *et al.* (2008), em meio aquoso, a substância a ser complexada é rodeada pelo ambiente hidrofóbico da cavidade, formado por carbono e oxigênio na forma de éteres. Alterando significativamente as características do

substrato. Estes complexos têm mostrado que podem modificar a reatividade química, aumentar a estabilidade, afetando sua volatilidade e estabilização de substâncias sensíveis à luz, calor e oxidação, (ANDERSEN e BUNDGAARD, 1984; LOFTSSON *et al.*, 1989) solubilidade do substrato na solução, velocidade de dissolução (PITHA *et al.*, 1986; BLANCO *et al.*, 1991; LOFTSSON, 2002) e biodisponibilidade (CHOW & KARARA, 1986; VILA-JATO *et al.*, 1988). Ocorrendo ainda, modificações nas propriedades espectrais do substrato, na reatividade do substrato incluído e ele, inicialmente hidrofóbico, é tornado hidrofílico sob complexação (VENTURI *et al.*, 2008)

#### 2.12.1. Fatores que influenciam a complexação

Os dois fatores que mais se destacam no processo de complexação com ciclodextrina já foram citados, como a geometria da molécula-hóspede e sua polaridade. Mas Rama *et al.* (2005), ainda destaca que tanto a composição química do substrato, sua solubilidade, estado de ionização, massa molecular, além das condições do meio, como pH, temperatura, solvente utilizado e outros parâmetros influenciam no processo. A escolha do meio adequado, da temperatura de trabalho, pH e outros fatores, irão determinar as melhores condições para que ocorra a interação entre a CD e a molécula hospede. Voncina *et al.* (2007) destacam que o aumento da temperatura no tingimento de poliácridonitrila com corantes catiônicos utilizando  $\beta$ -CD melhora a complexação, isso vem reafirmar a importância destes parâmetros no processo.

Ainda mostrando a importância da escolha certa da molécula, meio e condições, Asbahr (2008), traz em seu trabalho, que a complexação ocorre de maneira mais efetiva quando o substrato a ser complexado possui massa molar entre 100 e 400 g/mol, solubilidade em água  $\leq 10$  mg/mL e ponto de fusão inferior a 250 °C. Moléculas maiores também podem ser complexadas, por inclusão parcial.

Outros fatores determinantes estão relacionados ao tipo de ciclodextrina empregado e o método de preparação, mistura física (HEDGES, 1998), amassamento (CIRRI *et al.*, 2005), atomização (VOZONE & MARQUES, 2003), liofilização (CAO *et al.*, 2005), coprecipitação (MIRO *et al.*, 2000) e outros. Grande parte destes processos de complexação têm como última etapa a separação do complexo do meio, no entanto, dependendo da aplicação não há essa necessidade, pode-se citar como exemplo o

trabalho realizado por Martins de Sá (2008), que aplica  $\beta$ -CD no tingimento e a complexação ocorre no processo de tingir, assim não havendo a necessidade da separação de fase entre meio e complexo.

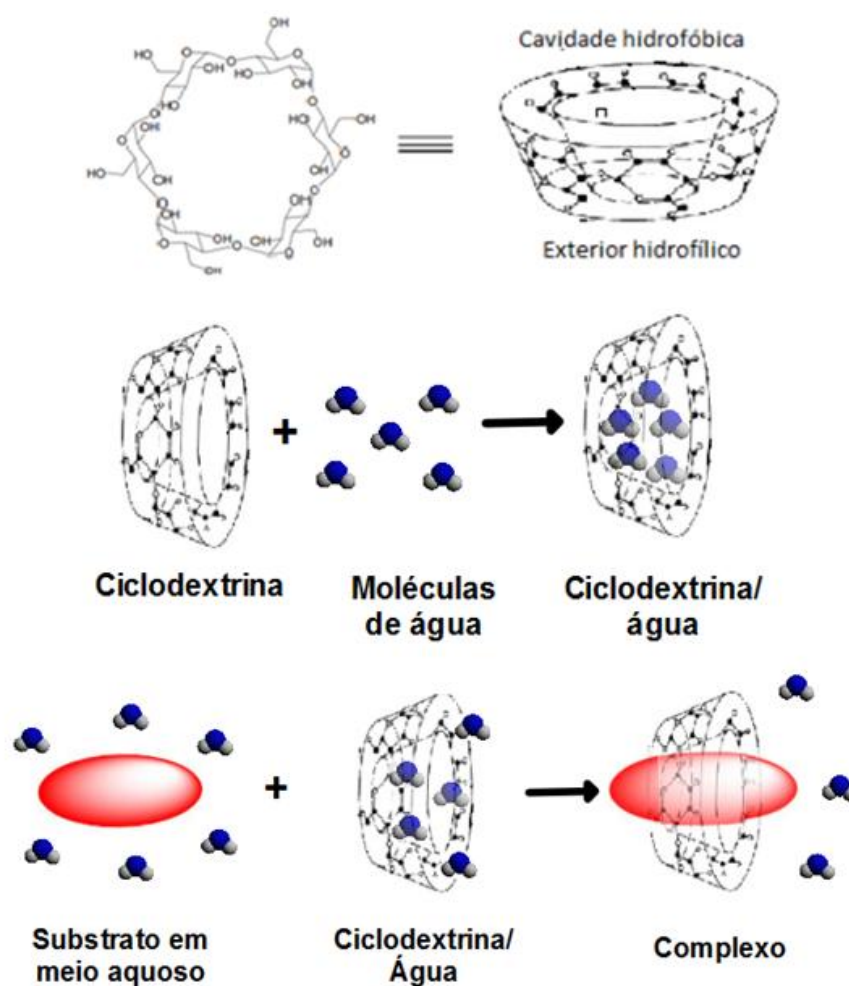
### 2.12.2. Mecanismo de complexação

O mecanismo de formação de complexos de inclusão pode ser dividido em vários passos e uma ilustração é apresentada na Figura 18.

Na complexação de uma substância em solução aquosa, as extremidades da cavidade da CD isolada são abertas de tal forma que o substrato possa entrar no anel da CD por ambos os lados. No caso da Figura 18, tem-se, a princípio a ausência da molécula hóspede, a cavidade levemente apolar, que atua como hospedeira, é ocupada por moléculas de água que são energeticamente desfavoráveis, dada a natureza da interação polar-apolar e, portanto, podem ser facilmente substituídas por um substrato que seja menos polar que a água (MATIOLI *et al.*, 2000).

As moléculas interagem umas com as outras à medida que são influenciadas por forças decorrentes das características próprias de cada substância. Ocorre então, um fenômeno complexo de interação molecular uma vez que cada interação corresponde a um conjunto de forças distintas (VENTURI *et al.*, 2008). A complexação é caracterizada pela ausência de formação e quebra de ligações covalentes. A força motriz do processo é a entalpia gerada pela saída de moléculas de água presentes na cavidade da ciclodextrina, que estavam impossibilitadas de fazer ligações de hidrogênio com o meio externo. Outras forças também contribuem para a manutenção do complexo, como a liberação da tensão do anel (especialmente para as  $\alpha$ -ciclodextrinas), interações do tipo van der Waals, ligações de hidrogênio e alterações da tensão superficial do solvente utilizado como meio para a complexação (LOFTSSON e BREWSTER, 1996).





**Figura 18** - Complexação (Adaptado DEL VALLE, 2003; ANDREAUS et al., 2010; SÁ BARRETO & CUNHA-FILHO, 2008).

### 2.12.3. Métodos de complexação

Existem várias técnicas utilizadas na obtenção de complexos formados por ciclodextrinas e substrato. A escolha depende principalmente da natureza da molécula-hóspede (UEKAMA *et al.*, 1998; SHIMPI *et al.*, 2005). A seguir é apresentada a descrição das técnicas utilizadas neste trabalho.

#### 2.12.3.1. Mistura Física

É um método de complexação que apresenta baixo rendimento, baseia-se na simples mistura dos componentes sem adição de água. Em alguns casos são necessários

vários dias para detectar-se a formação de complexos de inclusão (Hedges, 1998). Frequentemente esta técnica é utilizada esperando-se que de fato não ocorra a complexação e o produto apresente as propriedades médias dos componentes da mistura. Este serve de comparação com o produto de uma técnica que forma efetivamente o complexo, que normalmente tem propriedades alteradas pela complexação.

#### 2.12.3.2. Amassamento

Consiste em formar uma pasta a partir da adição de mínima quantidade de líquido (água ou misturas etano-aquosas) suficiente para umedecer a mistura. Em escala laboratorial, é realizada em um almofariz com auxílio de um pistilo (FERNANDES & VEIGA, 2002; CIRRI *et al.*, 2005; CUNHA-FILHO *et al.*, 2007).

De acordo com Cunha-Filho *et al.* (2007), industrialmente, a mistura de componentes é efetuada em uma malaxadora. A secagem do material pode ser feita em estufa ou diretamente na malaxadora acompanhada de pulverização para uniformizar o tamanho de partícula.

### 2.13. APLICAÇÕES DE CICLODEXTRINA

A vasta gama de aplicações das CDs chamou a atenção de muitas indústrias, no entanto este processo não foi rápido, segundo Venturi *et al.* (2008), as iniciativas para aplicação industrial das CDs foram ponderadas, basicamente por três motivos: quantidade escassa delas a preços elevados; estudos toxicológicos incompletos alertavam para uma toxicidade adversa e, o conhecimento alcançado sobre as CDs não era ainda suficientemente amplo para se vislumbrar seu aproveitamento pela indústria. As décadas de 70 e 80 foram de fundamental importância para a difusão das CDs na indústria. Várias pesquisas obtiveram êxito na produção de CDs e seus derivados, e ensaios confiáveis diminuíram dúvidas sobre a sua toxicidade (SZEJTLI, 1984).

As CDs são usadas nos mais diversos ramos industriais, alimentos, fármacos, cosméticos, produtos domésticos, agroquímicos, indústria têxtil, indústria de papel, tecnologia química e outras (BENDER, 1986; DUCHÊNE, 1987; SZEJTLI, 1998).

É evidente a grande aplicabilidade das CDs, isso se torna mais claro quando se compara sua utilização com produtos sintéticos comerciais, seus benefícios vão desde o maior rendimento, inovação tecnológica, serem de fontes renováveis, até o fato de serem produtos que não agredem o meio ambiente, este que é sem dúvidas um dos maiores desafios das indústrias.

Para Santos (1997), ao produzir de maneira ecologicamente correta, os custos ambientais podem ser minimizados, ou até mesmo eliminados. Isto pode ser feito através da utilização de inovações simples no processo de produção que, além de permitir a utilização mais eficiente de uma série de insumos, acabam por trazer novas possibilidades de mercados.

### 2.13.1. Aplicações na área Têxtil

Nos têxteis as CDs podem ser aplicadas de diversas formas, e com vários fins. Na Tabela 6, podem-se notar as interações possíveis (+), e as não possíveis (-) com os artigos têxteis.

**Tabela 6** – Possíveis interações entre a ciclodextrinas e o material têxtil.

Parâmetro	CO	WO	PET	PA	PAC	PP
Interação Iônica	-	+	-	+	+	-
Ligação covalente	+	+	-	+	-	-
Forças de Van der Waals	-	-	+	+	+	-

CO – Algodão  
 WO – Lã  
 PET – Poliéster  
 PA – Poliamida  
 PAC – Poliacrílica  
 PP – Polipropileno

Bhaskara-Amrit *et al.* (2011), destacam que a  $\beta$ -CD tem um papel muito importante no processamento e inovação têxtil, seu uso propicia oportunidades imediatas para o desenvolvimento de produtos amigáveis ao meio ambiente, eco têxteis, além de ter um grande potencial em várias aplicações. E ainda destaca que a  $\beta$ -CD é o mais interessante das ciclodextrinas disponíveis devido a sua facilidade de produção, preço, facilidade de fixação em superfícies têxteis e do tamanho da cavidade que a torna adequada para hospedar uma variedade de moléculas. Para Zhang & CAI (2012), a

utilização de  $\beta$ -CD em têxteis deve ser estudada levando-se em consideração as condições de tempo, temperatura e concentração de  $\beta$ -CD.

A maior empregabilidade de CDs na área têxtil está relacionada com a área de beneficiamento, apresentando excelente potencial para aplicar em tingimento (BUSCHMANN *et al.*, 1998; SAVARINO *et al.*, 1992; VONČINA *et al.*, 2007; CARPIGNANO *et al.*, 2010), acabamento (LO NOSTRO *et al.*, 2003; BHASKARA-AMRIT *et al.*, 2011; SRICHARUSSIN, *et al.*, 2009; BENDAK, *et al.*, 2010).

No que diz respeito ao tingimento, as CDs formam complexos com corantes, e podem ser utilizadas para melhorar a uniformidade dos tingimentos e os processos de lavagem (BHASKARA-AMRIT *et al.*, 2011). Audreaus *et al.* (2010), ainda afirmam que as CDs nas formulações podem aumentar a solubilidade das substâncias apolares nos resíduos da indústria têxtil. As CDs formam complexos relativamente estáveis com diversos surfactantes, podem remover resíduos de surfactantes adsorvidos em fibras, melhorando a eficiência de acabamentos hidrofóbicos e eliminando a interferência inibidora de tensoativos em tratamentos enzimáticos.

A formação de complexos de inclusão de CD com uma variedade de corantes tem continuamente atraído o interesse da área têxtil, uma vez que as CDs são facilmente disponíveis e têm a capacidade de incluir moléculas de corante que alteram as suas propriedades. Ming Lu e Yiping Liu (2011), em seus trabalhos mostram que a formação do complexo ( $\beta$ -CD/corante) pode ocorrer com vários corantes, isso irá depender do tamanho da molécula do corante.

Na década de 90 as ciclodextrinas mostraram potencial para serem utilizadas como substâncias auxiliares para a indústria têxtil. Knittel *et al.* (1992) utilizou  $\beta$ -ciclodextrina na água de lavagem obtendo maior eficiência dos detergentes. Atualmente alguns pesquisadores têm utilizado ciclodextrinas como auxiliares nos processos de tingimento. A introdução de novos auxiliares na indústria têxtil é viável quando eles são usados em baixas concentrações, são biodegradáveis e não prejudicam a qualidade do efluente. As CDs além de serem biodegradáveis, não ocasionando problemas nos efluentes têxteis, elas melhoram a biodegradabilidade de muitas substâncias orgânicas tóxicas (ANDREAUS *et al.*, 2010 ; BUSCHMANN *et al.*, 1995).

As CDs, principalmente as  $\beta$ -CDs, tem sido estudadas para que aumentem a afinidade do corante para a fibra, e diminuam o coeficiente de difusão, agindo como

agentes de retardamento no tingimento, com consequente melhora da uniformidade do tingimento (ANDREAUS *et al.*, 2010).

Vários estudos já obtiveram resultados interessantes, como o tingimento de algodão com corante direto, feito por Cireli *et al.* (2006), onde é visto que as moléculas do corante direto são atraídas para o centro da  $\beta$ -CD, devido a essa propriedade a  $\beta$ -CD pode ser usada como um agente nivelador, tendo afinidade com o corante. No entanto, este efeito não é observado quando a  $\beta$ -CD não forma complexo com a matéria corante. Conseqüentemente, o uso de  $\beta$ -CD é limitado a alguns corantes. A CD não forma complexos com corantes que apresentem cadeias longas e planas, devido ao seu tamanho molecular, e os grupos da extremidade. Quando ocorre a complexação sempre haverá mudança importante no grau de esgotamento. Shaikh *et al.* (2012), apresenta resultados de complexação do corante oxazina – 1, utilizando  $\beta$  e  $\gamma$ -CD, em condições de pH neutro e temperatura ambiente, a complexação causa alterações significativas nas suas propriedades fotofísicas, fator este, que é aumentando em concentrações mais elevadas de CD.

Carpignano *et al.* (2010), fizeram estudos da aplicação de  $\beta$ -CD com corantes do tipo disperso aplicados em PET, e afirmam que a presença de  $\beta$ -CD em PET produz propriedades interessantes no tingimento, afetando de forma positiva a uniformidade de cor, intensidade e exaustão de banho, em geral comparáveis com aquelas obtidas utilizando tensoativos como aditivos. A formação de complexos de corante/ $\beta$ -CD, fica evidenciada a partir da análise de solubilidade isotérmica, e a  $\beta$ -CD não apresenta nenhum efeito negativo sobre o tingimento.

Outro trabalho realizado utilizando  $\beta$ -CD foi feito por Voncina *et al.* (2007) que tingiu poliacrilonitrila com corante catiônico. Os autores informam que foi obtido um tingimento com qualidade, onde a inserção da CD mudou a intensidade da cor (K/S) do produto, quando se comparou com o tingimento tradicional. Os valores de exaustão do banho foram significativamente melhorados quando a  $\beta$ -CD foi utilizada como um reagente de retardamento em substituição ao reagente de retardamento catiônico que é formado de um composto de amônio quaternário. Hou *et al.* (2010), indicam que as melhoras no tingimento são mais significativas quando se tem concentrações mais elevadas do corante e da  $\beta$ -CD. O complexo  $\beta$ -CD/corante tem massa molar aumentada, e não se difunde no interior da fibra, tendo baixa

substantividade para o substrato têxtil, isto indica que o mecanismo de retardação ao usar  $\beta$ -CD ocorre por meio da formação de complexo.

Pode-se destacar que as vantagens quando se utiliza CDs no tingimento são as seguintes: mudança na exaustão do banho, substância biodegradável, uniformidade da cor, menor tratamento de efluente, economia de corante, entre outras.

Para o tingimento de fibras de poliéster, os corantes dispersos usados são fracamente dissolvidos em água, como já mencionado anteriormente, se não se utilizar agentes surfatantes para melhorar a sua solubilidade o tingimento uniforme não é possível. Daí que, as ciclodextrinas podem substituir os surfatantes (BUSCHMANN *et al.*, 1990).

A presença de ciclodextrinas no banho de tingimento com corantes dispersos aumenta a concentração total de corante e ao mesmo tempo, a formação de complexos diminui a quantidade de moléculas de corantes livres no banho de tingimento. Por esta razão, a taxa de tingimento decresce favorecendo a igualização, resultando em um tingimento mais homogêneo e um aumento na intensidade da cor (PARLATI *et al.*, 2007).

## 2.14. PLANEJAMENTO FATORIAL

Box *et al.* (1978), mostram em seu trabalho que o planejamento experimental, representa um conjunto de ensaios estabelecidos com critérios científicos e estatísticos, com o objetivo de determinar a influência de diversas variáveis nos resultados de um dado sistema ou processo. Um planejamento fatorial é aquele no qual se investigam todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores em cada ensaio.

Para que se possa desenvolver um planejamento fatorial adequado é necessário conhecer alguns conceitos, que foram destacados por Cunico *et al.* (2008), tais como:

- Fator: cada variável do sistema em estudo;
- Nível: condições de operação dos fatores de controle investigadas nos experimentos. Geralmente são identificados por nível baixo (-) e nível alto (+);
- Resposta: parâmetro que possivelmente sofrerá influência das variáveis conforme ocorre a mudança de nível;
- Efeito: mudança ocorrida na resposta quando se muda do nível baixo (-) para o nível alto (+);

- Efeito principal: é a diferença média observada na resposta quando se muda o nível do fator de controle investigado;
- Efeitos de interação: é a metade da diferença entre os efeitos principais de um fator nos níveis de outro fator.

O planejamento experimental é uma ferramenta de grande valia para se definir uma sequência de coleta de dados, permitindo aprimoramento do processo, redução do tempo de análise e estudo das variáveis que influenciam o processo. Um planejamento fatorial, geralmente é representado por “b” e “K”, sendo o primeiro o número de níveis e o segundo o número de fatores (NEVES & SCHVARTZMAN, 2002). A condição de níveis mais utilizada é a (-) e a (+), que denotam os níveis baixos e altos do fator, sendo assim tem-se, o planejamento  $2^k$ .

Na Tabela 7 são exemplificados os cálculos dos dois tipos de efeitos em um fatorial em dois níveis com duas variáveis ( $2^2$ ) e a interpretação que pode ser atribuída a eles.

**Tabela 7** – Planejamento fatorial  $2^2$ .

Ensaio	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Resposta
1	-	-	Y <sub>1</sub>
2	+	-	Y <sub>2</sub>
3	-	+	Y <sub>3</sub>
4	+	+	Y <sub>4</sub>
Efeitos	Interpretação dos Efeitos		
Efeito principal da variável	Efeito principal estatisticamente significativo indica a magnitude da influência de cada variável sobre a resposta, portanto nos permite identificar qual variável tem maior influência na resposta.		
Efeito de interação entre as variáveis	Efeito de interação estatisticamente significativo indica que a influência de uma variável sobre a resposta depende do nível da outra (e vice-versa). Exige, portanto a análise conjunta dos efeitos principais.		

Adaptado (SANTOS, 2005)

Esta representação mostra que, se em um planejamento forem escolhidos 2 diferentes níveis para 2 fatores ( $2^2$ ), o número de experimentos diferentes a serem realizados será 4. Já se o número de fatores forem 3, tem-se  $2^3$ , e 8 ensaios a serem feitos, e assim sucessivamente.

## 2.15. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A caracterização da matéria pode ser feita de diversas formas: por microscopia eletrônica de varredura, métodos termoanalíticos (calorimetria exploratória diferencial e a difração em raios-X), métodos espectroscópicos (espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier e espectroscopia Raman). Dos quais será destacada a espectroscopia no infravermelho (IV).

A espectroscopia na região do infravermelho (IV) é uma técnica muito utilizada na identificação de compostos orgânicos. Ela está baseada na interação entre uma onda eletromagnética, com comprimento de onda no infravermelho, e a matéria. Para Silverstein *et al.* (1994), a radiação infravermelha compreende a faixa do espectro que vai de comprimento de onda de 800 nm a 1 mm. No entanto a região de interesse, frequentemente utilizada em análise espectroscópica de compostos orgânicos, corresponde à faixa que vai de 2,5 a 25  $\mu\text{m}$ , e está relacionada com a energia vibracional das ligações nas moléculas.

De acordo com Costa (2006), quando a onda interage com a matéria ela poder ser absorvida causando vibrações das ligações químicas do material. Cada ligação química numa molécula vibra com uma frequência característica dessa ligação. Como pode ser notado na Tabela 8.



**Tabela 8** – bandas de absorção de luz no infravermelho das principais espécies orgânicas.

<b>Grupo funcional</b>	<b>Banda de absorção (<math>cm^{-1}</math>)</b>
C = O / OH	3500 – 3400
Grupos eletronegativos (ácido clorídrico, ciclo butanona)	1760
OC = O (Ésteres saturados)	1740
HC = O (Aldeídos)	1725
CC = OC (Cetonas)	1715
CH <sub>2</sub>	1500 – 1400
O – CH <sub>3</sub>	1450
C – CH <sub>3</sub>	1375
C – O (Ésteres, fenóis, éter fenílico e vinil éter)	1300 – 1150
C – O (Ésteres saturados)	1125
C – O (Álcoois)	1200 – 1000
C – O (Álcoois primários)	1075 – 1000

SILVERSTEIN *et al.* (1994).

Sabendo que cada tipo de ligação tem uma frequência natural de vibração, e ligações do mesmo tipo em compostos diferentes têm diferentes ambientes, segundo Santos (2005) duas moléculas de diferentes estruturas, certamente terão espectros na região infravermelha diferentes. Assim sendo, o espectro na região IV pode ser usado como uma impressão digital da molécula.

A utilização da espectroscopia na região do infravermelho pode ser usada para investigar informações sobre corantes, polímeros (PET), CDs e os complexos formados.

## CAPÍTULO III

### MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. MATERIAIS

O material utilizado no procedimento de tingimento incluindo os principais reagentes e equipamentos são descritos a seguir. Para garantir a reprodutibilidade do processo foram utilizados substrato e produtos auxiliares de mesma procedência.

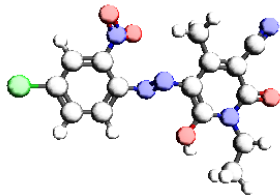
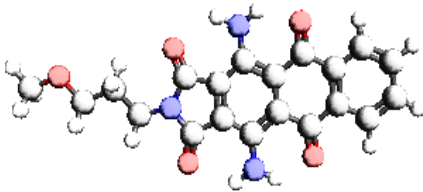
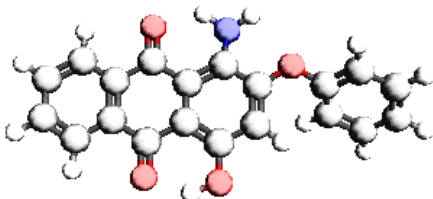
##### 3.1.1. Substrato

Tecido de malha 100% PET, gramatura de  $212,67 \pm 0,02 \text{ g/m}^2$ , proveniente da Indústria Têxtil Sintex Tinturaria.

##### 3.1.2. Corantes

Os corantes utilizados foram da classe disperso, Vermelho disperso E-2BL (C.I. Disperse Red 60), Amarelo disperso (C.I. Disperse Yellow 211), Azul turquesa disperso SB-G (C.I. Disperse Blue 60), provenientes da Industria Golden Química Ltda. Na Tabela 9 são apresentadas as estruturas e massa molar de cada corante.

**Tabela 9** – Características dos corantes.

Corante	Estrutura Química	Massa Molar (g.mol <sup>-1</sup> )
Amarelo Disperso	 $C_{15}H_{12}ClN_5O_4$	361,74
Azul Disperso	 $C_{20}H_{17}N_3O_5$	379,37
Vermelho Disperso	 $C_{20}H_{13}NO_4$	331,32

### 3.1.3. Auxiliares

Os produtos auxiliares usados na etapa de tingimento foram: dispersante Goldsolt dsp, igualizante Goldgen PES CONC, Goldwet RB do fornecedor Golden Química Ltda. Na etapa de lavagem: Carbonato de Sódio, e detergente Quiralon Tex líq.

### 3.1.4. Ciclodextrina

A ciclodextrina utilizada na pesquisa foi a  $\beta$ -ciclodextrina, designada comercialmente como CAVAMAX W7, fornecida pela Wacker Chemical Co, com massa molar de  $1135 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  teor de umidade de 16 %.

### 3.1.5. Equipamentos

Os equipamentos utilizados no desenvolvimento deste trabalho estão listados a seguir:

- Máquina tingimento AT1 – SW, KIMAK, 220 V ;
- Agitador de tubos QL – 901, Biomixer Vortex – 127 V
- Agitador Magnético Q – 261 – 12, Quimis – 110 V;
- Balança analítica PLE 200 – 3, Kern – 220 V;
- Estufa para esterificação e secagem LS 1.5, Logen – 220 V;
- Secadora Intelligent, Brastemp – 127 V;
- Lavadora Intelligent, Brastemp – 127 V;
- Cabine de Luz LBM, Mathis – 220V;
- Espectrofotômetro de remissão Spectrum 550, Datacolor – 127 V.

## 3.2. MÉTODOS

Para atingir o objetivo deste trabalho, foram escolhidos como substâncias hóspedes 3 corantes dispersos com massa molares diferentes e a molécula hospedeira escolhida foi a  $\beta$ -CD. Fez-se o tingimento ou inserindo a  $\beta$ -CD diretamente no processo, ou por meio da complexação utilizando dois métodos diferentes de se produzir o complexo. Foram usadas as seguintes etapas, que serão descritas nas próximas etapas:

- Análise por espectroscopia na região do infravermelho dos corantes,  $\beta$ -CD e PET (Seção 3.2.1);
- Modelagem Molecular utilizando os software AVOGADRO e MOPAC2012 (Seção 3.2.2);
- Lavagem das malhas de PET (Seção 3.2.3);

- Tingimento convencional seguindo receita da indústria têxtil Sintex e Golden Química do Brasil (Seção 3.2.4);
- Planejamento Fatorial (Seção 3.2.5);
- Tingimento de PET através de processo a alta temperatura com inserção de  $\beta$ -CD (SALEM, 2010; CARPIGNANO *et al.*, 2010) (Seção 3.2.6);
- Complexação dos corantes utilizando  $\beta$ -CD através do método de mistura Física (HEDGES, 1998), e por amassamento (MARTINS & VEIGA, 2002; CIRRI *et al.*, 2005; CUNHA-FILHO *et al.*, 2007) (Seção 3.2.7);
- Avaliação da cor por colorimetria instrumental (VALLDEPERAS, 1994) (Seção 3.2.8);
- Análise por espectroscopia na região do infravermelho do complexo formado.

### 3.2.1. Análise por espectroscopia na região do infravermelho dos corantes, $\beta$ -CD e PET

Foi feita a análise por espectroscopia na região do infravermelho de amostras dos corantes amarelo disperso, azul disperso e vermelho disperso, de  $\beta$ -CD, e da malha de PET usando-se um espectrômetro FTIR Bomem, mod. MB-100.

### 3.2.2. Modelagem Molecular

Os modelos da estrutura molecular tridimensional dos corantes amarelo, azul e vermelho disperso, foram construídos utilizando os software Avogadro e MOPAC2012, e foram consideradas como geometrias de referência para a verificação das possíveis interações entre  $\beta$ -CD e corante. Neste mesmo programa foi realizada a mensuração de átomo a átomo das moléculas, e assim foi possível verificar as maiores extensões tanto longitudinalmente quanto transversalmente.

### 3.2.3. Lavagem

As malhas 100% PET provenientes da indústria Sintex foram lavadas, em um processo doméstico, na Lavadora Intelligent, Brastemp, em um período de 2 horas

utilizando  $4 \text{ g L}^{-1}$  de detergente Quiralon Tex líq, após foi realizada a secagem, na Secadora Intelligent, Brastemp em um período de 1,5 h.

#### 3.2.4. Tingimento Convencional

O Tingimento realizado seguiu a receita fornecida pelas indústrias têxteis Sintex e Golden Química do Brasil. Os corantes dispersos, como já foram mencionados, são de baixa solubilidade, antes de inseri-lo diretamente no banho, fez-se a dispersão do corante, empastando-o em água fria, após vertendo-o em água morna ( $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , aproximadamente). A inserção de água morna deve ser feita lentamente, sob baixa agitação, utilizando agitador magnético. Assim tem-se uma solução de corante em água, que será adicionada ao banho de tingimento. A solução de corante e água preparada foi de 1/100.

A malha de PET juntamente com a solução de corante foi inserida com os auxiliares, Goldsolt DSP, Goldwet RB e Goldgen PES CONC, todas da empresa Golden Química do Brail Ltda, nos recipientes cilíndricos da máquina de tingir AT1 - SW – KIMAK, sendo este processo do tipo *all – in*, ou seja todos os produtos de tingimento foram inseridos no começo do processo, não de maneira dosada. A quantidade de água destilada inserida varia de acordo com a massa do substrato têxtil, sendo que a relação de banho sempre foi mantida aproximadamente 1:20 (g : mL).

Após, os recipientes foram levados até a máquina KIMAK e iniciou-se o processo de tingimento. Neste processo, tem-se a elevação da temperatura em quatro etapas: aquecimento de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  –  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  com taxa de  $3,5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ; aquecimento de  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  –  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  com taxa de  $3 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ; aquecimento de  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  –  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  com taxa de  $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ; e manteve-se a temperatura de  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  até o tempo final, 110 minutos, no total.

Logo após o tingimento o corante não fixado na fibra foi removido por meio de uma lavagem a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , em solução de água (relação 1:50) contendo sabão ( $2,5 \text{ g L}^{-1}$ ) e carbonato de sódio ( $2,5 \text{ g L}^{-1}$ ), por 40 minutos. Em seguida, a malha foi enxaguada e seca em temperatura ambiente.

### 3.2.5. Planejamento Fatorial

No tingimento de malhas de PET, por esgotamento em alta temperatura, foram utilizados planejamentos fatoriais completos para avaliar a influência das variáveis estudadas sobre a intensidade de cor. Os planejamentos serão apresentados a seguir, no capítulo Resultados e Discussões. No tingimento de malhas PET com inserção direta de  $\beta$ -CD foi utilizado um planejamento fatorial completo  $2^3$  para avaliar a influência das variáveis estudadas. As variáveis e níveis desse planejamento fatorial completo  $2^3$  estão ilustrados na Tabela 10.

**Tabela 10** – Níveis para os fatores codificados, do planejamento fatorial  $2^3$  com três pontos centrais.

Variáveis	-1	0	+1
% de corante	1%	2%	3%
Mol de $\beta$ -CD/mol de corante	1 : 1	1,5 : 1	2 : 1
Tempo	90 min	120 min	150 min

Também foram realizados dois planejamentos fatoriais  $2^2$  no processo de tingimento de malhas PET com inserção no banho de tingimento, de complexos formados dos corantes com  $\beta$ -CD, como pode-se ver nas Tabelas 11 e 12.

**Tabela 11** – Níveis para os fatores codificados, do planejamento fatorial  $2^2$ , método de complexação por mistura física.

Variáveis	-1	+1
Processo	Sem formar complexo	Método de mistura física
$\beta$ -Ciclodextrina	1 : 1	2 : 1

**Tabela 12** – Níveis para os fatores codificados, do planejamento fatorial  $2^2$ , método de complexação amassamento.

Variáveis	-1	+1
Processo	Sem formar complexo	Método de amassamento
$\beta$ -Ciclodextrina	1 : 1	2 : 1

### 3.2.6. Tingimento de PET utilizando $\beta$ -CD

Este processo foi realizado da mesma maneira do que o convencional, mas com inserção de  $\beta$ -CD juntamente com os outros produtos, no início do tingimento. Utilizou-se duas quantidades diferentes de  $\beta$ -CD, a primeira com relação molar 1:1 (Corante :  $\beta$ -CD) e a segunda 1:2, para cada um dos corantes usados.

Após o tingimento o corante não fixado na fibra foi removido por meio de de uma lavagem, feita na máquina AT1, a 40 °C em solução de água (relação 1:50) contendo sabão (2,5 g L<sup>-1</sup>) e carbonato de sódio (2,5 g L<sup>-1</sup>), por 40 minutos. Depois, a malha foi enxaguada em água corante durante 5 min. A secagem foi realizada na secadora Intelligent, Brastem, durante 50 minutos e depois em estufa LS 1.5, Logen, por mais 30 minutos.

Depois de devidamente secos, os artigos tintos foram levados até a cabine de luz, LBM, Mathis, e foi feita a comparação visual entre o processo convencional e o com inserção de CD, sob iluminante D<sub>65</sub>, além de se verificar se havia ocorrido a formação de algum barramento ou se haviam manchas espalhadas nas malhas.

### 3.2.7. Complexação e tingimento

O complexo de inclusão foi preparado por dois métodos, sendo a mistura física e o amassamento. Estes métodos foram aplicados separadamente, para cada corante. No primeiro método, a molécula a ser encapsulada (corante) foi adicionada, no estado sólido, juntamente com a  $\beta$ -CD nas proporções molares de 1:1 e 2:1 ( $\beta$ -CD : Corante) e, em seguida misturada e deixada em repouso por 72 h em gral, à temperatura ambiente e sob o abrigo da luz. Já no método de amassamento, os corantes foram levados a um gral, e adicionou-se  $\beta$ -CD, nas proporções molares de 1:1 e 2:1 ( $\beta$ -CD : Corante), e 0,1



mL de água destilada foi utilizado para umedecer a mistura e promover a inclusão da molécula. Com um pistilo fez-se o amassamento durante 30 min. Posteriormente fez-se a secagem em estufa em temperatura ambiente durante 12 h.

Com os complexos preparados, foi realizado o tingimento convencional, mas ao invés de se inserir corante puro, foi adicionado ao banho de tingimento o complexo preparado. Seguiu-se a lavagem, secagem, e análise em cabine de luz como já descrito na Seção 3.2.6.

### 3.2.8. Avaliação da cor

A avaliação da cor foi realizada no espectrofotômetro de remissão Datacolor Spectrum 550, foi utilizado como amostra padrão uma amostra de malha 100 % PET não tinta, proveniente da indústria Sintex do mesmo lote dos artigos tintos.

Foram realizadas cinco tomadas de cor no espectrofotômetro, que gerou como documento de saída, gráficos de intensidade colorísticas (K/S) e coordenadas tricromáticas, espaço CIElab.

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 4.1. GEOMETRIA MOLECULAR DOS CORANTES

Nesta etapa foi realizada a modelagem molecular dos corantes, de acordo com a Seção 3.2.2. Os resultados são apresentados na Tabela 16.

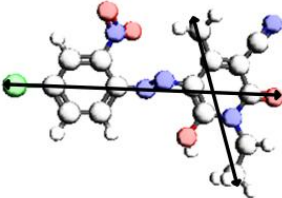
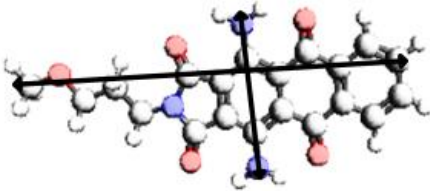
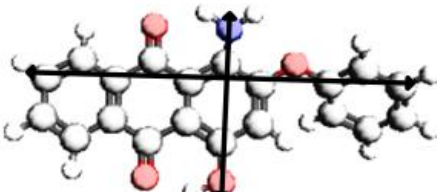
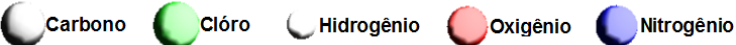
A partir da literatura sobre a utilização de  $\beta$ -ciclodextrina no tingimento têxtil, é evidente que um dos principais motivos que determina se um complexo é formado ou não é o tamanho da molécula (HARATA, 1998 ; VENTURI *et al.*, 2008) , visto que o processo de complexação se dá ao deslocar-se a água, que está na cavidade da ciclodextrinas, para incluir uma molécula hospede, assim, de acordo com a geometria do corante a inclusão na cavidade da ciclodextrina será dificultada ou facilitada.

Existem vários programas computacionais que permitem a representação e o cálculo de várias propriedades moleculares, essa ferramenta é direcionada ao estudo das características e propriedades das moléculas. A representação da estrutural molecular tridimensional nos programas computacionais e a construção de modelos moleculares foram de grande importância para a análise geométrica e molecular dos corantes, comparando-os com as dimensões da  $\beta$ -CD encontradas na literatura.

De acordo com a IUPAC, a investigação das estruturas e das propriedades moleculares pelo uso de química computacional e técnicas de visualização gráfica, visa fornecer uma representação tridimensional da molécula, sob um dado conjunto de circunstâncias (SANT'ANNA, 2005).

Na Tabela 13, têm-se as dimensões máximas, transversais e longitudinais dos corantes dispersos utilizados, calculadas com o programa MOPAC2012.

**Tabela 13** - Geometria molecular dos corantes utilizados no tingimento.

Estrutura	Formula Molecular	Dimensões (Å)
	$C_{15}H_{12}ClN_5O_4$	Longitudinal : 12,11 Transversal <sub>máx</sub> : 5,83
Corante amarelo disperso		
	$C_{20}H_{17}N_3O_5$	Longitudinal : 15,06 Transversal <sub>máx</sub> : 6,79
Corante azul disperso		
	$C_{20}H_{13}NO_4$	Longitudinal: 12,14 Transversal <sub>máx</sub> : 6,59
Corante vermelho disperso		
		

Com a modelagem das estruturas dos corantes apresentadas na Tabela 13, a sua visualização tridimensional facilita o entendimento das relações entre  $\beta$ -CD e o corante, devido a seu formato e tamanho.

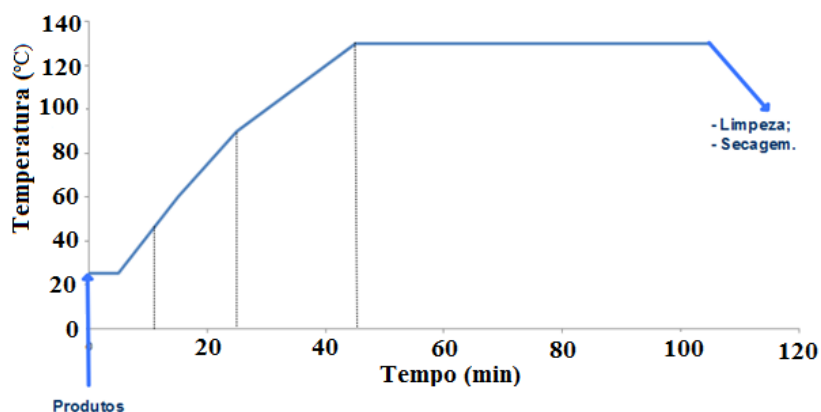
O número de unidades de glicose da ciclodextrina determina o diâmetro interno e o volume de sua cavidade. A ciclodextrina utilizada foi a  $\beta$ -CD, que apresenta 7 unidades de glicopiranosose, e tem uma cavidade com aproximadamente 6,5 Å de diâmetro, sendo capaz de encapsular compostos aromáticos e heterocíclicos, como é o caso dos três corantes apresentados (ANDREAUS *et al.*, 2010).

Em seus estudos *Andreaus et al.* (2010), informam que a formação de um complexo de inclusão depende de um ajuste geométrico entre a molécula hóspede, corante, e a cavidade da molécula hospedeira,  $\beta$ -CD e da planaridade da molécula do hospede. Como se pode notar na Tabela 2 têm-se as dimensões máximas longitudinais e transversais de cada corante, e observa-se que o corante amarelo disperso apresenta tamanho máximo transversal 5,83 Å que é inferior ao diâmetro da cavidade da  $\beta$ -CD. Já os corantes azul disperso e vermelho disperso apresentam dimensão transversal superior, de 6,79 Å e 6,59 Å, respectivamente, que são ligeiramente maiores que o diâmetro da cavidade da  $\beta$ -CD. Com os valores encontrados apenas o corante amarelo poderia ser inserido de maneira total na  $\beta$ -CD, no entanto *Venturi et al.* (2008), indicam que a complexação pode ser integral ou parcial, fator este, que permite que qualquer um dos corantes possa ser complexado, de maneira integral ou parcial, pois apresentam dimensões compatíveis com a cavidade interna da  $\beta$ -CD. Vale ressaltar que segundo *Rekharsky e Inoue* (1998), as interações de Van der Waals são dependentes tanto do tamanho quanto da forma da molécula inclusa, além destas forças serem criticamente dependentes da distância entre as moléculas, assim, podemos esperar uma tendência maior na presença de forças induzidas na complexação do corante amarelo disperso, devido suas características dimensionais frente aos outros dois corantes, azul e vermelho disperso. Outro fator importante levantado por *Takahashi* (1998) está relacionado com o tamanho longitudinal da molécula hóspede, já que a  $\beta$ -CD tem cone de aproximadamente 7,9 Å, assim, quando uma molécula de substrato é muito longa para se acomodar em uma cavidade, a sua outra extremidade também é responsável pela formação de complexo. As moléculas dos corantes amarelo e vermelho disperso apresentam dimensões longitudinais muito próximas, 12,11 e 12,14 Å, diferentemente da molécula do corante azul disperso, que apresenta tamanho longitudinal de 15,06 Å. Nenhuma delas pode ser incluída de forma integral na cavidade de uma única molécula de  $\beta$ -CD, visto que esta CD tem tamanho longitudinal inferior, 7,9 Å, no entanto *Szejtli* (1998), mostra que os complexos podem se formar nas seguintes relações ( $\beta$ -CD:substrato) 1:2, 2:1, 2:2, 3:1, 3:2, etc. Tendo mais de uma  $\beta$ -CD, o tamanho longitudinal não seria um agravante, mas vale ressaltar que para que haja a complexação integral toda molécula deve ficar dentro da cavidade da ciclodextrina, e as moléculas dos corante azul e vermelho disperso, como já comentado, apresentam tamanhos superiores, permitindo assim, apenas a complexação parcial, diferentemente da

molécula do corante amarelo disperso, que pode ser complexado de maneira integral por mais de uma  $\beta$ -CD, devido todas suas dimensões serem compatíveis com as dimensões da  $\beta$ -CD.

#### 4.2. TINGIMENTO CONVENCIONAL

Nesta fase de pesquisa, seguiu-se a metodologia descrita na Seção 3.2.4. As Figuras 19 e 20 são os gráficos de tingimento e de lavagem, este último necessário para a avaliação real do corante fixado no artigo.



**Figura 19** - Gráfico de tingimento de PET por processo de Esgotamento a alta temperatura.

As três rampas de aquecimento proporcionam a montagem ideal do corante no têxtil, de acordo com Cegarra & Valdeperas (1981), essa região é chamada de região crítica do processo de tingimento, e os problemas de igualização, manchamento e outras irregularidades normalmente surgem nesta região, a inserção da  $\beta$ -CD proporciona uma melhora nesta região, podendo diminuir o tempo de tingimento, levando ao aumento da produção industrial. Nesta pesquisa diminui-se o tempo de tingimento e obteve-se valores colorísticos superiores aos encontrados no tingimento convencional.

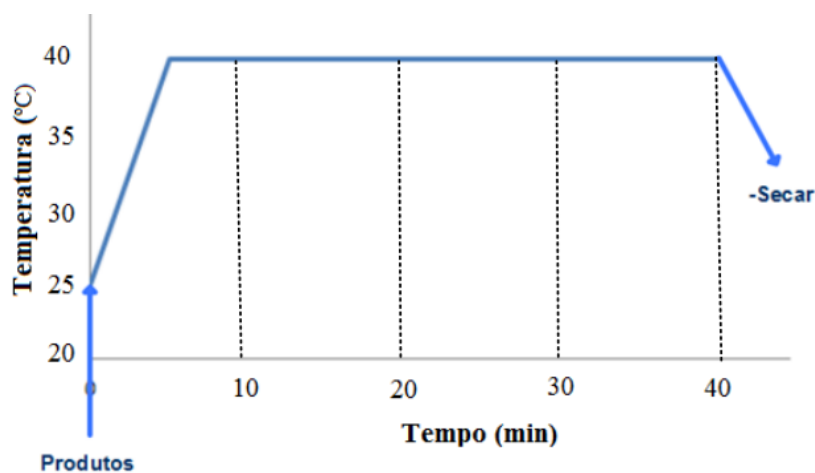
Os produtos e suas respectivas quantidades são apresentados na Tabela 14, sendo constituintes das receitas fornecidas pela indústria Sintex e Golden Química do Brasil.

**Tabela 14** – Receita de tingimento de PET

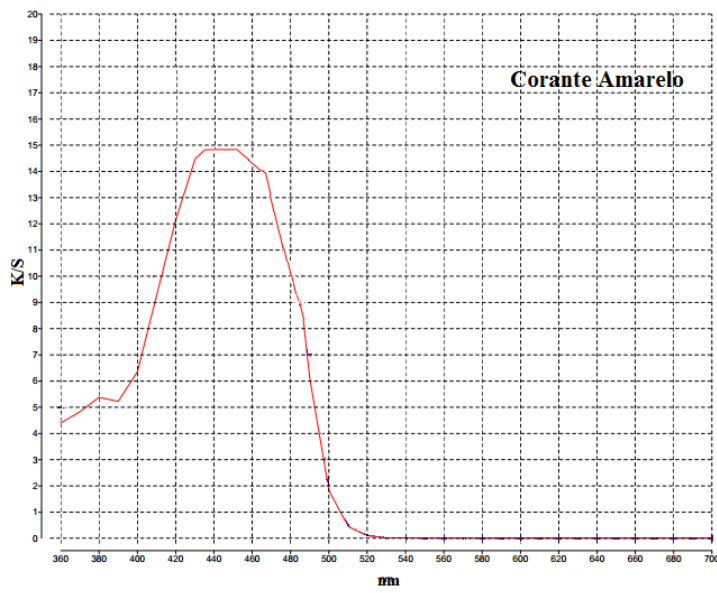
Produtos	Corante (spf)		
	1 %	2 %	3 %
Dispersante	0,5 g L <sup>-1</sup>	0,5 g L <sup>-1</sup>	0,5 g L <sup>-1</sup>
Umectante	0,3 g L <sup>-1</sup>	0,3 g L <sup>-1</sup>	0,3 g L <sup>-1</sup>
Igualizante	0,8 g L <sup>-1</sup>	0,5 g L <sup>-1</sup>	0,3 g L <sup>-1</sup>
Mol de $\beta$ -CD/ mol de corante	1:1	-	1:1
	2:1	-	2:1

Todos os produtos foram inseridos juntos nos recipientes cilíndricos da AT1, processo *all – in* . A relação de banho utilizada foi 1:22 (g:mL), temperatura de 130 °C, pH neutro e os auxiliares, Goldsolt DSP, Goldwet RB e Goldgen PES CONC, todos da empresa Golden Química do Brail Ltda.

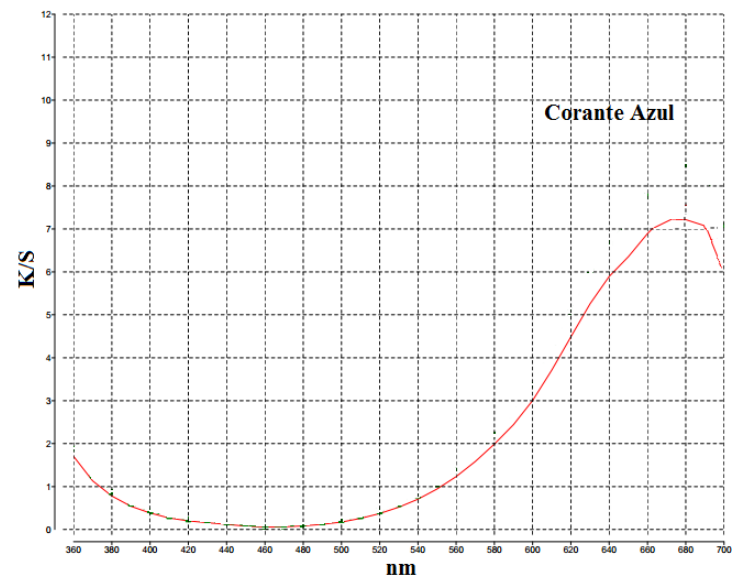
Após o tingimento seguiram-se os procedimentos de lavagem já indicados na Seção 3.2.4. Parlati *et al.* (2007), informam que essa lavagem faz-se necessária para remover o corante não fixado na fibra. Na Figura 20 pode-se visualizar esse processo.

**Figura 20** - Processo de lavagem de malhas PET tintas com corante disperso.

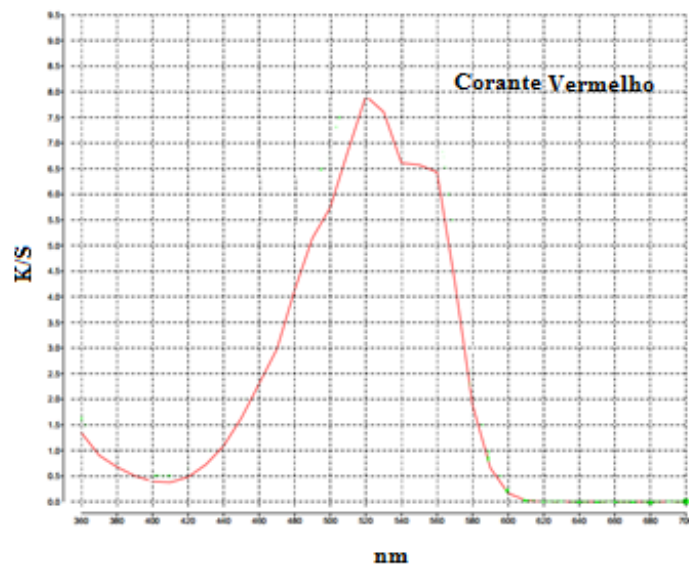
Os resultados dos testes realizados com a metodologia descrita na Seção 3.2.4.são apresentados na Figura 21, tingimento convencional utilizando os três corantes, amarelo, azul e vermelho disperso.



(a)



(b)



(c)

**Figura 21** – Gráficos de K/S de tingimento Convencional com os corantes dispersos: amarelo (a), azul (b) e vermelho (c).

Os valores da intensidade colorística são apresentados na Tabela 15.

**Tabela 15** – Valores da intensidade colorística (K/S) do tingimento convencional de malhas de PET utilizando corantes amarelo, azul e vermelho disperso.

<b>Corante disperso</b>	<b>K/S</b>
Amarelo	14,90 ± 0,10
Azul	7,20 ± 0,15
Vermelho	7,90 ± 0,13

Na Tabela 15, observa-se que os valores de K/S do tingimento convencional de malhas de PET realizado com o corante amarelo é superior aos outros dois corantes, isso se deve ao fato dos valores das coordenadas tricromáticas da cor, e este pico ocorre na faixa espectral de 440 – 460 nm. Já para os dois outros tingimentos convencionais, utilizando os corantes azul e vermelho, os K/S são próximos, mas cada um apresenta seu pico em uma faixa espectral, sendo 680 nm para o tingimento realizado com o corante azul disperso e 520 nm para o tingimento realizado com o corante vermelho disperso. Devido a diferença das coordenadas de cada cor, não se deve comparar os K/S de corantes diferentes.

### **4.3. TINGIMENTO COM $\beta$ -CD ADICIONADA DIRETAMENTE AO BANHO DE TINTURA**

#### **4.3.1. Tingimento com corante amarelo disperso**

Na Tabela 16 os resultados dos testes realizados relativos às metodologias descritas nas Seções 3.2.5, 3.2.6 e 3.2.8 com corante amarelo disperso são apresentados.



**Tabela 16** - Resultado do planejamento fatorial completo  $2^3$ , utilizado para avaliar a influência das variáveis sobre a resposta (K/S) para o corante amarelo disperso.

Ensaio	% Corante	Mol de $\beta$ -CD/ mol de corante	Tempo de tingimento	Resposta (K/S)
1	-	-	-	16,90
2	+	-	-	18,80
3	-	+	-	17,50
4	+	+	-	18,95
5	-	-	+	18,20
6	+	-	+	18,5
7	-	+	+	18,75
8	+	+	+	19,50
9	0	0	0	18,50
10	0	0	0	18,20
11	0	0	0	18,00

Através da realização do planejamento fatorial completo  $2^3$  foi possível verificar a influência de cada parâmetro, % de corante, razão molar de  $\beta$ -CD/corante e tempo de tingimento na variável resposta K/S no processo de tingimento de malha PET com corante amarelo disperso. O menor valor de resposta é encontrado no ensaio 1, de menor nível para todos os parâmetros, sendo o valor da intensidade colorística de 16,90. Já o maior valor de K/S é encontrado na ensaio 8, de maior nível para todos os parâmetros, 19,50.

Na Tabela 17 apresenta-se o efeito principal das variáveis em relação à resposta K/S, cálculo feito pelo software Designer Expert 7.13.

**Tabela 17** - Efeito principal e efeito de interação entre as variáveis, e a contribuição percentual dos efeitos sobre o fator resposta para o tingimento de malha de PET utilizando corante amarelo disperso e  $\beta$ -CD.

Variável	Corante amarelo disperso	
	Efeito	Contribuição (%)
A - % de corante	1,10	47,62
B - Mol de $\beta$ -CD / Mol de corante	0,57	13,01
C - Tempo de tingimento	0,70	19,28
Interação A×B	-	-
Interação B×C	0,20	1,37
Interação A×C	-0,57	13,01

Nesta tabela é possível verificar que o parâmetro % de corante (A) apresenta maior contribuição 47,62 % no aumento da variável resposta K/S, no entanto, os outros parâmetros, razão molar de  $\beta$ -CD/corante e tempo de tingimento também apresentam valores significativos, contribuindo 13,01 % e 19,28 % no aumento da variável resposta.

Todos os efeitos são significativos exceto o efeito de interações A×B que foi descartado por meio de análise de gráfico normal realizado no software Designer Expert.

#### 4.3.2. Tingimento com corante azul disperso

A Tabela 18 contém os resultados dos testes realizados relativos à metodologia descrita nas Seções 3.2.5, 3.2.6 e 3.2.8 com corante azul disperso.

**Tabela 18** - Resultado do planejamento fatorial completo  $2^3$ , utilizado para avaliar a influência das variáveis sobre a resposta (K/S) para o corante azul disperso.

Ensaio	% Corante	Mol de $\beta$ -CD/ mol de corante	Tempo de tingimento	Resposta (K/S)
1	-	-	-	8,45
2	+	-	-	16,50
3	-	+	-	9,00
4	+	+	-	18,20
5	-	-	+	9,30
6	+	-	+	17,75
7	-	+	+	11,35
8	+	+	+	21,70
9	0	0	0	15,20
10	0	0	0	14,20
11	0	0	0	15,90

Os valores da variável resposta máxima e mínima são encontrados nas mesmas condições dos ensaios realizados com o corante amarelo. A resposta máxima é atingida quando se utiliza os níveis superiores de todos os parâmetros, ensaio 8, K/S de 21,70. Já o valor da resposta mínima é encontrada no ensaio 1, K/S 8,45.

Na Tabela 19 apresenta-se o efeito principal das variáveis em relação à resposta K/S, cálculo feito pelo software Designer Expert 7.13.

**Tabela 19** - Efeito principal e efeito de interação entre as variáveis, e a contribuição percentual dos efeitos sobre o fator resposta para o tingimento de malha de PET utilizando corante azul disperso e  $\beta$ -CD

Variável	Corante azul disperso	
	Efeito	Contribuição (%)
A - % de corante	9,01	87,29
B - Mol de $\beta$ -CD / Mol de corante	2,06	4,57
C - Tempo de tingimento	1,99	4,25
Interação AxB	0,76	0,62
Interação BxC	0,54	0,94
Interação AxC	0,39	0,16

Com a Tabela 19 é possível verificar que o parâmetro % de corante (A) apresenta maior contribuição 87, 29 % no aumento da variável resposta K/S, mesmo parâmetro apresentado como maior contribuição no tingimento com corante amarelo disperso. Os outros parâmetros razão molar de  $\beta$ -CD/corante e tempo de tingimento, também apresentam valores significativo, sendo sua contribuição relevante para o tingimento.

#### 4.3.3. Tingimento com corante vermelho disperso

Na Tabela 20 foram colocados os resultados dos testes realizados relativos à metodologia descrita nas Seções 3.2.5, 3.2.6 e 3.2.8, com corante vermelho disperso

**Tabela 20** - Resultado do planejamento fatorial completo  $2^3$ , utilizado para avaliar a influência das variáveis sobre a resposta (K/S) para o corante vermelho disperso.

Ensaio	% Corante	Mol de $\beta$ -CD/ mol de corante	Tempo de tingimento	Resposta (K/S)
1	-	-	-	7,60
2	+	-	-	14,20
3	-	+	-	9,60
4	+	+	-	17,70
5	-	-	+	8,00
6	+	-	+	18,00
7	-	+	+	8,40
8	+	+	+	18,80
9	0	0	0	14,90
10	0	0	0	15,75
11	0	0	0	15,30

Com a Tabela 20, constata-se que nos três tingimentos de malha de PET com os corantes dispersos escolhidos, os valores de máximos e mínimos de K/S ocorrem nos ensaios 8 e 1, e para o tingimento utilizando o corante vermelho disperso esses valores são 18,80 e 7,70, respectivamente.

Na Tabela 21 apresenta-se o efeito principal das variáveis em relação à resposta K/S, cálculo feito pelo software Designer Expert 7.13.

**Tabela 21** - Efeito principal e efeito de interação entre as variáveis, e a contribuição percentual dos efeitos sobre o fator resposta para o tingimento de malha de PET utilizando corante vermelho disperso e  $\beta$ -CD

Variável	Corante vermelho disperso	
	Efeito	Contribuição (%)
A - % de corante	8,78	84,15
B - Mol de $\beta$ -CD / Mol de corante	1,68	3,07
C - Tempo de tingimento	1,03	1,15
Interação AxB	0,48	0,25
Interação BxC	1,42	2,22
Interação AxC	-1,07	1,26

A análise feita a partir da Tabela 21 é possível concluir que o parâmetro de maior contribuição no aumento da variável resposta é a % de corante, apresentando contribuição de 84, 15 %. Mas todos os parâmetros apresentam efeito significativo diante da variável resposta, comportamento comum aos outros tingimentos, e as interações entre os parâmetros apresentam baixa contribuição, devido ao valor de seu efeito.

#### 4.3.4. Análise comparativa dos tingimentos de malhas de PET com corantes disperso

Ao analisar as Tabelas 16, 18 e 20 percebe-se que ao mudar do nível inferior (-) para o superior (+) em qualquer tingimento todas as variáveis apresentam influências positivas, indicando que a resposta monitorada aumenta juntamente com o incremento da variável. Os melhores resultados de K/S foram obtidos no tingimento com 3% de corante, relação molar de  $\beta$ -CD/corante 2:1 e tempo de tingimento de 150 minutos, os K/S obtidos foram 19,50; 21,70 e 18,80, respectivamente para os corantes amarelo, azul e vermelho disperso, já mencionados. Estes resultados estão de acordo com os trabalhos de Carpignano *et al.* (2010) que tingiram fibras de PET inserindo  $\beta$ -CD e apresentaram melhor rendimento colorístico e igualização quando se utilizou a razão molar de  $\beta$ -CD/corante de 2:1.

Nos tingimentos com corante azul e vermelho disperso a % de corante apresenta contribuição de 87,29 % e 84,15 %, vide Tabelas 17, 19 e 21, mostrando que

a mudança de nível desta variável tem maior influência sobre a variável resposta K/S. Já o valor da contribuição da variável % de corante quando se faz o tingimento com o corante amarelo disperso é de 47,62 % valor este muito diferente dos dois outros tingimentos utilizando os corantes azul e vermelho disperso. Tal fato pode ser explicado pela estrutura química do corante, suas dimensões, planaridade e polaridade. Os dois primeiros corante são da classe antraquinônico e o amarelo disperso é um corante Azo, como já mostrado na Tabela 2. Essa diferença possibilita interações diferentes com a molécula hospedeira,  $\beta$ -CD, e a influência da interação entre a molécula da  $\beta$ -CD e a do corante pode ser analisada pela variável mol de  $\beta$ -CD/mol de corante, pois quanto maior o efeito principal desta variável maior sua contribuição para o tingimento. E ficou claramente demonstrado que a contribuição no tingimento com corante amarelo disperso é maior do que com os outros dois corantes, 13,01 % (amarelo), 4,57 % (azul) e 3,07 % (vermelho), valores apresentados nas Tabelas 17, 19 e 21. Também se constatou no tingimento com o corante amarelo disperso, que o parâmetro mol de  $\beta$ -CD/mol de corante influenciou positivamente a variável resposta, de maneira mais significativa do que os outros corantes, e este resultado é coerente com o trabalho apresentado por Shaikh et al (2012). Concentrações mais elevadas de CD (relação molar 2:1, CD:corante) apresentam melhorias no tingimento mais relevantes, com a provável maior formação de complexo.

Vončina *et al.* (2006), também observaram, como neste trabalho, que a inserção de ciclodextrinas no tingimento provoca certo aumento no K/S, a CD age como agente retardante de tingimento.

O comportamento diferenciado dos efeitos principais quando se fez o tingimento com o corante amarelo disperso fica evidente quando se analisa as Tabelas 17, 19 e 21, enquanto o comportamento dos corantes azul e vermelho disperso são muito semelhantes, o que leva a crer que o corante amarelo foi complexado pela  $\beta$ -CD e teve suas características mudadas, fazendo com que seu tingimento apresente este diferencial tanto na intensidade de cor quanto na igualização, e de acordo com Zhang *et al.* (2006), a ciclodextrina pode formar complexos de inclusão com corantes azo, como é o caso do corante amarelo.

#### 4.4. PREPARAÇÃO DOS COMPLEXOS E AVALIAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os ensaios foram realizados de acordo com o descrito na Seção 3.2.1. Além desta, também foi realizada a análise por espectroscopia na região do infravermelho nas amostras de complexo  $\beta$ -CD e corante, através do método 3.2.7.

A utilização do método de espectroscopia FT – IR, para a verificação da formação de complexo, neste caso corante: $\beta$ -CD, conta com a observação de mudanças espectrais devido às vibrações do grupo de átomos envolvidos na interação.

As espectroscopias de absorção na região do infravermelho dos corantes,  $\beta$ -CD e complexos são apresentadas nas Figuras 22 a 24.

Nas figuras observam-se algumas bandas vibracionais mais intensas para cada composto. De acordo com Bergamasco (2000), as bandas vibracionais características da  $\beta$ -CD podem ser apresentadas na Tabela 22.

**Tabela 22** – Modo de vibração de determinadas bandas de FT-IR.

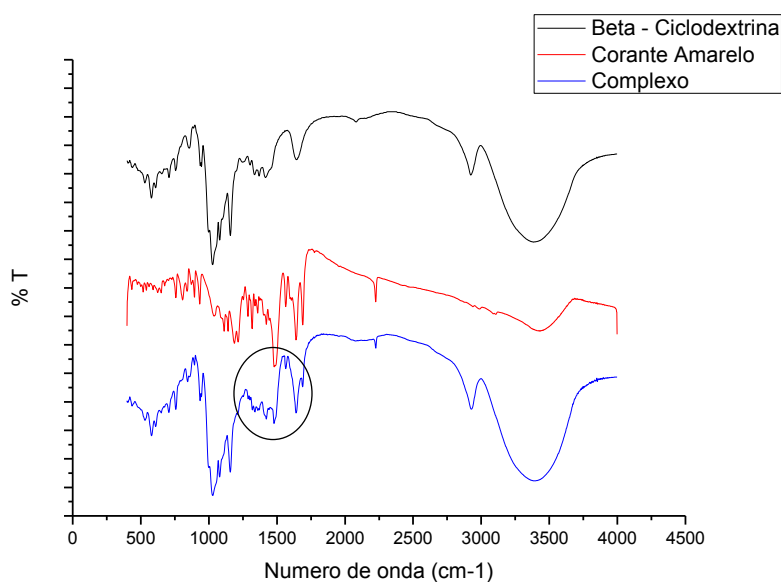
Axial (OH) ( $cm^{-1}$ )	Axial (CH) ( $cm^{-1}$ )	Angular (OH) ( $cm^{-1}$ )	Deformação (CH) ( $cm^{-1}$ )	Axial (CO) ( $cm^{-1}$ )	Axial (CO/CC) ( $cm^{-1}$ )	Vibração do anel piranosil ( $cm^{-1}$ )
3400,82	1928,91	1646,1	1417; 1369,25	1158,09	1079,41; 1027,93	756,416

Nas Figuras 22, 23 e 24, pode-se perceber a banda larga na região de 3400 – 3500  $cm^{-1}$ , característico da ligação axial OH e a angular OH na região 1500 – 1600  $cm^{-1}$ , sendo características da  $\beta$ -CD.

Nas Figuras 22 a 24, complexo formado entre  $\beta$ -CD : Corante, observa-se uma sobreposição das bandas espectrais do corante e  $\beta$ -ciclodextrina, na maior parte da faixa espectral, dificultando a análise dos complexos de inclusão. No entanto, na região espectral de 1250 – 1650  $cm^{-1}$ , é possível verificar uma mudança sutil nas Figuras 22, 23 e 24, esta mudança, pode ser em função de algum tipo de interação entre o hospedeiro ( $\beta$ -CD) e a molécula hospede (corante). E de acordo com Bergamasco

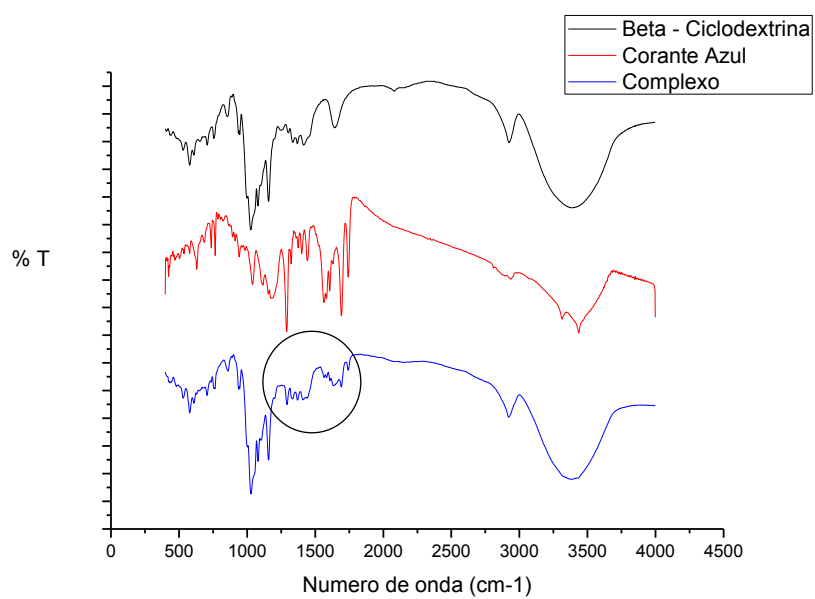
(2000) a  $1641,6\text{ cm}^{-1}$  o espectro da  $\beta$ -ciclodextrina é dominado pela banda de absorção devido ao modo angular (OH) das moléculas de água dentro da cavidade, e sua retirada na molécula hospedeira causaria uma mudança nesta região.

Segundo Stanghellini *et al.* (2000), deslocamentos pequenos, mas significativos, de picos e variações discretas de suas intensidades são observadas na formação de complexo entre corantes e  $\beta$ -CD, podendo ser sugerido uma interação hóspede – hospedeiro. Bakkialakshmi & Menaka (2012), em seus estudos apontam que leves mudanças vibracionais entre determinados corantes e a  $\beta$ -CD podem ser vistas na região de  $2000$  a  $3000\text{ cm}^{-1}$ .

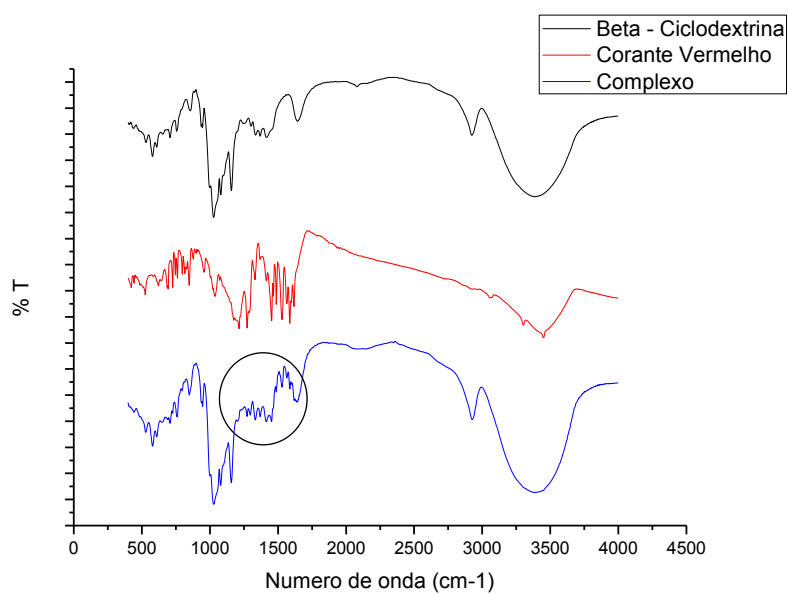


**Figura 22** - Espectros de FT-IR do corante amarelo disperso puro,  $\beta$ -CD e do complexo de inclusão, preparados na proporção molar de 1:1 (corante:  $\beta$ -CD).





**Figura 23** - Espectros de FT-IR do corante azul disperso puro,  $\beta$ -CD e do complexo de inclusão, preparados na proporção molar de 1:1 (corante:  $\beta$ -CD).



**Figura 24** - Espectros de FT-IR do corante vermelho disperso puro,  $\beta$ -CD e do complexo de inclusão, preparados na proporção molar de 1:1 (corante:  $\beta$ -CD).

## 4.5. TINGIMENTO COM COMPLEXO

### 4.5.1. Tingimento com corante Amarelo Disperso

#### 4.5.1.1. Método de Mistura Física

Nas Tabelas 23 e 24 são apresentados o planejamento fatorial  $2^2$  e o efeito de cada parâmetro descrito nas Seções 3.2.5, 3.2.6 e 3.2.8. Os ensaios 1 e 3 da Tabela 23 são respectivamente os ensaios 1 e 3 da Tabela 19, que corresponde aos tingimentos realizados com a inserção de  $\beta$ -CD diretamente no banho, sem a formação prévia de complexo.

**Tabela 23** - Resultado do planejamento fatorial  $2^2$ , utilizado para avaliar a influência das variáveis sobre a resposta (K/S) para o tingimento com corante amarelo disperso complexado pelo método de mistura física.

ENSAIO	Complexo	Mol de $\beta$ -CD/ mol de corante	Resposta (K/S)
1*	-	-	16,90
2	+	-	17,35 $\pm$ 0,15
3*	-	+	17,50
4	+	+	19,20 $\pm$ 0,20

(\*) Ensaios realizados na seção 4.3.

**Tabela 24** - Efeito principal e efeito de interação entre as variáveis, e a contribuição percentual dos efeitos sobre o fator resposta para o tingimento de malha de PET utilizando corante amarelo disperso complexado com  $\beta$ -CD pelo método de mistura física.

Variável	Corante Amarelo disperso	
	Efeito	Contribuição (%)
A – Complexo	1,075	37,93
B - Mol de $\beta$ -CD / Mol de corante	1,225	49,25
Interação AxB	0,625	12,82

É possível verificar que ambos os parâmetros são significativos, e o parâmetro Mol de  $\beta$ -CD/ mol de corante apresenta contribuição superior, 49, 25 % diante de 37,93

% do complexo. O aumento de ambos os parâmetros produz efeito positivo para a resposta monitora K/S.

#### 4.5.1.2.Método de Amassamento

As Tabelas 25 e 26 apresentam o resultado do tingimento utilizando complexos formados entre o corante amarelo e a  $\beta$ -CD  $\beta$ -CD pelo método de amassamento, assim como já apresentado na Seção 4.3.5.1.1, utilizando o método de Mistura Física.

**Tabela 25** - Resultado do planejamento fatorial  $2^2$ , utilizado para avaliar a influência das variáveis sobre a resposta (K/S) para o tingimento com corante amarelo disperso complexado pelo método de amassamento.

ENSAIO	Complexo	Mol de $\beta$ -CD/ mol de corante	Resposta (K/S)
1*	-	-	16,90
2	+	-	17,35 $\pm$ 0,15
3*	-	+	17,50
4	+	+	18,30 $\pm$ 0,20

(\*) Ensaios realizados na seção 4.3.

**Tabela 26** - Efeito principal e efeito de interação entre as variáveis, e a contribuição percentual dos efeitos sobre o fator resposta para o tingimento de malha de PET utilizando corante amarelo disperso complexado com  $\beta$ -CD pelo método de amassamento.

Variável	Corante Amarelo disperso	
	Efeito	Contribuição (%)
A – Complexo	0,625	38,22
B - Mol de $\beta$ -CD / Mol de corante	0,775	58,78
Interação AxB	0,175	3,00

Este processo apresenta resultados semelhantes ao já descrito na Seção anterior, destacando o parâmetro mol de  $\beta$ -CD / Mol de corante, 58,78 %. A maior diferença entre os dois processos está na interação entre AxB, pois com a utilização do método de mistura física a contribuição da interação entre os parâmetros é maior, 12,82 %, frente aos 3,00 % do método de amassamento.

#### 4.5.2. Tingimento com corante Azul Disperso

##### 4.5.2.1. Método de Mistura Física

As Tabelas 27 e 28 foram construídas utilizando a metodologia descrita nos itens 3.2.5 e item 3.2.7. e 3.2.8. E os ensaios 1 e 3 da tabela 27 são respectivamente os ensaios 1 e 3 da Tabela 18, tingimentos realizados com a inserção de  $\beta$ -CD diretamente no banho sem a formação do complexo.

**Tabela 27** - Resultado do planejamento fatorial  $2^2$ , utilizado para avaliar a influência das variáveis sobre a resposta (K/S) para o tingimento com corante azul disperso complexado pelo método de mistura física.

ENSAIO	Complexo	Mol de $\beta$ -CD/ mol de corante	Resposta (K/S)
1*	-	-	8,45
2	+	-	9,05 $\pm$ 0,23
3*	-	+	9,00
4	+	+	9,35 $\pm$ 0,35

(\*) Ensaios realizados na seção 4.3.

**Tabela 28** - Efeito principal e efeito de interação entre as variáveis, e a contribuição percentual dos efeitos sobre o fator resposta para o tingimento de malha de PET utilizando corante azul disperso complexado com  $\beta$ -CD pelo método de mistura física.

Variável	Corante Azul disperso	
	Efeito	Contribuição (%)
A – Complexo	0,475	53,48
B - Mol de $\beta$ -CD / Mol de corante	0,425	42,81
Interação AxB	-0,125	3,70

É evidente que ambas as Tabelas 27 e 28, a inserção do complexo faz com que ocorra um aumento positivo na variável resposta K/S, sendo este o parâmetro que apresenta a maior contribuição para este aumento, 53,48 %. No entanto, os dois parâmetro apresentam-se de forma significativa no resultado.

#### 4.5.2.2.Método de Amassamento

Nas Tabelas 29 e 30 é apresentado o resultado do tingimento utilizando complexos formados entre o corante azul disperso e a  $\beta$ -CD pelo método de amassamento, assim como já apresentado na Seção 4.3.5.2.1, naquele caso, utilizando o método de Mistura Física.

**Tabela 29** - Resultado do planejamento fatorial  $2^2$ , utilizado para avaliar a influência das variáveis sobre a resposta (K/S) para o tingimento com corante azul disperso complexado pelo método de amassamento.

ENSAIO	Complexo	Mol de $\beta$ -CD/ mol de corante	Resposta (K/S)
1*	-	-	8,45
2	+	-	9,30 $\pm$ 0,15
3*	-	+	9,00
4	+	+	9,50 $\pm$ 0,35

(\*) Ensaios realizados na seção 4.3.

**Tabela 30** - Efeito principal e efeito de interação entre as variáveis, e a contribuição percentual dos efeitos sobre o fator resposta para o tingimento de malha de PET utilizando corante azul disperso complexado com  $\beta$ -CD pelo método de amassamento.

Variável	Corante Azul disperso	
	Efeito	Contribuição (%)
A – Complexo	0,675	72,68
B - Mol de $\beta$ -CD / Mol de corante	0,375	22,43
Interação AxB	-0,175	4,89

Analisando os resultados das Tabelas 29 e 30, fica claro que ocorre o aumento da variável resposta com o incremento dos parâmetros, complexo e Mol de  $\beta$ -CD / Mol de corante, e independente do método os valores de K/S são semelhantes, assim como, o parâmetro que apresenta maior contribuição da variável resposta.

### 4.5.3. Tingimento com corante Vermelho Disperso

#### 4.5.3.1. Método de Mistura Física

As Tabelas 31 e 32 mostram os resultados do planejamento fatorial  $2^2$  e do tingimento de PET descritos nos itens 3.2.5, 3.2.7 e 3.2.8. Vale ressaltar que os ensaios 1 e 3, da Tabela 31, são respectivamente os ensaios 1 e 3 da Tabela 20, tingimentos realizados com a inserção de  $\beta$ -CD diretamente no banho sem a formação do complexo.

**Tabela 31** - Resultado do planejamento fatorial  $2^2$ , utilizado para avaliar a influência das variáveis sobre a resposta (K/S) para o tingimento com corante vermelho disperso complexado pelo método de mistura física.

ENSAIO	Complexo	Mol de $\beta$ -CD/ mol de corante	Resposta (K/S)
1*	-	-	7,60
2	+	-	9,8 $\pm$ 0,00
3*	-	+	9,60
4	+	+	9,9 $\pm$ 0,00

(\*) Ensaios realizados na seção 4.3.

**Tabela 32** - Efeito principal e efeito de interação entre as variáveis, e a contribuição percentual dos efeitos sobre o fator resposta para o tingimento de malha de PET utilizando corante vermelho disperso complexado com  $\beta$ -CD pelo método de mistura física.

Variável	Corante Vermelho disperso	
	Efeito	Contribuição (%)
A – Complexo	1,25	43,80
B - Mol de $\beta$ -CD / Mol de corante	1,05	30,90
Interação AxB	-0,95	25,30

Em conformidade do tingimento utilizando o corante azul disperso, o parâmetro que apresenta maior contribuição, 43,80 %, ao analisar a variável resposta é a inserção de complexo, mas o parâmetro Mol de  $\beta$ -CD / Mol de corante também contribui de maneira positiva na avaliação da resposta K/S.

#### 4.5.3.2.Método de Amassamento

Nas Tabelas 33 e 34 é mostrado o resultado do tingimento utilizando complexos formados entre o corante azul disperso e a  $\beta$ -CD pelo método de amassamento, assim como já apresentado na Seção 4.3.5.3.1, naquele caso, utilizando o método de Mistura Física.

**Tabela 33** - Resultado do planejamento fatorial  $2^2$ , utilizado para avaliar a influência das variáveis sobre a resposta (K/S) para o tingimento com corante vermelho disperso complexado pelo método de amassamento.

ENSAIO	Complexo	Mol de $\beta$ -CD/ mol de corante	Resposta (K/S)
1*	-	-	7,60
2	+	-	9,8 $\pm$ 0,00
3*	-	+	9,60
4	+	+	9,5 $\pm$ 0,80

(\*) Ensaios realizados na seção 4.3.

**Tabela 34** - Efeito principal e efeito de interação entre as variáveis, e a contribuição percentual dos efeitos sobre o fator resposta para o tingimento de malha de PET utilizando corante vermelho disperso complexado com  $\beta$ -CD pelo método de amassamento.

Variável	Corante Vermelho disperso	
	Efeito	Contribuição (%)
A – Complexo	1,05	35,03
B - Mol de $\beta$ -CD / Mol de corante	0,85	22,95
Interação AxB	-1,15	42,02

Nas Tabelas 33 e 34, mais uma vez percebe-se o mesmo comportamento observado nos outros tingimentos, sendo todos os parâmetros significativos na análise da variável resposta. Neste tingimento o parâmetro que apresentou maior contribuição é a inserção de complexo, contribuindo 35,03 %. Ressalta-se que a interação entre AxB tem valor absoluto superior aos dois parâmetros.

#### 4.5.4. Análise comparativa dos tingimentos de malhas de PET com corantes disperso supostamente complexados

Os tingimentos realizados com a inserção dos produtos da complexação dos corantes com  $\beta$ -CD, produzidos anteriormente ao tingimento, independente do método de complexação, forneceram valores da intensidade colorística aumentados, como se pode notar nas Tabelas 23 a 34, e permitem reduzir o consumo de corantes para a mesma intensidade desejada de cor.

Esses resultados positivos mostram-se consistentes para ambos os métodos, e com eles obtém-se vantagem no tingimento, podendo-se obter uma determinada intensidade de cor com uma menor quantidade de corante e, conseqüentemente, uma menor quantidade de produtos auxiliares, o que irá propiciar menor quantidade de produtos sintéticos no efluente.

Como visto na Seção 2.5, os auxiliares são produtos obtidos de fontes não renováveis, apresentam baixa biodegradabilidade e produzem efluentes que exigem alta demanda química de oxigênio (DQO), logo a aplicação de ciclodextrinas em processos de tingimento em substituição aos auxiliares irá diminuir a carga orgânica de efluentes têxteis, resultado esperado que está de acordo com os trabalhos de Buschmann *et al.*, (1991).

Parlati *et al.* (2007), comparam os tingimentos inserindo a  $\beta$ -CD durante o tingimento e inserindo complexos, e como neste trabalho também alcançaram resultados de K/S melhorados quando usaram o complexo. Propõe-se como hipótese de explicação da vantagem da complexação prévia dos corantes, que isso lhes dá uma vantagem inicial por já estarem ocupando as cavidades das ciclodextrinas quando são introduzidos nos banho de tingimento, enquanto no caso da adição conjunta da ciclodextrina, corante e auxiliares, há a competição destes para a formação de outros complexos. No entanto, a vantagem inicial deve ser reduzida com o tempo, pois a complexação é um processo dinâmico reversível.

Também é importante observar que no tingimento utilizando o corante amarelo, o parâmetro que mais contribui para o acréscimo da variável resposta é a relação Mol de  $\beta$ -CD / Mol de corante, tanto para o método de mistura física quanto para o método de amassamento. Já para os outros dois corantes, azul e vermelho



disperso, o parâmetro que apresentou maior contribuição foi a inserção do complexo, este fato pode estar relacionado à geometria e polaridade das moléculas de cada corante, conforme observado na Seção 4.1, além é claro dos grupos funcionais presentes em cada molécula, sendo o corante amarelo usado classificado como corante azo, e os outros dois como corantes antraquinônicos (Tabela 2, Seção 2.4.1).

#### 4.6. COMPARAÇÃO ENTRE OS TINGIMENTOS COM $\beta$ -CD E TINGIMENTO UTILIZANDO A RECEITA INDUSTRIAL

Nesta fase da pesquisa avaliaram-se os valores gerados pelo espectrofotômetro de remissão, item 3.2.8, sendo os valores apresentados nas Tabelas 35 a 37.

**Tabela 35** – Coordenadas CIElab da malha de PET tinta com corante amarelo disperso com inserção de  $\beta$ -CD.

Ensaio	LUMINOSIDADE	A	B
1	89,30	3,80	110,73
2	85,63	13,88	111,01
3	88,03	7,33	109,79
4	85,80	14,48	111,60
5	87,41	6,17	109,66
6	84,15	16,48	108,59
7	87,51	7,57	109,32
8	83,54	14,85	108,24

**Tabela 36** – Coordenadas CIElab da malha de PET tinta com corante azul disperso com inserção de  $\beta$ -CD.

Ensaio	LUMINOSIDADE	A	B
1	58,89	-19,56	-38,12
2	49,39	-15,16	-41,43
3	59,46	-19,50	-37,66
4	47,46	-13,88	-41,39
5	58,01	-19,03	-36,41
6	58,89	-19,56	-38,12
7	49,39	-15,16	-41,43
8	59,46	-19,50	-37,66

**Tabela 37** – Coordenadas CIElab da malha de PET tinta com corante vermelho disperso com inserção de  $\beta$ -CD.

Ensaio	LUMINOSIDADE	A	B
1	52,26	68,16	3,81
2	45,08	68,60	13,73
3	52,53	69,23	4,09
4	44,17	68,11	14,22
5	51,29	67,93	4,44
6	44,96	69,15	13,93
7	51,72	69,33	5,58
8	43,04	66,80	13,46

Nos três tingimentos o aumento da % de corante reduz a luminosidade, sendo essa observação feita por meio da comparação dos ensaio 1 e 2, 3 e 4 e assim sucessivamente. Esta redução ocorre porque há mudança no espectro de remissão do tecido, e quanto maior a concentração de corante, mais escura será a cor e menor luminosidade ela apresentará. Com relação às coordenadas a e b, vide a Figura 14, para cada corante, cada cor, o aumento do K/S irá influenciar a sua variação. Para o corante amarelo as coordenadas em b devem ser deslocadas para valores acima de zero assim como as em a, quanto maior esse valor, mais intensa será esta cor. Na Tabela 35 é possível observar que o aumento dos níveis dos parâmetros fez com que o artigo

aumentasse o teor de vermelho (aumento em  $a$ ) e a variação em  $b$  ocorreu de maneira incomum, pois o esperado era que os valores do oitavo ensaio apresentassem maior valor de  $b$ , pois representam o amarelo. Com relação ao tingimento realizado com o corante azul, percebe-se uma oscilação nas coordenadas em  $-a$ , região de concentração do verde, e oscilação em  $-b$ , concentração do azul. O mesmo ocorre com o tingimento utilizando o corante vermelho, oscilação em  $+a$ , região de concentração do vermelho, e  $+b$  concentração do azul.

## CAPÍTULO V

### CONCLUSÃO

As principais conclusões obtidas com a realização deste trabalho foram:

- ✓ A técnica do planejamento fatorial completo  $2^3$  mostrou-se eficiente para a execução do trabalho, poupando tempo e permitindo uma análise simplificada da influência dos parâmetros em questão com relação a resposta monitorada;
- ✓ O corante amarelo disperso apresenta as melhores possibilidades de complexação, pois sua dimensão transversal é menor que o diâmetro da cavidade da molécula hospedeira, conforme observações já apresentadas na Seção 4.1;
- ✓ As análises realizadas de espectroscopia na região do infravermelho para cada corante,  $\beta$ -ciclodextrina ( $\beta$ -CD) e complexo, possibilitaram a verificação de mudanças nas bandas espectrais que caracterizam a formação do complexo CD/corante.
- ✓ As dimensões das moléculas dos corantes influenciam no processo de tingimento quando se utiliza a  $\beta$ -CD, sendo que a molécula de corante de dimensão transversal menor que o diâmetro da cavidade da  $\beta$ -CD é a mais favorável à complexação;
- ✓ Determinados grupos químicos presentes nas moléculas do corante podem facilitar o processo de tingimento, sendo que os corantes antraquinônicos, azul e vermelho, apresentaram valores inferiores de K/S quando comparados com os obtidos com o tingimento com o corante amarelo;
- ✓ A  $\beta$ -CD pode ser introduzida no banho de tingimento, juntamente com o corante e com os auxiliares, ou a  $\beta$ -CD pode ser previamente complexada com o corante, antes de ser adicionada ao banho. No segundo caso obteve-se maior intensidade de cor com os corantes dispersos amarelo, azul e vermelho aplicados no tingimento de malhas PET.
- ✓ Os dois métodos de complexação, mistura física e amassamento, mostraram-se eficientes para o tingimento;
- ✓ O método de complexação mistura física conduz ao menor rendimento, se comparado ao tempo demandado para a produção do complexo, pois a mistura teve que ficar por 3 dias em repouso antes de ser utilizada;

- ✓ A utilização de  $\beta$ -CD no tingimento de malhas de PET permite reduzir o consumo de corantes para se atingir uma mesma intensidade de cor desejada;
- ✓ O aumento dos parâmetros: % de corante, relação molar  $\beta$ -CD/corante e tempo de tingimento, provocam acréscimo na intensidade colorística, sendo que o primeiro parâmetro independe da característica do corante, e o parâmetro relativo à  $\beta$ -CD apresenta melhores resultados se o corante for complexado por ela;
- ✓ A inserção de  $\beta$ -CD no processo de tingimento de malhas de PET com corantes dispersos pode servir como substituto de auxiliares de tintura de artigos têxteis;
- ✓ A  $\beta$ -CD por ser um produto derivado do amido torna-se uma alternativa interessante para as indústrias têxteis, pois permite reduzir a demanda química de oxigênio dos efluentes, aumentando o apelo ecológico do processo.

## CAPÍTULO VI

### SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS

A seguir são apresentadas algumas sugestões que poderão ser estudadas dando continuidade a esse trabalho:

- Utilizar ciclodextrinas modificadas e verificar o custo e a eficiência do tingimento;
- Utilizar outros métodos de preparação dos complexos e comparar a eficiência de complexação dos métodos utilizados;
- Substituir os auxiliares apenas por CDs;
- Realizar testes para verificar a constante de equilíbrio da complexação;
- Fazer tingimento com outras fibras têxteis utilizando o complexo  $\beta$ -CD/corante;
- Substituir o corante disperso por outra classe de corante têxtil;
- Realizar o tingimento de artigos tecidos mesclados com duas ou mais fibras têxteis;
- Verificar a demanda química de oxigênio do tingimento convencional e do processo modificado com a utilização de  $\beta$ -CD.

## CAPÍTULO VII

### REFERÊNCIAS

- AHMED, N. S. E.; EL-SHISHTAWY, R. M. *The use of new technologies in coloration of textile fibers*. Journal of Materials Science, 2010, 45: 1143–1153.
- ALBRECHT , W.; FUCHS, H.; KITTELMANN, W. *Nonwoven Fabrics: Raw Materials, Manufacture, Applications, Characteristics, Testing Processes*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.
- ANDERSEN, F. A. e BUNDGAARD, H. *Inclusion complexation of metronidazole with b-cyclodextrin and its depression of anhydrate-hydrate transition in aqueous suspensions*. International Journal of Pharmaceutics, 1984 , 19: 189 – 197.
- ANDREAUS, J.; DALMOLIN, M.C.; OLIVEIRA JUNIOR, I.B.; BARCELLOS, I.O. *Aplicação de ciclodextrinas em processos têxteis*. Quim. Nova, 2010, 33: 929 – 937.
- ARAUJO, B. A. T. *Utilização de microemulsão na remoção da cor de efluentes têxteis contendo corantes disperso*. Dissertação de mestrado, Curso de Pós – Graduação em Química, Universidade Federal do Rio grande do Norte, 2009.
- ARAUJO, M.; MELO, E. M. *Manuel de Engenharia têxtil*. Lisboa: Ed. Fundação Calouste Gulbenkian, 1986.
- ASBHAR, A. C. C. *Obtenção e caracterização de complexos binários e ternários de finasterida*. Dissertação de mestrado, Curso de Pós – Graduação em Ciências Farmacêuticas, Universidade Federal do Paraná, 2008.
- ARSLAN, I.; BALCIOGLU, I. A. *Oxidative treatment of simulated dyehouse effluent by UV and near-UV light assisted Fenton's reagent*. Chemosphere, 1999, 39: 2767-2783

- BAKKIALAKSHMI, S. & MENAKA, T. *Study on the inclusion Interactions of  $\beta$ -Cyclodextrin with Rhodamine B Base*. International Journal of Chem Tech Research, 2012, 4: 223 – 231.
- BENDAK, A.; ALLAM, O.G.; EL GABRY, L.K. *Treatment of Polyamides Fabrics with Cyclodextrins to Improve Antimicrobial and Thermal Stability Properties*. The Open Textile Journal, 2010, 3: 6-13.
- BEKERS, O.; UIJTENDAAL, E.V.; MBEIJNEN, J.H. et al. *Cyclodextrins in the pharmaceutical field*. Drug Development and Industrial pharmacy, 1991, 17: 1503-1549.
- BENDER, H. *Production, characterization and application of CDs*. Advances Biotechnological Processes, 1996, 6: 31-71.
- BERGAMASCO, R. C. *Complexação de sulfluramida em ciclodextrina*. Dissertação de Mestrado, curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, 2000.
- BHASKARA-AMRIT, U.R.; PRAMOD, B.A.; WARMOESKERKEN, M.C.G. *Applications of  $\beta$ -cyclodextrins in textiles*. AUTEX Research Journal, 2011, 11: 94-101.
- BLANCO, J.; VILLA-JATO, J. L.; OTERO, F., et al. *Influence of method of preparation on inclusion complexes of naproxen with different cyclodextrins*. Drug Development and Industrial Pharmacy, 1991, 17: 943-945.
- BOX, G.E.P.; HUNTER, W.G.; HUNTER, J.S. *Statistics for experimenters: an introduction to design, data analysis, and model building*. New York. John Wiley & Sons, inc. 1978.
- BUSCHMANN, H. J.; BENKEN, R.; KNITTEL, D.; SCHOLLMMEYER, E. *Melliand Textilberichte*, 1995, 9: 732.



- BUSCHMANN, H. J.; DENTER, U.; KNITTEL, D.; SCHOLLMMEYER, E. *The use of cyclodextrins in textiles processes – an overview*. J. Tex. Inst, 1998, 89: 554 – 561.
- BUSCHMANN, H. J.; KNITTEL, D.; SCHOLLMMEYER, E. *Cyclodextrins and dextrins as new auxiliaries in dyeing*. Melliand Textilberichte, 1991, 72: 1012 - 1014.
- BUSCHMANN, H. J.; SCHOLLMMEYER, E. *Textilveredlung*, 1990, 25: 230.
- CAO, F.; GUO, J.; PING, Q. *The physicochemical characteristics of freeze-dried scutellarin-cyclodextrin tetracomponent complexes*. Drug Dev Ind Pharm, 2005, 31: 747-756.
- CASTILLO, M.; BARCELÓ, D. *Characterisation of organic pollutants in textile waste water and landfill leachate by using toxicity-based fractionation methods followed by liquid and gas chromatography coupled to mass spectrometric detection*. Analytica Chimica Acta, 2000, 426: 253 – 264.
- CARPIGNANO, R.; PARLATI, S.; PICCININI, P.; SAVARINO, P.; RITA DE GIORGI, M. e FOCHI, R. *Use of  $\beta$ -cyclodextrin in the dyeing of polyester with low environmental impact*. Coloration Technology, 2010, 126: 201-208.
- CEGARRA, J.P.; VALLDEPERAS, J. *Fundamentos científicos y aplicados de la tintura de materias textiles*. UPC, Terrassa, 1981.
- CHOW, D. & KARARA, A. *Characterization, dissolution and bioavailability in rats of ibuprofen- $\beta$ -cyclodextrin complex system*, International Journal of Pharmaceutics. 1986, 28: 95-101.
- CIRELI A. & YURDAKUL, B. *Application of Cyclodextrin to the Textile Dyeing and Washing Processes*. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100: 208-218.

- CIRRI, M.; MAESTRELLI, F.; ORLANDINI, S.; FURLANETTO, S.; PINZAUTI, S.; MURA, P. *Determination of stability constant values of flurbiprofen-cyclodextrin complexes using different techniques*. J Pharm Biomed Anal, 2005, 37: 995-1002.
- CONNORS, K. A. *The Stability of Cyclodextrin Complexes in Solution*. Chemical Reviews, 1997, 97: 325-357.
- CORES, *Espectro eletromagnético*. Disponível em: <[http://www.arq.ufsc.br/labcon/arq5656/Curso\\_Iluminacao/07\\_cores/index\\_conceitos.htm](http://www.arq.ufsc.br/labcon/arq5656/Curso_Iluminacao/07_cores/index_conceitos.htm)>. Acesso em 11 de Junho de 2011.
- COSTA, T. H. C. T. *Modificação superficial de filmes de poliéster usando plasma a baixa temperatura*. Dissertação de mestrado, Curso de Pós – Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio grande do Norte, 2006.
- CUNHA-FILHO, M.S.S.; SÁ-BARRETO, L.C.L. *Utilização de ciclodextrinas na formação de complexos de inclusão de interesse farmacêutico*. Rev. Ciência Farmacêutica Básica Aplicada, 2007, 28: 1-9.
- CUNICO, M. W. M.; CUNICO, M. M.; MIGUEL, O. G.; ZAWADZKI, S. F.; PERALTA-ZAMORA, P.; VOLPATO, N. *Planejamento fatorial: uma ferramenta estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica*. Visão Acadêmica, 2008, 9: 23 – 32.
- DEL VALLE, E. M. M. *Cyclodextrins and their uses: a review*. Process Biochemistry, 2003, 39: 1033 -1046.
- DOLZAN, N. *Tingimento de Fibras Sintéticas com corantes Dispersos*. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós – graduação em Engenharia Química pela Universidade de Santa Catarina, 2004.
- DUCHÊNE, D. *Cyclodextrin an their industrial uses*. Paris: Edition Santé, 300 p. 1987.

FEITOR, M. C. *Estudo da molhabilidade de tecidos 100% poliéster tratados em plasma  $N_2/O_2$  em função do seu envelhecimento natural*. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós – Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2006.

FITÉ, F.J.C. *Dyeing polyester at low temperatures: kinetics of dyeing with disperse dyes*. Textile Res. J. Princeton, 1995, 65: 362 – 268.

FREITAS de, K.R. *Caracterização e reuso de Efluentes do Processo de Beneficiamento da Indústria Têxtil*. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós – Graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

GANTILLON, B.; SPITZ, R.; McKENNA, T. F. *The Solid State Polycondensation of PET: Part I, A review of the physical and chemical processes taking place in the solid state*. Macromolecular Materials Engineering, 2004, 289: 88-105.

GBC. In: Introduction to UV – Visible spectroscopy. GBC UV – VIS Cintra 10/20/40 Spectrometer Operation Manual. Dandenong: GBC Scientific Equipment Pty Ltd, 1996.

GONÇALVES, I. G. *Determinação da concentração de contaminantes no caolim através da teoria de Kubleka-Munk*. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós – Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

GUARATINI, C. C. I., ZANONI, M. V. B. *Corantes Têxteis*. Química Nova, 2000, 23: 71-78.

GUILLEN, J. G.; ESBEC, I. G. *Fibras Têxteis*. Química Têxtil, 2010, 99: 12 – 34.

HARATA, K. *Strutural Aspects of Stereodifferentiation in the Solid State*. Chem. Rev., 1995, 98: 1803-1827.

- HEDGES, A.R. *Industrial applications of cyclodextrins*. Chem Rev, 1998, 98: 2035-2044.
- HOU, A.; CHEN, B.; DAI, J.; ZHANG, K. *Using supercritical carbon dioxide as solvent to replace water in polyethylene terephthalate (PET) fabric dyeing procedures*. Journal of Cleaner Production, 2010, 18: 1009 – 1014.
- HUANG, W. *Structural and computational studies of azo dyes in the hydrazone form having the same pyridine-2,6dione component (II): C.I. Disperse Yellow 211*. Dyes and Pigments, 2008, 79: 69-75.
- IRIE, T. & UEKAMA, K. *Pharmaceutical applications of cyclodextrins. III. Toxicological issues and safety evaluation*. Pharm. Sci. 1997, 86: 147 – 162.
- KANDEL, E. R.; SCHWARTZ, J. H.; JESSELL, T.M. *Fundamentos da neurociência e do comportamento*. Rio de Janeiro: Guanabara – Koogan, 2000.
- KN, *Estrutura do Olho Humano*. Disponível em : <<http://www-man.blogspot.com.br/2011/03/olho-humano-estrutura-do-olho-humano.html>> . Acesso em 11 de Junho de 2011.
- KNITTEL, D.; BUSCHMANN, J.; SCHOLLMMEYER, E. *Taylor-made properties, B+W/B+M. Bekleidung Textil*, 1992, 12: 34 – 40.
- KUBELKA, P. *New contributions to the optics of intensely light – Scattering Materials Part I*. Journal of the Optical Society of America, 1948, 38: 448-57.
- KÜPPERS, H. *Fundamentos de la teoria de los colores*. México: Gustavo Gili, 1995.
- LADCHUMANANANDASIVAM, R., *Série - Processos Químicos Têxteis Volume II – Ciência da Cor*. Natal: UFRN, 2002.

- LARSEN, K. L.; ENDO, T.; UEDA, H.; ZIMMERMANN, W. *Inclusion complex formation constants of alpha-, beta-, gamma-, delta-, epsilon-, zeta-, eta- and theta-cyclodextrins determined with capillary zone electrophoresis*. Carbohydrate Research, 1998, 309: 153-159.
- LEÃO, A. C. *Gerenciamento de cores para imagens digitais*. Dissertação de Mestrado, Curso de Mestrado em Artes Visuais, Escola de Belas Artes, Belo Horizonte, 2005.
- LEITE, F. N. *Calibração de dispositivos de cores utilizando uma câmera digital*. Dissertação de mestrado, Curso de Pós-graduação em Engenharia Elétrica, Universidade de Brasília, 2006.
- LOFTSSON, T. *Cyclodextrin and the Biopharmaceutics classification system of drugs*. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 2002, 44: 63-67.
- LOFTSSON, T., BJORNSDOTTIR, S., PALSDOTTIR, G., et al. *The effects of 2-hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin on solubility and stability of chlorambucil and melphalan in aqueous solution*. International Journal of Pharmaceutics, 1989, 57: 63-72.
- LOFTSSON, T. & BREWSTER, M. E. *Pharmaceutical Applications of Cyclodextrins - Drug Solubilization and Stabilization*. Journal of Pharmaceutical Sciences, 1996, 85: 1017 - 1025.
- LO NOSTRO, P. ; FRATONI, L.; RIDI, F.; BAGLIONI, P. *Surface treatments on Tencel fabric: Grafting with  $\beta$ -cyclodextrin*. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 88: 706-715.
- LUCAS, J. et al. *Colour measurement: fundamentals*. Azurém: Eurotex, 1996.

- MARTINS, M. R. F. M.; VEIGA, F. *Promotores de permeação para a liberação transdérmica de fármacos: uma nova aplicação para as ciclodextrinas*. Revista Brasileira de Ciências Farmacêutica, 2002, 38: 33 – 54.
- MARTINS DE SÁ, M. M. A. *Aplicação de  $\beta$ -Ciclodextrinas no Tingimento de Materiais Têxteis*. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós – Graduação Química Têxtil, Universidade do Minho, 2008.
- MATIOLI, G.; MORAES, F. F.; ZANIN, G. M. *Ciclodextrinas e suas aplicações em: alimentos, fármacos, cosméticos, agricultura, biotecnologia, química analítica e produtos gerais*, Eduem: Maringá, 2000.
- McCORMACK, B.; GREGORIADIS, G. *Drugs-in-cyclodextrins-in-liposomes: an approach to controlling the fate of water insoluble drugs in vivo*. Int. J. Pharm, 1998, 162: 59 – 69.
- MELO, C. G.; SOUZA, R. C.; ROSA, J. M. *Colorimetria: O banco de dados em tinturarias*. Química Têxtil, 2009, 95: 36 – 47.
- MINOLTA. *Precise color communication: color control from perception to Instrumentation*. Japan: Minolta Co. Ltd., 2007.
- MIRO A.; QUAGLIA, F.; SORRENTINO, R.; EMMANUELE, V.B.R.; VARRICCHIO, G.; LA ROTONDA, M.I. *Enhancement of gliquidone aqueous solubility by cyclodextrins for the optimization of its pharmacological profile*. Proceedings of the International Symposium on Controlled Release of Bioactive Materials; 2000; Paris: Controlled Release Society, 1270-1271.
- MOLINA, A. F. *O olho humano, um transdutor na percepção da cor*. Química Têxtil, 2011, 102: 11 – 21.
- MONCRIEF, R. W. *Man Made Fibres*, 6ª ed. London: Ed. Newness-Butterworths, 1975.

- NEVES, C. F. C. & SCHVARTZMAN, M. M. *Variables search technique applied to gas separation*. Química Nova, 2002, 25: 327-329.
- ONLYNE CLOTHING STUDY. Microscopic view of the natural and man-made fibre. Acesso: < <http://www.onlineclothingstudy.com/2012/01/microscopic-view-of-natural-and-man.html> >, 17 de Outubro de 2012.
- PARLATI, S.; GOBETTO, R.; BAROLO, C.; ARRAIS, A.; BUSCAINO, R.; MEDANA, C.; SAVARINO, P. *Preparation and application of  $\beta$ -cyclodextrin-disperse/reactive dye complex*. Journal Incl Phenom Macrocycl Chem, 2007, 57: 463-470.
- PERCHYONOK, V. T. & OBERHOLZER, T. *Cyclodextrins as Oral Drug Carrier Molecular Devices: Origins, Reasons and In-vitro Model Applications*. Current Organic Chemistry, 2012, 16: 2365-2378.
- PERES, C. S.; ABRAHÃO, A. J. *Características e sistemas de águas residuais das indústrias têxteis – Uma primeira abordagem*. Química Têxtil, 1998, p.22-39.
- PERIN, P. *Comparação de métodos de determinação da constante de formação de complexos de inclusão*. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós – Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, 2011.
- PERUZZO, L.C. *Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo*. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós – Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.
- PITHA, J., MILECHI, J., FALES, H., et al. *Hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin: preparation and characterization : effects on solubility of drugs*. International Journal of Pharmaceutics, 1986, 29: 73-82.

- PRESTON, J.D. & BERGEN, S. F. *Color science and dental art*. 33. St Louis: : CV Mosby; 1980.
- RAJARAJESWARI, G. R. *Studies on advanced oxidation process for the treatment of textile dye-bearing wastewater and recycling the treated water*. Tese (Doutorado em Química)-Anna University, Chennai, 2001.
- RAMA, A. C. R., VEIGA, F., FIGUEIREDO, I. V., et al. *Aspectos biofarmacêuticos da formulação de medicamentos para neonatos. Fundamentos da complexação de indometacina com hidroxipropil- $\beta$ -ciclodextrina paratratamento oral do fechamento do canal arterial*. Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences, 2005, 41: 281-299.
- REKHARSKY, M. V. & INOUE, Y. *Complexation thermodynamics of cyclodextrins*. Chem. Rev., 1998, 98: 1875 – 1918.
- ROBINSON, T.; McMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. *Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative*. Bioresource Technology, 2011, 77: 247-255.
- ROMÃO, W.; SPINACÉ, M. A. S.; PAOLI, M. A. *Poli(Tereftalato de Etileno), PET: Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese, Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2009, 19: 121-132.
- ROSA J. M.; TAMBOURGI, E.B.; SANTANA, J.C.C. *Planejamento fatorial: Estudo do comportamento tintorial de um corante reativo no tingimento de tecidos de algodão 100%*. Química Têxtil, 2012, 107: 46 – 52.
- SÁ BARRETO, L. C. L.; CUNHA-FILHO, M. S. S. *Ciclodextrina: importante excipiente farmacêutico funcional*. Latin Am. J. Pharm., 2008, 27: 629-636.
- SALEM, V. *Curso de tingimento têxtil. Módulo I*. São Paulo: Golden – Química do Brasil LTDA, 1999.



- SALEM, V. *Tingimento Têxtil: fibras, conceitos e tecnologias*. São Paulo: Blucher: Golden Tecnologia, 2010.
- SALEM, V.; MARCHI, A.; MENEZES, F. G. *O beneficiamento têxtil na prática*. São Paulo: Golden Química do Brasil. 2005.
- SANTOS, S. Impacto Ambiental Causado pela Indústria Têxtil. Disponível em [http://www.abepro.org.br/biblioteca/ENEGEP1997\\_T6410.PDF](http://www.abepro.org.br/biblioteca/ENEGEP1997_T6410.PDF) . Acesso em 10 de Setembro de 2012.
- SANTOS, W. L. F. *Modificação e tingimento de filmes e malhas de poli (tereftalato de etileno)*. Tese Doutorado, Curso de Pós – Graduação em Química, Universidade Estadual de Maringá, 2005.
- SANTOS, W. L. F.; MOURA, A. P. ; POVH, N. P.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. *Anthraquinone and Azo Dyes in Dyeing Processes of PET Films and PET Knitted Fabrics Using Supercritical CO<sub>2</sub> Medium*. Macromol. Symp.2005, 229, 150–159.
- SANT’T ANNA, C. M. R.; Quim. Nova 2002, 25, 505
- SAVARINO, P.; PARLATI, S.; BUSCAINO, R.; PICCININI, I.;DEGANI, I.; BARNI, E. *Effects of additives on the dyeing of polyamide fibres.Part I: b-cyclodextrin*. Dyes Pigments, 2004, 60: 223 – 232.
- SAVARINO, P.; VISCARDI, G.; QUAGLIOTTO, P.; MONTONERi, E.; BARNI, E.; Dyes Pigm, 1992, 42: 143.
- SHAIKH, M.; MOHANTY, J.; SUNDARARAJAN, M.; BHASIKUTTAN, A.C.; PAL, H. *Supramolecular Host-Guest Interactions of Oxazine-1 Dye with  $\beta$ - and  $\gamma$ -Cyclodextrins: A Photophysical and Quantum Chemical Study*. J Phys Chem B, 2012, 116: 12450 – 12459.

- SHIMPI, S et al. *Cyclodextrins: Applications in different routes of drug administration*. Acta. Pharm. 2005, 55: 139-156.
- SILVA, R.A.; PETTER, C. O.; SCHNEIDER, I. A. H. REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto, 2007, 60: 477-482.
- SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*, 5 ed. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara Koogan S.A., 1994.
- SRICHARUSSIN, W., et al. *Modification of cotton fabrics with  $\beta$ -cyclodextrin derivative for aroma finishing*. Journal of the Textile Institute, 2009, 100: 682-687, 2009.
- STANGHELLINI, P.L.; DIANA, E.; BOCCALERI, E.; ROSSETTI, R. *The charge distribution on metal-bonded cyclopentadienyl rings from infrared intensities*. Journal Organomet. Chem, 2000, 594: 36 – 43.
- STEINHART, M. R. V. *Auxiliares Têxteis do Ponto de Vista dos Tensoativos*. Química Têxtil, 2000, p. 76-80.
- SZEJTLI, J.; ATWOOD, J. L.; DAVIES, J. E. D.; MACNICOL, D. D. *Inclusion Compounds*. Academic Press: London, 1984, vol. 3, cap. 11
- SZEJTLI, J. *Cyclodextrin Technology*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 450 p. 1998.
- SZEJTLI, J. *Introduction and General Overview of Cyclodextrin Chemistry*. Chem. Rev. 1998, 98: 1743-1753.
- TAKAHASHI, K. *Organic Reactions Mediated by Cyclodextrins*. Chem.Rev. 1998, 98: 2013-2033.

TAVANAIE, M. A.; SHOUSHARI, A. M.; GOHARPEY, F. *Polypropylene/poly (butylene terephthalate) melt spun alloy fibers dye able with carrier-free exhaust dyeing as an environmentally friendlier process* . Journal of Cleaner Production, 2010, 18: 1866 – 1871.

TORNQUIST, J. *Color y luz: teoria y práctica*. Barcelona: Gustavo Gili, 2008.

TROTMAN, E. R.. *Dyeing and chemical technology of textile fibres*, 5 ed., Charles Griffin & Company Ltda, London, 1975.

TURHAN, K.; DURUKAN, I.; OZTURKCAN, S.A.; TURGUT, Z. *Decolorization of textile basic dye in aqueous solution by ozone*. Dyes and Pigments , 2012, 92: 897 – 901.

TWARDOKUS, R. G. *Reuso de água no processo de tingimento da indústria têxtil*. Dissertação de Mestrado, curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.

UEKAMA, K; HIRAYAMA, F; IRIE, I. *Cyclodextrin drug Carrier systems*. Chem. Rev, 1998, 98: 2045-2076.

VALLDEPERAS, J.; LIS, M.J.; NAVARRO, J.A. *A difusão como controle do tingimento*. Química Têxtil, 2006, 84: 34 – 44.

VALLDEPERAS, J. *La colorimetria instrumental: un auxiliar importante para la industria têxtil*. INTEXTER, 1994, 105: 71 – 74.

VENTURINI, C.G.; NICOLINI, J.; MACHADO, C.; MACHADO, V. G. *Propriedades e aplicações recentes das ciclodextrinas*. Quim. Nova, 2008, 31: 360-368.

VERÍSSIMO, S. A. *Extração, caracterização e aplicação do corante de urucum (Bixa Orellana L.) no tingimento de fibras naturais*. Dissertação de Mestrado, curso de

Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2003.

VILA-JATO, J. L., BLANCO, J. e TORRES, J. J. *Biopharmaceutical aspects of the tolbutamide- $\beta$ -cyclodextrin inclusion compound*. II Farmaco, 1988, 43: 37-45.

VONČINA, B. *Application of Cyclodextrins in Textile Dyeing*. University of Maribor, Faculty of Mechanical Engineering, Department for Textile Materials and Design, 2010, p. 373 – 392.

VONČINA, B.; VIVOD, V.; JAUŠOVEC, D.  *$\beta$ -Cyclodextrin as retarding reagent in polyacrylonitrile dyeing*. Dyes Pigm, 2007, 74: 642 – 642.

VOZONE, C.M.; MARQUES, H.M.C. *Complexation of budesonide in cyclodextrins and particle aerodynamic characterization of the complex solid form for dry powder inhalation*. J Incl Phenom Macroc Chem, 2003, 44: 111-115.

WAJCHENBERG, I. M. *Beneficiamentos têxteis*. Vol. 1. São Paulo: Editora do autor. 1 ed., 1977.

ZHANG, R. P. & CAI, C. Q. *Application of  $\beta$ -Cyclodextrin-Menthol Inclusion Compound on the Perfume and Anti-Bacterial Finishing of Cotton Fabric by Grafting*. Advanced Materials Research, 2012, 441: 229 – 233.

ZOLLINGER, H. *Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and pigments*. New York, VCH Publishers, 1991.

## CAPÍTULO VIII

## ANEXOS

**Tabela 38** - Dados experimentais do tingimento de malha de PET com corante disperso convencional.

<b>Amostra</b>	<b>Massa (g)</b>	<b>COR</b>	<b>Corante (mL)</b>	<b>Dispersante (mL)</b>	<b>Igualizante (mL)</b>	<b>Umectante (mL)</b>	<b>Água (mL)</b>
1	2,141	Amarelo	2,140	2,500	4,000	1,500	40,000
2	2,129	Azul	2,130	2,500	4,000	1,500	40,000
3	2,115	Vermelho	2,115	2,500	4,000	1,500	40,000
4	2,106	Amarelo	6,318	2,500	1,500	1,500	38,000
5	2,108	Azul	6,324	2,500	1,500	1,500	38,000
6	2,160	Vermelho	6,480	2,500	1,500	1,500	38,000
7	2,000	Amarelo	2,000	2,500	4,000	1,500	40,000
8	2,103	Azul	2,100	2,500	4,000	1,500	39,500
9	2,180	Vermelho	2,100	2,500	4,000	1,500	39,500
10	2,000	Amarelo	6,000	2,500	1,500	1,500	39,000
11	2,102	Azul	6,300	2,500	1,500	1,500	39,000
12	2,088	Vermelho	6,260	2,500	1,500	1,500	39,000

**Tabela 39** - Dados experimentais da lavagem pós tingimento

<b>Amostra</b>	<b>Água (mL)</b>	<b>Carbonato de Sódio (g)</b>	<b>Detergente (g)</b>
1	100,00	0,25	0,25
2	100,00	0,25	0,25
3	100,00	0,25	0,25
4	100,00	0,25	0,25
5	100,00	0,25	0,25
6	100,00	0,25	0,25
7	100,00	0,25	0,25
8	100,00	0,25	0,25
9	100,00	0,25	0,25
10	100,00	0,25	0,25
11	100,00	0,25	0,25
12	100,00	0,25	0,25

**Tabela 40** - Dados experimentais do tingimento de malha de PET com corante disperso utilizando B - CD, processo a 90 minutos.

	<b>Massa (g)</b>	<b>COR</b>	<b>Corante (mL)</b>	<b>Dispersante (mL)</b>	<b>Igualizante (mL)</b>	<b>Umectante (mL)</b>	<b>Água (mL)</b>	<b><math>\beta</math>-CD (g)</b>
1	2,161	Amarelo	2,160	2,500	4,000	1,500	39,000	0,0787
2	2,160	Azul	2,160	2,500	4,000	1,500	40,000	0,0767
3	2,099	Vermelho	2,100	2,500	4,000	1,500	40,000	0,0840
4	2,109	Amarelo	6,300	2,500	1,500	1,500	38,000	0,3960
5	2,118	Azul	6,160	2,500	1,500	1,500	38,000	0,2186
6	2,110	Vermelho	6,300	2,500	1,500	1,500	38,000	0,2516
7	2,056	Amarelo	2,060	2,500	4,000	1,500	40,000	0,1530
8	2,208	Azul	2,200	2,500	4,000	1,500	40,000	0,1431
9	2,135	Vermelho	2,140	2,500	4,000	1,500	40,000	0,1669
10	2,135	Amarelo	6,420	2,500	1,500	1,500	38,000	0,2009
11	2,162	Azul	6,500	2,500	1,500	1,500	38,000	0,4465
12	2,108	Vermelho	6,300	2,500	1,500	1,500	38,000	0,5012

**Tabela 41** – Dados experimentais do tingimento utilizando B - CD, processo a 150 minutos.

	<b>Massa (g)</b>	<b>COR</b>	<b>Corante (mL)</b>	<b>Dispersante (mL)</b>	<b>Igualizante (mL)</b>	<b>Umectante (mL)</b>	<b>Água (mL)</b>	<b>β-CD (g)</b>
1	2,099	Amarelo	2,100	2,500	4,000	1,500	40,000	0,0754
2	2,152	Azul	2,152	2,500	4,000	1,500	40,000	0,747
3	2,086	Vermelho	2,100	2,500	4,000	1,500	40,000	0,0829
4	2,075	Amarelo	6,225	2,500	1,500	1,500	39,000	0,2232
5	2,125	Azul	6,375	2,500	1,500	1,500	38,000	0,2212
6	2,194	Vermelho	6,582	2,500	1,500	1,500	38,000	0,2617
7	2,073	Amarelo	2,100	2,500	4,000	1,500	40,000	0,1513
8	2,086	Azul	2,086	2,500	4,000	1,500	40,000	0,1448
9	2,117	Vermelho	2,117	2,500	4,000	1,500	40,000	0,1683
10	2,108	Amarelo	6,324	2,500	1,500	1,500	38,000	0,4604
11	2,058	Azul	6,200	2,500	1,500	1,500	38,000	0,4286
12	2,084	Vermelho	6,250	2,500	1,500	1,500	39,000	0,4971

**Tabela 42** – Dados experimentais do Tingimento médio de malha de PET com corante disperso

	<b>Massa (g)</b>	<b>COR</b>	<b>Corante (mL)</b>	<b>Dispersante (mL)</b>	<b>Igualizante (mL)</b>	<b>Umectante (mL)</b>	<b>Água (mL)</b>	<b>β-CD (g)</b>
1	2,100	Amarelo	4,200	2,500	3,000	1,500	39	0,2292
2	2,097	Amarelo	4,200	2,500	3,000	1,500	39	0,2291
3	2,091	Amarelo	4,200	2,500	3,000	1,500	39	0,2292
4	2,115	Azul	4,250	2,500	3,000	1,500	39	0,2212
5	2,112	Azul	4,250	2,500	3,000	1,500	39	0,2215
6	2,120	Azul	4,250	2,500	3,000	1,500	39	0,2218
7	2,138	Vermelho	4,300	2,500	3,000	1,500	39	0,2570
8	2,140	Vermelho	4,300	2,500	3,000	1,500	39	0,2565
9	2,137	Vermelho	4,300	2,500	3,000	1,500	39	0,2570

**Tabela 43** – Dados experimentais do tingimento de malha de PET com complexos ( $\beta$ -CD/corante), amassamento.

	<b>Massa (g)</b>	<b>COR</b>	<b>Corante (g)</b>	<b>Dispersante (mL)</b>	<b>Igualizante (mL)</b>	<b>Umectante (mL)</b>	<b>Água (mL)</b>	<b><math>\beta</math>-CD (g)</b>
1	2,110	Amarelo	0,0212	2,500	4,000	1,500	42	0,0764
2	2,195	Amarelo	0,0222	2,500	4,000	1,500	42	0,1598
3	2,134	Azul	0,0214	2,500	4,000	1,500	42	0,0745
4	2,226	Azul	0,0223	2,500	4,000	1,500	42	0,1547
5	2,137	Vermelho	2,137	2,500	4,000	1,500	42	0,0214
6	2,135	Vermelho	2,135	2,500	4,000	1,500	42	0,0214

**Tabela 44** – Dados experimentais do tingimento de malha de PET com complexos ( $\beta$ -CD/corante), mistura física.

	<b>Massa (g)</b>	<b>COR</b>	<b>Corante (g)</b>	<b>Dispersante (mL)</b>	<b>Igualizante (mL)</b>	<b>Umectante (mL)</b>	<b>Água (mL)</b>	<b><math>\beta</math>-CD (g)</b>
1	2,157	Amarelo	0,0216	2,500	4,000	1,500	42	0,0786
2	2,158	Amarelo	0,0216	2,500	4,000	1,500	42	0,1572
3	2,130	Azul	0,0213	2,500	4,000	1,500	42	0,0739
4	2,154	Azul	0,0215	2,500	4,000	1,500	42	0,1492
5	2,100	Vermelho	0,0210	2,500	4,000	1,500	42	0,0834
6	2,111	Vermelho	0,0211	2,500	4,000	1,500	42	0,1677