

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

**ESTUDO DO TINGIMENTO DE LÃ COM CORANTE
NATURAL DE CAMOMILA (*Matricaria recutita* L.)**

MAIRA AMANDA BENEDET MENEGAZZO

Dissertação de Mestrado
submetida à Universidade Estadual
de Maringá como parte integrante
do requisito para obtenção do Grau
de Mestre em Engenharia Química,
área de Desenvolvimento de
Processos.

Maringá, junho de 2014

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

**ESTUDO DO TINGIMENTO DE LÃ COM CORANTE
NATURAL DE CAMOMILA (*Matricaria recutita* L.)**

Maira Amanda Benedet Menegazzo

Engenheira Têxtil, UEM, 2010.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria Angélica

Simões Dornellas de Barros

Coorientador: Prof. Dr. José Celso

Oliveira dos Santos

Dissertação de Mestrado
submetida à Universidade Estadual de
Maringá como parte integrante do
requisito para obtenção do Grau de
Mestre em Engenharia Química, área de
Desenvolvimento de Processos.

Maringá – PR - Brasil

Junho de 2014

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

M541e Menegazzo, Maira Amanda Benedet
Estudo do tingimento de lã com corante natural de camomila (*Matricaria recutita* L.) / Maira Amanda Benedet Menegazzo. -- Maringá, 2014.
93 f. : il., color., fig., tabs.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Angélica Simões Dornellas de Barros

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2014.

1. Lã - Tingimento. 2. Camomila - Corante. 3. Adorção. 4. Corante natural. I. Barros, Maria Angélica Simões Dornellas de, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

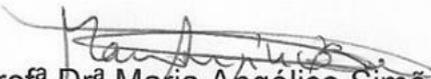
Cdd 21.ed. 667.26

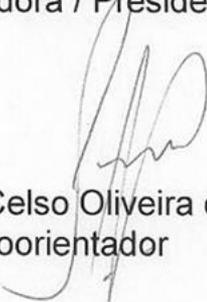
ECSL-001583

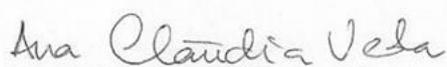
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

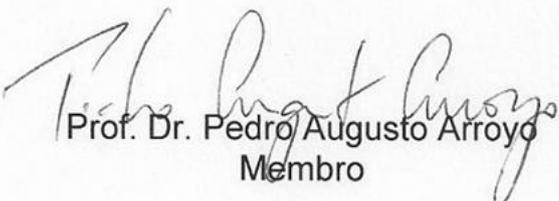
Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Maira Amanda Benedet Menegazzo perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 27 de junho de 2014.

COMISSÃO JULGADORA


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


Prof. Dr. José Celso Oliveira dos Santos
Coorientador


Prof^a Dr^a Ana Cláudia Ueda
Membro


Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo
Membro

*A minha querida e amada família,
meus exemplos e minha vida!*

AGRADECIMENTO

Agradeço a Deus, pela vida, saúde, perseverança, aparo e oportunidades.

Aos meus pais, Nelson e Amábia, pelo exemplo de vida, honestidade, luta, apoio e amor incondicional.

A minha irmã Dáfini pelo carinho, amor e cumplicidade.

À professora Maria Angélica pela orientação, dedicação, empenho, paciência e principalmente pela oportunidade de trabalho.

Ao professor José Celso por apoiar a ideia de trabalho, pelo incentivo, dedicação e orientação.

Aos amigos que compartilharam das batalhas e conquistas neste período, pelas risadas, pelo apoio, pela cumplicidade e principalmente pela amizade.

Ao departamento de Engenharia Têxtil da UEM, em especial ao chefe de departamento professor Gilson Croscato e à chefe adjunto professora Andréia Bortoluzzi da Silva, pela colaboração e liberação dos laboratórios nos quais os experimentos deste trabalho foram realizados.

Ao departamento de Química da UEM e ao COMCAP pela realização das análises de FTIR e MEV.

Aos técnicos do laboratório da Engenharia Têxtil e da Engenharia Química, pela ajuda e auxílio nesta pesquisa, em especial à Solange e a Josi.

Ao Fernando Giacomini pela cooperação no desenvolvimento dos trabalhos.

Ao João Berdu pelo apoio e doação de materiais laboratoriais.

A Paramount Têxteis pela doação do tecido de lã.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro

A todos que contribuíram, de forma direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho.

*A verdadeira viagem de descobrimento não consiste em
procurar novas paisagens, e sim em ter novos olhos.*

(Marcel Proust)

ESTUDO DO TINGIMENTO DE LÃ COM CORANTE NATURAL DE CAMOMILA (*Matricaria recutita* L.)

Autora: Maira Amanda Benedet Menegazzo

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria Angélica Simões Dornellas de Barros (DEQ/UEM)

Coorientador: Prof. Dr. José Celso Oliveira dos Santos (DET/UEM)

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química;
Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, Bloco E-46, Sala 09; CEP
87020-900 – Maringá-PR-Brasil, defendida em 27 de junho de 2014.

RESUMO

A lã é uma fibra têxtil de origem animal, caracterizada por vários grupos secundários, dentre eles COOH e NH₂, que estão relacionados com o processo de tingimento. Embora comumente usados no tingimento da lã, corantes sintéticos geram águas residuárias bastante poluentes, o que é de grande preocupação ambiental. Devido a este fato, ao longo da última década, o uso de corantes naturais tem ganhado importância. No entanto a utilização destes corantes apresentam inconvenientes, como dificuldade na reprodutibilidade de cores e compreensão do mecanismo de tingimento. Neste contexto, o presente estudo teve como objetivo avaliar o processo de tingimento de tecidos de lã com corante natural extraído das flores de camomila (*Matricaria recutita* L). Para isto, foram estudadas as melhores condições de tingimento, bem como a cinética, os modelos e os parâmetros termodinâmicos. Como a grande maioria dos corantes naturais possuem baixa substância para as fibras têxteis, faz-se necessário a utilização de mordentes no tingimento com estes corantes com a função de aumentar a atração química entre corante e fibra. Desta forma os mordentes tanino e sulfato de alumínio e potássio foram utilizados no tingimento da fibra de lã com o corante de camomila. Para identificar o pH em que a superfície da fibra de lã permanece neutra, e então adotar os pH de estudo para a melhor condição de tingimento, foi determinado o ponto de carga zero da superfície das fibras, que foi de pHP_{CZ} 6,23. As melhores condições de tingimento foram avaliadas por meio de planejamento fatorial 2³. A concentração inicial de 1000 mgL⁻¹, pH 3 e temperatura de 90 °C, foram as condições que produziram os melhores valores de adsorção e intensidade de cor (K/S). Tecidos tingidos com corante de camomila

apresentaram boa substântividade e boas notas de solidez de cor à lavagem. No entanto, os mordentes tanino e sulfato de alumínio e potássio, não exerceram melhoras significativas na avaliação de adsorção, intensidade de cor (K/S) e solidez de cor à lavagem. Com as melhores condições de tingimento determinadas, foram investigados a cinética e o equilíbrio do processo de tingimento. Os dados experimentais para o estudo da cinética de adsorção foram melhores ajustados pelo modelo de pseudo-segunda ordem, indicando que a taxa global de adsorção é controlada pelo processo de quimissorção. As isotermas experimentais foram melhores ajustadas pelo modelo de Langmuir-Freundlich, o qual indicou predominância do processo de quimissorção, com alguma contribuição de fisissorção no processo de tingimento. Parâmetros termodinâmicos, tais como a energia livre de Gibbs (ΔG°), entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°) também foram obtidos. Concluiu-se que o mecanismo de tingimento é endotérmico e espontâneo, com relação a um processo quimissorçivo. A entropia foi positiva, sugerindo um aumento na aleatoriedade na interface sólido-solução, originado de algumas alterações estruturais em ambos, corante e de fibra de lã. Testes de resistência a tração foram realizados para verificar se os processos de tingimentos adotados influenciavam na resistência dos tecidos de lã. Os testes mostraram uma pequena perda de resistência para os tecidos tingidos a 90 °C, pH 3 e concentração de 1000 mgL⁻¹, que pode ter ocorrido devido ao enfraquecimento da estrutura física das fibras. A caracterização dos tecidos tingidos e mordentados foi realizada por espectroscopia no infravermelho, pela técnica FTIR-ATR. Concluiu-se com esta caracterização que o mordente alúmen de potássio parece não participar do tingimento, e que o complexo de ligação entre fibra-tanino-corante foi formado.

Palavras-chave: tingimento, lã, camomila, adsorção, corante natural.

**STUDY OF DYEING WOOL WITH CHAMOMILE (*Matricaria recutita* L.)
NATURAL DYE**

Author: Maira Amanda Benedet Menegazzo

Supervisor: Prof.^a Dr.^a Maria Angélica Simões Dornellas de Barros (DEQ/UEM)

Co-supervisor: Prof. Dr. José Celso Oliveira dos Santos (DET/UEM)

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Colombo Av., 5790, E-46-09; ZIP 87020-900 – Maringá-PR-Brazil, presented in June, 27th 2014.

ABSTRACT

Wool is a textile fiber of animal origin, characterized by various side groups, such as COOH and NH₂, which are related for the dyeing process. Although commonly used in the dyeing of wool, synthetic dyes generate wastewater very pollutant, which is of great concern environmental. Fortunately, over the last decade, the use of natural dyes has gained importance. However, the use of dye have drawbacks such as difficulty in color reproduction, and empiricism understanding of the dyeing mechanism. Based on this background, the present study aimed to evaluate the dyeing process of wool fabrics with natural dye extracted from the flowers of chamomile (*Matricaria recutita* L). For this, the best dyeing conditions were studied, as well as the kinetic, the thermodynamic models and parameters. As the vast majority of natural dyes have low substantivity for textile fibers, it is necessary the use of mordant in dyeing with these dyes with the function of increasing the chemical attraction between dye and fiber. In this way, the tannin and aluminum potassium sulfate mordants was used in dyeing wool fiber with the dye chamomile. To identify the pH at which the surface of the wool fiber remains neutral and so adopt the pH of study the best dyeing condition, it was determined of point of zero charge of the surface of the fibers, which was pH_{PZC} 6,23. The best dyeing conditions were evaluated by 2³ factorial design. The initial concentration of 1000 mgL⁻¹, pH 3 and 90 °C were the conditions that produced the best values of adsorption and color intensity (K/S). Fabrics dyed with chamomile dye showed good substantivity and good grades color fastness to washing. However, mordants tannin and potassium alum, did not provide significant improvements of the adsorption, color intensity (K/S) and color fastness to

washing. With the best parameters of dyeing, kinetics and equilibrium of the dyeing process were investigated. Kinetic experimental data was fitted by the pseudo-second-order model, indicating that the overall adsorption rate is controlled by chemisorption. Isotherms were the best fitted by the Langmuir-Freundlich model, which indicated a predominance of the chemisorption as well. Some contribution from physisorption was also noted. Thermodynamic parameters such as Gibbs free energy (ΔG°), enthalpy (ΔH°) and entropy (ΔS°) were obtained. It was concluded that the mechanism of dyeing is endothermic and spontaneous. The entropy was positive, suggesting an increase in randomness in the solid-solution interface, caused by some structural changes in both dye and wool fiber. Tensile strength tests were conducted to verify if processes dyeings adopted influenced in the resistance of wool fabrics. The tests showed a slight loss of strength of dyed fabrics at 90 °C, pH 3 and concentration 1000 mgL⁻¹, which may have occurred due to the weakening of the physical structure of the fibers. The characterization of the dyed fabrics and mordantedos was performed by FTIR-ATR. It was concluded with this characterization that the potassium alum mordant seems not to participate in the dyeing, and that the complex fiber-tannin-dye was formed.

Keywords: dyeing, wool, chamomile, adsorption, natural dye.

ÍNDICE

CAPÍTULO I	1
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II	3
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
II.1. Fibras têxteis	3
II.1.1. Fibra de lã	3
II.2. Corantes têxteis	10
II.2.1. Intensidade de cor	10
II.2.2. Solubilidade, substantividade e atividade.....	12
II. 2.3. Solidez	12
II.2.4. Corantes Naturais.....	14
II.2.4.1. Corante natural extraído da camomila.....	16
II.2 4.2. Extração dos corantes naturais.....	18
II.2.4.3. Mordentes	19
II.3. Mecanismo de tingimento	23
II.3.1. Cinética e termodinâmica	25
II.3.1.1. Cinética	25
II.3.1.2. Termodinâmica	28
II.3.1.2.1. Isoterma de Langmuir.....	29
II.3.1.2.2. Isoterma de Freundlich	31
II.3.1.2.3. Isoterma de Langmuir-Freundlich	32
II.3.1.2.4. Parâmetros termodinâmicos.....	33
II.4. Conclusões da revisão bibliográfica	35
CAPÍTULO III	36
MATERIAIS E MÉTODOS	36
III.1.1. Corante	36
III.1.2. Tecido	36
III.1.3. Reagentes químicos.....	36
III.2. Métodos	37
III.2.1. Ponto de carga zero da fibra de lã	37
III.2.2. Preparação da solução corante (flores de camomila).....	37
III.2.3. Metodologia analítica para a solução corante de camomila.....	38
III.2.4. Pré-mordentagem das amostras de lã	38

III.2.5. Planejamento experimental para o tingimento	38
III.2.6. Tingimento das amostras de lã	39
III.2.7. Intensidade de cor e ensaios de solidez	40
III.2.8. Cinética de tingimento.....	41
III.2.9. Isotermas de adsorção	41
III.2.10. Ensaio de resistência à tração dos tecidos de lã.....	42
III.2.11. Microscopia eletrônica de varredura	43
III.2.12. Espectroscopia no Infravermelho	43
CAPÍTULO IV.....	44
RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
IV.1. Ponto de carga zero da fibra de lã.....	44
IV.2. Tingimento dos tecidos de lã.....	45
IV.2.1 Planejamento fatorial 2^3	45
IV.2.2. Avaliação do Planejamento Fatorial 2^3	49
IV.3. Intensidade de cor.....	56
IV.4. Solidez de cor à lavagem	57
IV.5. Cinética de adsorção.....	59
IV.6. Isotermas de adsorção	61
IV.7. Parâmetros termodinâmicos.....	64
IV.8. Resistência à tração	68
IV.9. Espectroscopia no infravermelho.....	73
CAPÍTULO V	78
CONCLUSÕES.....	78
CAPÍTULO VI.....	80
REFERÊNCIAS	80
APÊNDICE A	91
CURVAS ANALÍTICAS DAS SOLUÇÕES DE CORANTE DE CAMOMILA ...	91
APÊNDICE B.....	93
DISPOSIÇÃO DOS FIOS NO TECIDO.....	93

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II. 1. Tipos de ligação intercadeia da fibra de lã.	5
Figura II. 2. Natureza anfotérica da lã.	6
Figura II. 3. Estrutura morfológica da fibra de lã.	7
Figura II. 4. Exemplo de grupos cromóforos.	10
Figura II. 5. Exemplo de grupos auxocromos.	11
Figura II. 6. Rede de ligações de hidrogênio em (S) -4',7-di-hidroxi-flavonona-chalcona complexo isomerase.	15
Figura II. 7. Estrutura química dos principais flavonoides presentes na camomila.	17
Figura II. 8. Complexo de coordenação formado entre antocianina, alumínio e lã.	20
Figura II. 9. Classificação das isotermas de adsorção em fase líquida.	28
Figura IV. 1. Ponto de carga zero da fibra de lã.	44
Figura IV. 2. Mapa potencial eletrostático dos principais flavonoides presentes na camomila. a) apigenina-7-O-glucosídeo; b) apigenina; c) luteolina; d) quercetina. Tons de vermelho estão relacionados com polos eletronegativos e tons de azuis indicam polos eletropositivos.	47
Figura IV. 3. Gráfico de probabilidade normal dos efeitos. (a) Tecido sem mordentar; (b) tecido pré-mordentado com alumínio; (c) tecido pré-mordentado com tanino.	51
Figura IV. 4. Gráficos de valores previstos versus valores observados para a quantidade de corante adsorvida nos tecidos: a) sem mordentar, b) pré-mordentado com alumínio; c) pré-mordentado com tanino.	55
Figura IV. 5. Cinética de adsorção do corante natural de camomila em fibra de lã, e ajuste não linear aos modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.	59
Figura IV. 6. Isotermas de adsorção do corante natural de camomila na lã: a) valores experimentais; b) ajuste modelo de Langmuir; c) ajuste modelo Freundlich; d) ajuste modelo Langmuir-Freundlich.	61
Figura IV. 7. Moléculas de corante adsorvido em fibra de lã: a) adsorção em linhas, mais estável; b) adsorção isolada, menos estável.	62
Figura IV. 8. a) Determinação da constante de equilíbrio termodinâmica na temperatura 70 °C.	65
Figura IV. 9. b) Determinação da constante de equilíbrio termodinâmica na temperatura 80 °C.	65

Figura IV. 10. c) Determinação da constante de equilíbrio termodinâmica na temperatura 90 °C.....	66
Figura IV. 11. Gráfico de $\ln(Kc')$ versus $1.T^{-1}$ para a determinação dos parâmetros termodinâmicos.....	66
Figura IV. 12. Imagem de MEV da estrutura dos tecidos de lã com aumento de 80 vezes: a) tecido original; b) tecido tingido a 70 °C; c) tecido tingido a 80 °C; d) tecido tingido a 90 °C.....	70
Figura IV. 13. Imagem de MEV das fibras dos tecidos de lã utilizados nos tingimentos com aumento de 1200 vezes: a) tecido original; b) tecido tingido a 70 °C; c) tecido tingido a 80 °C; d) tecido de lã tingido a 90 °C.....	72
Figura IV. 14. Espectroscopia no infravermelho FTIR-ATR das amostras de camomila seca, tecido de lã original e tecido de lã tingido a 90°C.....	74
Figura IV. 15. Espectroscopia no infravermelho FTIR-ATR das amostras do mordente alúmen de potássio, tecido de lã original; tecido de lã pré-mordentado com alúmen de potássio e tecido de lã mordentado e tingido a 90 °C.....	75
Figura IV. 16. Espectroscopia no infravermelho FTIR-ATR das amostras do mordente tanino, tecido de lã original; tecido de lã pré-mordentado com tanino e tecido de lã mordentado e tingido a 90 °C.....	76
Figura A. 1. Comprimento de onda do corante natural de camomila.....	91
Figura A. 2. Curva padrão da solução corante natural de camomila dissolvido em água.....	92
Figura B. 1. Disposição dos fios de urdume e trama num tecido plano.	93

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II. 1. Estimativa do teor de aminoácidos presentes na fibra de lã	4
Tabela II. 2. Principais bandas características da estrutura química da lã	9
Tabela III. 1. Planejamento fatorial para o tingimento dos tecidos de lã.....	39
Tabela IV. 1. Planejamento fatorial 2^3 dos tingimentos dos tecidos de lã	46
Tabela IV. 2. Efeito principal, e o percentual de contribuição dos efeitos sobre a variável resposta para o tingimento de lã com corante natural de camomila.....	50
Tabela IV. 3. ANOVA para os resultados do tingimento da lã com corante natural de camomila em tecidos sem mordentar	52
Tabela IV. 4. ANOVA para os resultados do tingimento da lã com corante natural de camomila em tecidos pré-mordentados com alúmen.	53
Tabela IV. 5. ANOVA para os resultados do tingimento da lã com corante natural de camomila em tecidos pré-mordentados com tanino.	53
Tabela IV. 6. Equações dos modelos estatísticos obtidos para o tingimento dos tecidos de lã mordentados e sem mordentar.	54
Tabela IV. 7. Resultados de K/S e coloração dos tecidos tingidos sem mordentes, pré-mordentados com alúmen, e pré-mordentados com tanino.	56
Tabela IV. 8. Solidez de cor à lavagem dos tecidos de lã tingidos com corante natural de camomila	58
Tabela IV. 9. Parâmetros cinéticos de adsorção do corante de camomila na lã.....	60
Tabela IV. 10. Propriedades termodinâmicas do processo de adsorção.....	67
Tabela IV. 11. Ensaio de resistência a tração dos tecidos de lã tingidos com corante de camomila.	68
Tabela IV. 12. Densidade dos tecidos de lã original e tingidos	69

NOMENCLATURA

C_o	Concentração de corante na fase líquida inicial (mgL^{-1})
C_f	Concentração de corante na fase líquida final (mgL^{-1})
C_e	Concentração de corante na fase líquida no equilíbrio de adsorção (mgL^{-1})
C_t	Concentração de corante na fase líquida em qualquer instante t (mgL^{-1})
D	Coefficiente de difusão
d_s/d_t	Velocidade de difusão
d_c/d_x	Gradiente de concentração
PI	Ponto isoelétrico
K/S	Valor de Kubelka-Munk – intensidade de cor
K	Coefficiente de absorção de Kubelka-Munk
S	Coefficiente de dispersão de luz
R	Refletância
k_1	Constante de velocidade do modelo pseudo-primeira ordem (min^{-1})
k_2	Constante de velocidade do modelo pseudo-segunda ordem (g fibra mg corante $^{-1}$ min $^{-1}$)
k_L	Constante de equilíbrio de Langmuir (Lmg^{-1})
k_F	Constante de equilíbrio de Freundlich (Lmg^{-1})
k_{LF}	Constante de equilíbrio de Langmuir-Freundlich (Lmg^{-1})
K_c	Constante de equilíbrio termodinâmica
L	Comprimento inicial do tecido
n	Índice de heterogeneidade obtido pela isoterma de Freundlich e Langmuir-Freundlich
q_e	Quantidade de corante adsorvido por massa de tecido no equilíbrio (mgg^{-1})
q_t	Quantidade de corante adsorvido por massa de tecido em qualquer tempo t (mgg^{-1})
q_{\max}	Constante que representa a quantidade máxima de adsorção obtida pela isoterma de Langmuir e Langmuir-Freundlich (mgg^{-1})
PCZ	Ponto de carga zero
RB	Relação de banho
V	Volume de solução do corante (litros)
M	Massa do tecido (g)

ΔG°	<i>Varição Energia livre de Gibbs (kJmol^{-1})</i>
ΔH°	<i>Varição Entalpia (kJmol^{-1})</i>
ΔL	<i>Varição de alongamento observado no tecido (cm)</i>
ΔS°	<i>Varição Entropia (Jmol^{-1})</i>

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A cor é uma das principais atrações de qualquer tecido. Não importa quão excelente a sua constituição, se inadequadamente tingido será um fracasso como um produto comercial (KANT, 2012). Neste sentido, materiais têxteis, que por séculos foram tingidos exclusivamente com corantes naturais, a partir do século XIX, passaram a ser substituídos por corantes sintéticos devido proporcionarem qualidade de tingimento superior quando comparados aos corantes naturais utilizados na época (UMBREEN et al., 2008).

A aplicação dos corantes sintéticos trouxe para a indústria têxtil muitos benefícios relacionados ao desenvolvimento de cores, melhorias de solidez e, também, impulsionou o desenvolvimento de maquinários eficientes e, conseqüentemente, melhorias nas plantas industriais. No entanto, de acordo com Velmurugan e Tamilselvi (2013), a sua utilização contribuiu muito para que a indústria têxtil seja considerada hoje uma das maiores poluidoras ambientais.

É estimado que existam atualmente mais de 10.000 tipos diferentes de corantes e pigmentos sintéticos que são usados industrialmente e que mais de 700.000 toneladas de corantes sintéticos sejam produzidas anualmente no mundo. Na indústria têxtil, até 200.000 toneladas desses corantes são perdidos para o efluente a cada ano, devido à ineficiência do processo de tingimento (CHEQUER et al., 2013). Como a maioria dos corantes sintéticos possuem estrutura química complexa, o tratamento deste efluente é dificultado devido à sua baixa capacidade de biodegradação, tornando-se um grave problema quando lançados ao ambiente (KHOUNI et al., 2011).

Devido a este motivo, tem havido recentemente um crescente interesse no uso de corantes naturais para o tingimento têxtil, principalmente, por apresentarem melhor biodegradabilidade, quando comparados aos corantes sintéticos, e por serem considerados ambientalmente amigáveis (VELMURUGAN e TAMILSELVI, 2013).

Contudo, segundo Bechtold et al. (2003), a predominância de corantes sintéticos nos últimos anos impediu o desenvolvimento contínuo e a adaptação do tingimento com corante natural para as novas exigências das tinturarias modernas. Como resultado, uma lacuna considerável foi aberta, separando o conhecimento sobre corantes naturais a partir das demandas dos processos de tingimento comercial.

Neste contexto, o presente estudo teve como objetivo geral avaliar o processo de tingimento de tecidos de composição 100% lã com corante natural extraído das flores de camomila (*Matricaria recutita* L.).

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

- Determinar os parâmetros ótimos do tingimento de lã com o corante natural camomila (*Matricaria recutita* L.) por meio do planejamento fatorial 2^3 , sendo eles pH, concentração e temperatura;
- Verificar a influência dos mordentes tanino e sulfato de alumínio e potássio na fixação do corante natural de camomila na fibra de lã por meio de análise da solidez à lavagem dos tecidos tingidos;
- Obter as cinéticas e as isotermas de adsorção dos tingimentos para identificar as forças de interação entre corante e fibra que são predominantes no processo de tingimento;
- Determinar as propriedades termodinâmicas entalpia (ΔH°), entropia (ΔS°), energia livre de Gibbs (ΔG°);
- Identificar o mecanismo de adsorção.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1. Fibras têxteis

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

De acordo com Salem (2010) e Cook (2001), as fibras têxteis podem ser classificadas em dois grupos principais: as fibras naturais e as fibras produzidas artificialmente pelo homem, denominadas fibras químicas.

As fibras naturais podem ter como base filamentos proteicos. As fibras proteicas de origem natural, tais como lã, seda e outras fibras de origem animal, são compostas de moléculas de proteína de cadeia longa. Estas moléculas de proteína são formadas pelo encadeamento de pequenas moléculas de aminoácidos, em diferentes proporções e em diferentes sequências (GOSWAMI et al., 2004).

II.1.1. Fibra de lã

A lã é uma fibra têxtil natural de origem animal, constituída principalmente de uma proteína fibrosa denominada queratina, composta de 18 aminoácidos, dos quais 17 destes estão presentes em totais mensuráveis (Tabela II.1) (LEWIS e RIPPON, 2013).

Tabela II. 1. Estimativa do teor de aminoácidos presentes na fibra de lã

Aminoácido	% mol	Aminoácido	% mol
Glicina	8,6	Histidina	0,9
Alanina	5,3	Arginina	6,8
Fenilalanina	2,9	Lisina	3,1
Valina	5,5	Metionina	0,5
Leucina	7,7	Cistina	10,5
Isoleucina	3,1	Triptofano	1
Serina	10,3	Prolina	5,9
Treonina	4,0	Ácido glutâmico ^(b)	11,9
Ácido aspártico ^(a)	6,4		

(a) Incluso resíduos de asparagina

(b) Incluso resíduos de glutamina

Fonte: LEWIS e RIPPON (2013)

O elemento essencial para a estrutura da queratina é o modo de alinhamento dos resíduos de aminoácidos na sua cadeia. A sequência de aminoácidos define a possibilidade de ligações intermoleculares, a coesão molecular da queratina e o acesso de aminoácidos para a reação química (WOJCIECHOWSKA et al., 1999). Além disso, argumenta Salem (2010), as cadeias laterais da lã, provenientes da cadeia principal, possuem baixo grau de cristalização, o que permite uma boa acessibilidade do corante para o interior da fibra nos processos de tingimento.

A estabilidade da estrutura da lã é proporcionada pela existência de vários tipos de ligações cruzadas que podem se formar entre as molécula vizinhas de proteína, tais como as ligações iônicas, cistínicas, de hidrogênio e hidrofóbicas, conforme é mostrado na Figura II.1 (MORTON e HEARLE, 2008; WORTMANN, 2009).

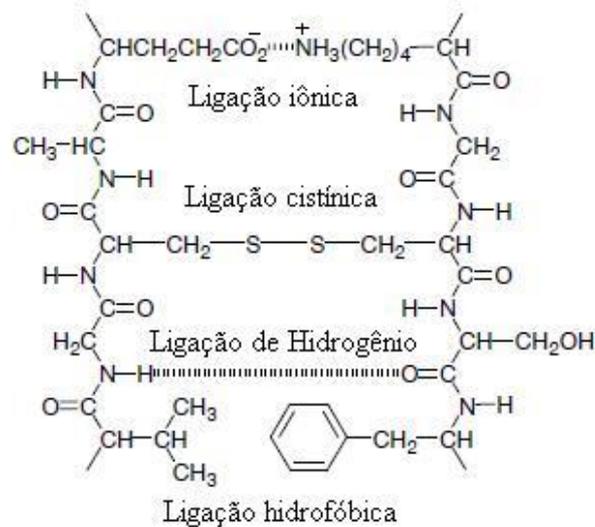


Figura II. 1. Tipos de ligação intercadeia da fibra de lã.

Fonte: WORTMANN (2009)

Broadbent (2001) afirma que as cadeias de proteínas da lã são mantidas juntas por ligações de hidrogênio. Além disso, as cadeias estão ligadas por ligações cruzadas iônicas, ou de sal, por interações fracas entre os grupos laterais não polares (ligações hidrofóbicas), e por ligações cruzadas covalentes (ligação cistínica).

De acordo com Lewis e Rippon (2013), ligações iônicas e ligações de hidrogênio contribuem significativamente para as propriedades físicas da lã seca, enquanto que as ligações covalentes e interações hidrofóbicas contribuem para a estabilidade e resistência mecânica da fibra no estado úmido.

Os grupos terminais aminos (-NH₂) e carboxílicos (-COOH) dão à lã caráter anfotérico, conforme mostrado na Figura II.2. Em pH baixo, os grupos carboxílicos apresentam-se na forma não ionizada (-COOH) e os grupos aminos são carregados positivamente (NH₃⁺), sendo capazes de se ligar aos ânions do corante por força iônica. A adição de uma base provoca uma ionização progressiva dos grupos carboxílicos (para -COO) até o pH 5,5, que é o ponto isoelétrico da lã. Neste pH o número de grupos positivos e negativos tornam-se iguais e a superfície da fibra permanece neutra. Quando submetidos a valores de pH mais elevados, os grupos aminos são neutros e a superfície torna-se carregada negativamente (BROADBENT, 2001; BERG, 2002; GOLOB et al., 2004; LEWIS e RIPPON, 2013).

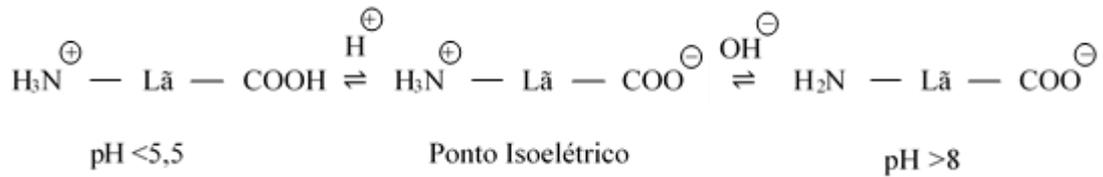


Figura II. 2. Natureza anfotérica da lã.

Fonte: LEWIS e RIPPON (2013)

A lã é uma proteína sensível, facilmente atacada por álcalis e alvejantes de cloro e é progressivamente amarelada pelos comprimentos de onda ultravioleta curtos em luz solar. Ácidos e álcalis catalisam a hidrólise de proteínas da lã e os danos para a fibra podem ser grandes em soluções quentes, especialmente sob condições alcalinas. A lã é consideravelmente menos sensível a soluções diluídas de ácidos quentes, no entanto, durante o tingimento na presença de ácidos existe sempre algum grau de danos para a fibra que se manifesta como uma perda de resistência a tração e abrasão. Quando aquecida com água quente por longo tempo, a fibra torna-se fraca. Em temperaturas acima de 130 °C a fibra de lã se decompõe lentamente e torna-se amarelada, desintegrando-se em temperaturas superiores a 300 °C (NEEDLES, 1986; BROADBENT, 2001).

Fibras de lã exibem uma estrutura compósita biológica complexa, com várias subdivisões como é mostrado na Figura II.3. Os componentes principais desta fibra são a cutícula, o córtex e o complexo da membrana celular (BROADBENT, 2001; WORTMANN, 2009; LEWIS e RIPPON, 2013)

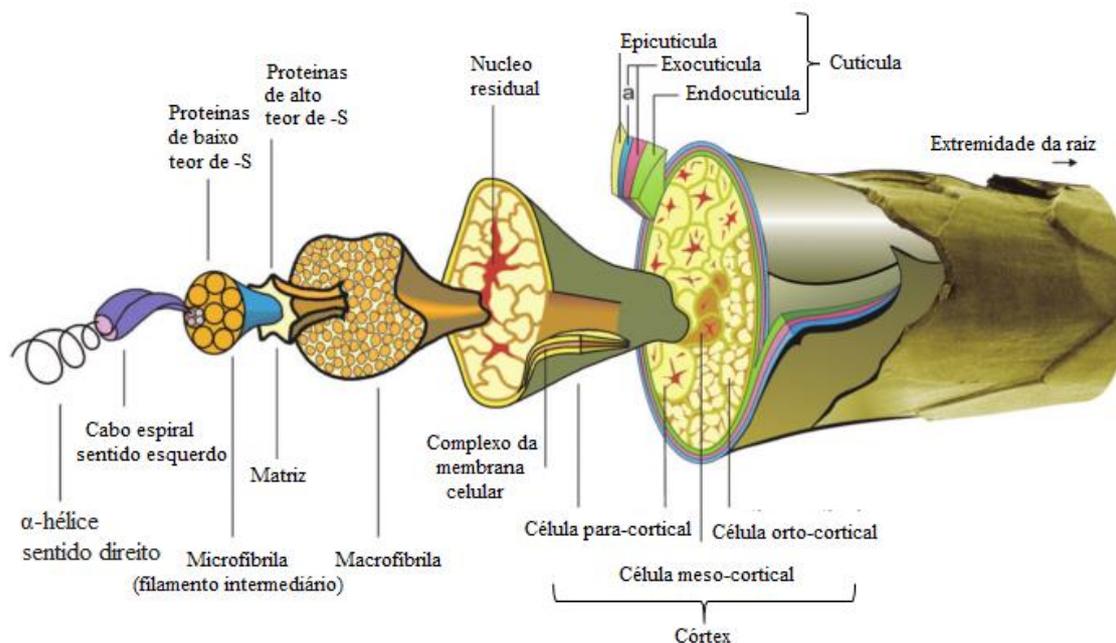


Figura II. 3. Estrutura morfológica da fibra de lã.

Fonte: LEWIS e RIPPON (2013)

As células da cutícula são separadas do córtex subjacente, e as células corticais individuais são separadas umas das outras pelo complexo da membrana celular. Uma fibra de lã fina pode, portanto, ser considerada como um conjunto de cutícula e células corticais mantidas juntas pelo complexo da membrana celular (LEWIS e RIPPON, 2013).

As cutículas são compostas por células aproximadamente quadradas sobrepostas que compreendem toda a superfície da fibra de lã. A cutícula tem o teor mais elevado de cistina de toda a lã e, também, é rica em ácido cistéico, serina, prolina, glicina e valina (LEWIN e PEARCE, 1985; LEWIS e RIPPON, 2013).

O córtex constitui quase 90% da fibra de queratina e é o grande responsável por seu comportamento mecânico (MARTÍ et al., 2010). Fibras de lã possuem dois tipos principais de células corticais: ortocórtex e paracórtex. Estas duas regiões corticais diferem na estrutura e na reatividade. Corantes básicos mancham as células do ortocórtex mais acessíveis, já os corantes ácidos não mostram preferência por um ou outro córtex (BROADBENT, 2001).

O complexo da membrana celular consiste principalmente em proteína e materiais lipídicos. Esta região é enfraquecida por tingimento prolongado a temperatura de ebulição em solução ácida (BROADBENT, 2001) e, de acordo com Lewis e Rippon (2013), o

enfraquecimento desta região da fibra é responsável pela perda de resistência dos tecidos de lã.

II.1.1.1. Caracterização química da fibra de lã

A caracterização das fibras de lã, em termos de grupos químicos, pode ser realizada pela técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Segundo Kong e Yu (2007), esta é uma medida do comprimento de onda e da intensidade da absorção de radiação no infravermelho de uma amostra.

Os espectros no infravermelho de proteínas apresentam bandas de absorção associadas ao seu grupo amida característico. Modalidades no plano são devidos a estiramento da ligação C = O, estiramento da ligação de C-N, estiramento de ligação de N-H e flexão da ligação O-C-N, enquanto que um modo fora do plano é devido à torção de C-N. As bandas características dos grupos amida das cadeias proteicas são semelhantes às exibidas pelas bandas de absorção das amidas secundárias e são, em geral, rotulados como bandas amida. Existem nove bandas, chamadas amida A, amida B e amidas I-VII, em ordem decrescente de número de onda. Algumas das bandas são mais úteis para estudos de conformação do que outras e as bandas de amida I e amida II são as mais utilizadas (STUART, 2004).

A banda no infravermelho mais útil para análise da estrutura secundária das proteínas é a banda de amida I, que ocorre na região de 1700 e 1600 cm^{-1} . Esta banda representa 80% da vibração de estiramento do grupo C=O, acoplada à flexão da ligação C-N, e estiramento da ligação N-H no plano. O número de onda exato da vibração depende da natureza da ligação de hidrogênio que envolve os grupos C = O e N-H. E isto é determinado pela estrutura secundária em particular adotada pela proteína (STUART, 2004).

A banda da amida II representa, principalmente, 60% de flexão do grupo N-H com algum estiramento (40%) de C-N. É possível dividir a banda de amida II em componentes, dependendo da estrutura secundária da proteína. A posição da banda da amida II é sensível e observada em aproximadamente 1550 cm^{-1} (STUART, 2004).

Em fibras de lã, as bandas de amida III correspondem à vibração de estiramento da ligação C-N e flexão de N-H, com alguma contribuição de estiramento de C-C e vibração de C=O (WOJCIECHOWSKA et al., 1999; ODLYHA et al., 2007; HELIOPOULOS et al., 2013). Odlyha et al. (2007) enfatizam que a região da banda

referente à amida III é complexa e sua conformação depende da natureza das cadeias laterais e de ligação de hidrogênio.

Geralmente, na literatura os estudos de espectroscopia no infravermelho para fibra lã são realizados na região do infravermelho de 1800 cm^{-1} a 800 cm^{-1} , que é a região sensível à origem das bandas características das amidas I, II e III, as quais normalmente são afetadas pelos tratamentos químicos aos quais a lã é exposta. A Tabela II.2 mostra as regiões no infravermelho nas quais as amidas da lã foram identificadas em diferentes estudos.

Tabela II. 2. Principais bandas características da estrutura química da lã

Estrutura química	Bandas (cm^{-1})
Amida I	1627 cm^{-1} (HELIOPOULOS et al., 2013)
	$1650 - 1630\text{ cm}^{-1}$ (LI et al., 2012)
	1658 cm^{-1} (LIPP-SYMONOWICZ et al., 2012)
	$1630 - 1620\text{ cm}^{-1}$ (YAO et al., 2008)
	1650 cm^{-1} (ODLYHA et al., 2007)
	1600 cm^{-1} (CHI-WAI et al., 2003)
	$1690 - 1600\text{ cm}^{-1}$ (WOJCIECHOWSKA et al., 1999)
Amida II	1515 cm^{-1} (HELIOPOULOS et al., 2013)
	$1550 - 1530\text{ cm}^{-1}$ (LI et al., 2012)
	1539 cm^{-1} (LIPP-SYMONOWICZ et al., 2012)
	$1510 - 1520\text{ cm}^{-1}$ (YAO et al., 2008)
	1538 cm^{-1} (ODLYHA et al., 2007)
	$1580 - 1480\text{ cm}^{-1}$ (WOJCIECHOWSKA et al., 1999)
Amida III	1234 cm^{-1} (HELIOPOULOS et al., 2013)
	1233 cm^{-1} (LIPP-SYMONOWICZ et al., 2012)
	1230 cm^{-1} (ODLYHA et al., 2007)
	$1300 - 1220\text{ cm}^{-1}$ (WOJCIECHOWSKA et al., 1999)

II.2. Corantes têxteis

Corante têxtil é um composto orgânico colorido que absorve fortemente a luz na região de radiação da luz e pode fixar-se firmemente à fibra em virtude da ligação química e física entre o grupo químico do corante e grupo químico da fibra. Isto proporciona ao material uma coloração permanente, de forma que a cor seja relativamente resistente (sólida) à luz e a tratamentos úmidos (IQBAL, 2008; SALEM, 2010).

Os corantes podem ser de origem natural ou sintética e sua classificação pode ser dada de diversas maneiras, incluindo a cor, sua utilização, nome comercial, constituição química e base de aplicação (NEEDLES, 1986; VANKAR, 2007).

Para que sejam considerados aptos para um tingimento, corantes têxteis devem possuir propriedades como: intensidade de cor, solidez, solubilidade em água, capacidade de ser adsorvido e retido pela fibra, ou combinar-se quimicamente com a mesma (substantividade) (SALEM, 2010; BROADBENT, 2001).

II.2.1. Intensidade de cor

Moléculas de corante são compostas por dois componentes principais: os cromóforos, responsáveis por produzir a cor, e os auxocromos, que podem não apenas complementar o cromóforo, mas também tornar a molécula solúvel em água e criar maior substantividade com as fibras (GUPTA, 2009).

Cromóforos são grupos insaturados. A presença de pelo menos um grupo insaturado é essencial para produzir uma cor em um composto. Alguns grupos cromóforos estão presentes na Figura II.4 (IQBAL, 2008).

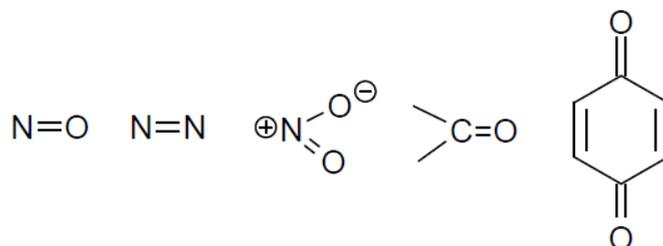


Figura II. 4. Exemplo de grupos cromóforos.

Fonte: IQBAL (2008)

Os auxocromos são grupos químicos doadores ou receptores de elétrons, que embora não produzam cor sozinhos, são capazes de intensificar a cor quando presentes em uma molécula, juntamente com um cromóforo. Além disso, são grupos formadores de sal, ou seja, são básicos ou ácidos e fazem com que o composto de cor se fixe a fibra, proporcionando substantividade tintorial. Na Figura II.5 são mostrados alguns grupos cromóforos comuns em corantes (IQBAL, 2008; SALEM, 2010).



Figura II. 5. Exemplo de grupos auxocromos.

Fonte: IQBAL (2008)

A intensidade de cor de um substrato têxtil pode ser avaliada visualmente. No entanto uma análise mais quantitativa é possível utilizando o valor de Kubelka-Munk (K/S), que é calculado a partir de uma medição de refletância em um espectrofotômetro de reflexão, conforme mostra a equação 01 (BROADBENT, 2001).

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2 \cdot R} \quad (01)$$

em que R é a refletância observada, K é o coeficiente de absorção e S é o coeficiente de dispersão da luz.

A medição da intensidade de cor por K/S é amplamente utilizada em trabalhos científicos, servindo como método de verificação da influência de diversos parâmetros que podem interferir no resultado de cor de um tingimento, como: influência do pH (SAWADA et al., 2004; KAMEL et al., 2005; KOMBOONCHOO e BECHTOLD, 2010), influência de diferentes mordentes em processos de tingimento natural (LEE, 2007; VANKAR et al., 2007; BURKINSHAW e KUMAR, 2009; TANG et al., 2010; VANKAR e SHUKLA, 2011; HAJI, 2012), efeito da temperatura em tingimento com líquido iônico (YUAN et al., 2010), potencial corante (JARUHAR e CHAKRABORTY, 2013), influência de diferentes processos de tingimento (ÖNER e SAHINBASKAN, 2011); influência do tratamento primário do tecido para o tingimento (LEE et al., 2001), verificação do melhor processo de mordentagem (ZHENG et al., 2011; LIU e BAI, 2011) e influência da fibra no tingimento (ARORA e RASTOGI, 2012).

Industrialmente os valores de intensidade de cor são, principalmente, utilizados para determinar o rendimento do corante. Este rendimento é calculado levando em consideração o valor de K/S obtido em um tingimento e a concentração de corante em relação à massa do material a ser tingido, servindo também de base para cálculos colorimétricos e ajustes de receitas de tingimento (BROADBENT, 2001).

II.2.2. Solubilidade, substantividade e atividade

Para o processo de tingimento, em solução aquosa, o corante deve ter solubilidade ou dispersabilidade adequada. Em geral, boa solubilidade é necessário para boas propriedades de aplicação. Se a solubilidade é fraca, isto é, se houver algum resíduo do corante presente no banho de tingimento sob a forma de partículas não dissolvidas, pode provocar defeitos graves como manchas, má igualização e má solidez (HUNGER, 2003).

Dois termos são usados para descrever a interação de um corante com uma fibra: substantividade e afinidade (LEWIS e RIPPON, 2013).

Substantividade é a atração entre um substrato e um corante, ou de outra substância, de acordo com as condições precisas do ensaio em que o último é extraído seletivamente a partir do meio de aplicação pelo substrato (LEWIS e RIPPON, 2013).

Substantividade é muitas vezes confundida com a afinidade. A afinidade é geralmente expressa em unidades de calorias $J.mol^{-1}$ (LEWIS e RIPPON, 2013). Embora a afinidade de um corante para um substrato esteja relacionada com o potencial químico do corante em solução, este se refere estritamente apenas ao potencial de equilíbrio. A afinidade é uma expressão da relação entre a taxa de adsorção e a de dessorção (LEWIS e RIPPON, 2013).

II. 2.3. Solidez

Durante a utilização, um material tingido é exposto a uma variedade de agentes que podem causar o desaparecimento gradual de sua cor, muitas vezes de forma completa. Essas alterações ocorrem devido à decomposição das moléculas de corante na fibra, como no desbotamento provocado pela luz, ou por causa da sua remoção para o meio externo, como em um processo de lavagem (BROADBENT, 2001).

Solidez à cor é definida por Samanta e Agarwal (2009) como a resistência que um material possui para alterar qualquer uma de suas características de cor ou, então, o grau de transferência de seu corante para materiais brancos adjacentes em contato.

As propriedades de solidez de tingimento são uma característica da combinação particular entre corante e fibra. Broadbent (2001) argumenta que estas propriedades são uma função complexa de muitas variáveis, que incluem: a estrutura molecular do corante; o modo pelo qual o corante é ligado à fibra, ou a forma física presente; a quantidade de corante presente na fibra; a natureza química da fibra; a presença de outros produtos químicos no material e as condições reais que prevalecem durante a exposição.

A solidez de materiais têxteis tingidos é avaliada em relação à exposição a agentes destruidores naturais, tais como a luz do dia, o clima e os gases atmosféricos, bem como a vários tratamentos aos quais o material é susceptível de sofrer, como a lavagem, limpeza a seco, passagem a ferro, vapor, dentre outros (IQBAL, 2008). A escolha da espécie de tratamento a ser avaliado depende da aplicação final do material. Para cada tipo de tratamento, existe uma norma específica que determina as condições em que os ensaios devem ser realizados e também o método de avaliação.

No Brasil, a avaliação da solidez de cor à lavagem dos tecidos tingidos é realizada de acordo com a norma ABNT NBR ISO 105-C06/2006 – Ensaio de solidez da cor: Parte C06: Solidez de cor à lavagem doméstica e comercial (ABNT, 2006). De acordo com esta norma, a solidez de cor à lavagem pode ser analisada pela alteração de cor. De acordo com a norma, a cor do tecido tingido é submetido ao procedimento de lavagem e comparada com a cor do tecido tingido sem lavagem. Além disso, a norma também prevê a análise da transferência de cor para um tecido testemunha que acompanha o tecido em teste.

A avaliação é realizada pela observação dos materiais (testado e original) contra uma escala cinza, de forma que os níveis observados são classificados como números que variam entre 1 a 5, que corresponde à solidez de ruim a excelente, respectivamente (SALEM, 2010; ZHENG et al., 2011), havendo também os valores numéricos intermediários 1-2, 2-3, 3-4 e 4-5.

Salem (2010) afirma que as avaliações de solidez aos tratamentos úmidos, como é o caso da solidez de cor à lavagem, são mais precisas quando realizadas por colorimetria. Esta análise pode ser realizada por um espectrofotômetro de reflexão, e as avaliações seguem os mesmos padrões utilizados na escala cinza.

II.2.4. Corantes Naturais

Corantes naturais são obtidos a partir de plantas (raiz, folha, casca, tronco, frutos e flores), insetos e minerais. São produtos de recursos biológicos renováveis e sustentáveis, com impacto ambiental mínimo e conhecido desde a antiguidade, não só pela utilização na coloração de tecidos, mas também como ingredientes alimentares e cosméticos (SHAHID et al., 2013).

A maioria dos corantes naturais possuem baixa toxicidade e não apresentam riscos à saúde humana. No entanto, quando comparados aos corantes sintéticos, estes corantes apresentam limitações, como baixo rendimento do corante, exigindo a utilização de maior quantidade de corante para atingir cores mais profundas, dificuldade de reprodução de cores e padronização de receitas. A maioria dos corantes naturais possui baixa solidez a úmido e à luz, o que requer a aplicação de mordentes no tingimento. Muitos mordentes são sais metálicos, que podem contaminar os tecidos tingidos com metais pesados, resultando em efeitos cancerígenos (SAMANTA e KONAR, 2011). Além disso, alguns corantes naturais foram relatados como mutagênicos, como o corante vermelho antraquinônico extraído da raiz de planta *Rubia tinctorum* L. (YASUI e TAKEDA, 1983). Portanto, a seleção do mordente e do corante são critérios importantes para a produção de têxteis tingidos com corantes naturais.

Corantes naturais podem ser classificados de inúmeras maneiras, sendo que a forma mais usual é pela sua natureza química, que incluem corantes indigoides, antraquinônicos, di-hidropiranos, carotenoides e flavonoides.

Indigoides

Estes corantes são obtidos principalmente a partir da planta *Indigofera tinctoria*, comumente conhecida como anileira, em que o principal componente de tingimento desta planta é o índigo (VANKAR, 2000; SAMANTA e AGARWAL, 2009). São corantes aplicáveis tanto para celulose quanto em fibras proteicas (PRABHU e BHUTE, 2012).

Antraquinônicos

Alguns dos corantes vermelhos mais importantes baseiam-se na estrutura de antraquinona. São obtidos tanto a partir de plantas quanto de insetos e são caracterizados por boa solidez à luz (VANKAR, 2007; SAMANTA e KONAR, 2011).

Di-hidropiranos

São geralmente corantes dispersos e proporcionam cor laranja (PRABHU e BHUTE, 2012). Estes são importantes corantes naturais para tons escuros em seda, lã e algodão (VANKAR, 2007; SAMANTA e KONAR, 2011).

Carotenoides

Os carotenoides são pigmentos coloridos em que o sistema altamente conjugado de elétrons confere diferentes cores, como amarelo, laranja e vermelho para a molécula (PRABHU e BHUTE, 2012). O nome de classe caroteno é derivado do pigmento laranja encontrado em cenouras. Nestes, a cor é devido à presença de ligações duplas conjugadas longas (SAMANTA e KONAR, 2011).

Flavonoides

Os flavonoides são um dos grupos mais comuns de componentes naturais que são importantes para o homem, não só porque contribuem para cores, mas também por causa de suas atividades fisiológicas (PRABHU e BHUTE, 2012). Podem dividir-se em várias classes, tais como: calconas, flavanonas, flavonóis, diidroflavonóis, flavonas, isoflavonas, auronas, antocianinas e antocianidinas (SCALBERT e WILLIAMSON, 2000).

Por serem compostos polifenólicos podem ligar-se a mais de um ponto da cadeia peptídica de uma mesma molécula de proteína ou, então, podem ligar-se a duas ou mais moléculas diferentes. Os polifenóis têm também a capacidade de se auto associar com outros polifenóis, mesmo quando estão ligados a proteínas (BAXTER et al., 1997). Na Figura II.6 é mostrado um complexo de flavonoides em proteínas, formado por ligações de hidrogênio em forma de redes.

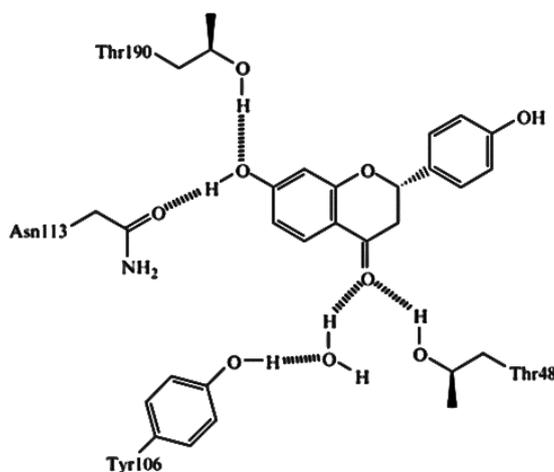


Figura II. 6. Rede de ligações de hidrogênio em (S) -4',7-di-hidroxi-flavonona-chalcona complexo isomerase.

Fonte: DANGLES e DUFOUR (2006)

As antocianinas são pigmentos intensamente coloridos responsáveis por cores diferentes em plantas. São responsáveis por cores cianídricas que variam de rosa salmão ao vermelho e violeta para azul escuro da maioria das flores, frutas e folhas de angiospermas (DANGLES e DUFOUR, 2006).

Flavonas e flavonóis são os principais cromóforos na maioria de corantes amarelos naturais, sendo que muitos ocorrem nas plantas como derivados de açúcar, normalmente glicosídeos, que são hidrolisados no banho de tingimento para flavonoides livres (FERREIRA et al., 2004; MANHITA et al., 2011).

Corantes flavonoides são geralmente corantes mordentes, ou seja, ligam-se com a fibra sem a necessidade de aplicação de outros produtos químicos para auxiliar no processo de fixação (SÉQUIN-FREY, 1981).

II.2.4.1. Corante natural extraído da camomila

A camomila é uma planta rica em flavonoides, tornando-se assim uma fonte importante para a extração de corantes naturais. Esta planta pertence a família das Asteraceae e possui nome científico *Matricaria recutita* L. É conhecida popularmente como camomila comum, matricária, maçanilha, camomila alemã, camomila húngara, dentre outros (DUKE et al., 2002; NALEPA e CARVALHO, 2007; ALBERTS, 2009).

É frequentemente usada como planta medicinal, devido a suas propriedades anti-inflamatórias, analgésicas, sedativas, antimicrobianas, antialérgicas, antiespasmódicas e gastrointestinais, dentre outros. Também é utilizada em vários cosméticos, alimentos e indústria farmacêutica (MULINACCI et al., 2000; HARBOURNE et al., 2009; PETRONILHO et al., 2011; HAGHI et al., 2012; GUIMARÃES et al., 2013).

De acordo com Mulinacci et al. (2000), os principais componentes descritos presentes em flores de camomila pertencem às classes de derivados voláteis e compostos flavonoides, dos quais podem ser citados: apigenina, quercetina, luteolina, rutina e canferol. Dos flavonoides presentes na camomila, flavonas e flavonóis são os mais abundantes, incluindo seus glicosídeos (PETROIANU et al., 2009; HARBOURNE et al., 2009).

As flavonas apigenina e luteolina, e também o flavonol de quercetina, são citadas por Mulinacci et al. (2000) como os principais flavonoides constituintes do extrato de camomila. Estes autores também afirmam que a apigenina e luteolina são muito

abundantes em corantes têxteis e suas estruturas diferem somente por um grupo hidroxilo, de modo que apresentam propriedades estruturais semelhantes. A figura II.7 mostra a estrutura química destes flavonoides.

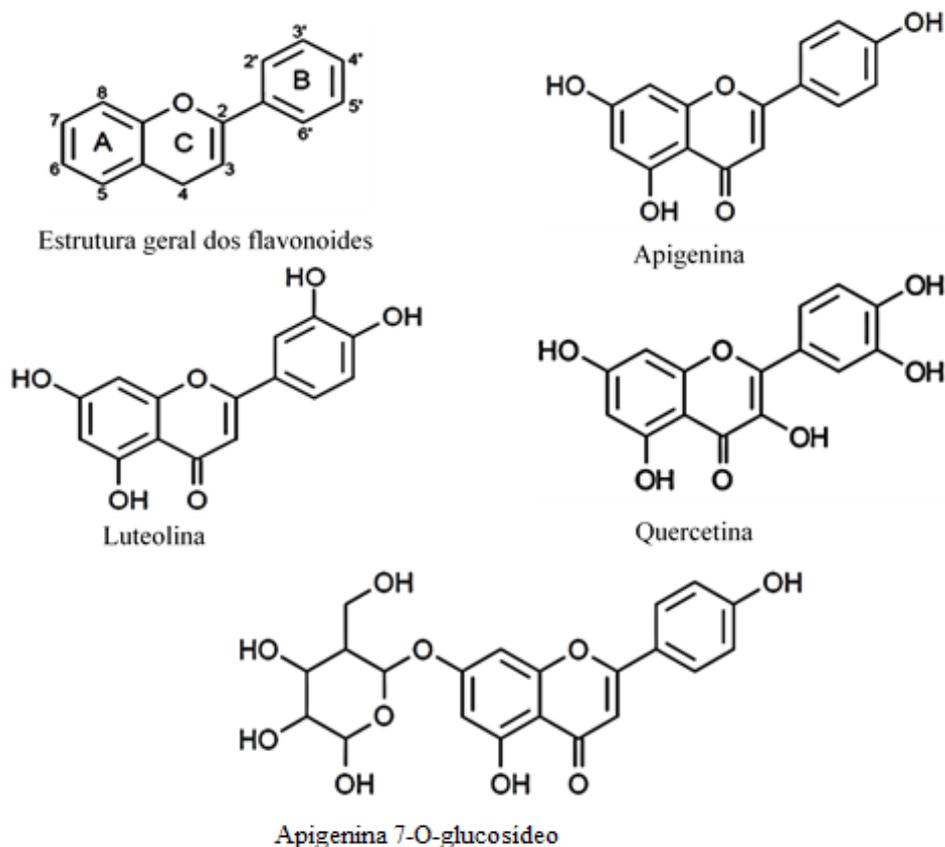


Figura II. 7. Estrutura química dos principais flavonoides presentes na camomila.

Fonte: NOVÁKOVÁ et al. (2010)

Os estudos de Kulikov et al. (2009), Harbourne et al. (2009) e Nováková et al. (2010) relatam a presença da apigenina 7-O-glicosídeo como o flavonoide presente em maior quantidade em extratos de camomila. Haghí et al. (2012) identificaram a presença de apigenina 7-O-glicosídeo em quantidade 30% maiores em relação a apigenina livre em extrato aquoso. Desta forma, pode-se dizer que a apigenina 7-O-glicosídeo é o flavonoide mais abundante em extratos de camomila, e provavelmente o principal cromóforo do corante extraído da camomila.

II.2 4.2. Extração dos corantes naturais

O processo de extração é entendido como a separação do componente de cor desejado, por meios físicos ou químicos, com o auxílio de um solvente. Corantes naturais de diferentes origens podem ser extraídos por diversos meios, dos quais os mais utilizados são: processo aquoso, ou seja, utilizando água para a extração com ou sem adição de sal, ácidos, álcalis ou álcool; extração por fluido supercrítico; extração enzimática assistida; extração com solventes orgânicos usando equipamento de extração relevante ou o método de extração por soxlet (SAMANTA e KONAR, 2011).

O método de extração aquoso é muito utilizado para extração do componente de cor de materiais vegetais, devido principalmente à facilidade de trabalho e por não exigir equipamentos muito específicos. Neste tipo de extração, de acordo com Samanta e Konar (2011), o material de origem vegetal deve ser seco, cortado e se possível moído na forma de pó e, em seguida, o componente de cor é extraído em água utilizando um procedimento padrão. A extração é realizada sob condições variadas, tais como: tempo de extração, temperatura da solução e relação de banho.

Muitos pesquisadores utilizaram este método para a extração dos componentes corantes para o tingimento de materiais têxteis. Silva et al. (2013a) em seus estudos de tingimento de lã e seda, realizam o processo de extração do componente de cor (quercetina) das cascas de cebola, em condição de 90 °C, durante 60 minutos. A mesma condição foi adotada por Silva et al. (2013b) para extrair o componente de cor das folhas de eucalipto. Hou et al. (2013) otimizaram o processo de extração do componente de cor das cascas de laranja para o tingimento da fibra de lã, a 100 °C por 120 minutos. Kumar et al. (2011) estudaram a otimização da extração aquosa das flores de tesu para obter melhores resultados de tingimento em fibras de juta, obtendo a temperatura de 90 °C e 60 minutos como a melhor condição.

Harbourne et al. (2009), com o objetivo de desenvolver extratos de camomila com propriedades potenciais antiinflamatórias para incorporação em bebidas, investigaram temperaturas diferentes para extração de compostos polifenólicos desta planta. Encontram que a extração aquosa a temperatura de 90 °C, quando comparados com temperaturas de 57, 70, 80 e 100 °C, resultou em quantidades maiores de apigenina-7-glicosídeo, 2,95 mgg⁻¹ em relação ao material seco. Verificaram também, que nesta mesma temperatura a quantidade de compostos polifenólicos totais foi de 20,1 mgg⁻¹, o que inclui todos os flavonoides presentes no extrato aquoso.

II.2.4.3. Mordentes

A maioria dos corantes não interagem diretamente com os materiais que se destinam à cor. Corantes naturais, com muito poucas exceções, são não-substantivos e necessitam ser aplicados em conjunto com mordentes (AGARWAL et al., 2007).

Mordente é um elemento que favorece a reação química, formando complexos de coordenação entre o corante e a fibra, de modo que o corante seja absorvido. Diferentes tipos de mordentes, seletivos ou combinados, podem ser aplicados sobre fibras têxteis para criar substantividade com o corante, ou seja, atração química, e melhorar o comportamento de solidez de cor do corante natural (SAMANTA e AGARWAL, 2009).

Além de criar substantividade entre corantes e fibras, o uso de mordentes também pode alterar a tonalidade de certos corantes. Diferentes mordentes utilizados com o mesmo corante podem escurecer, clarear ou alterar drasticamente a cor final da fibra tingida (SHAHID et al., 2013).

De acordo com Vankar (2007), os mordentes são classificados em três classes distintas: taninos e ácido tânico, sais metálicos ou mordentes metálicos e óleos ou óleos mordentes.

Os mordentes metálicos mais utilizados são o sulfato de alumínio e potássio (alúmen), sulfato de ferro, cloreto de estanho, dicromato de potássio e sulfato de cobre. Alúmen e sulfato ferroso são considerados, entre os mordentes metálicos, os mais seguros ambientalmente (SHAHID et al., 2013 e SAVVIDIS et al., 2013). Além disso, alúmen é o mordente mais antigo utilizado, facilmente encontrado e de baixo custo, o que faz com que seu emprego se torne atrativo (SAMANTA e KONAR, 2011).

O sulfato de alumínio e potássio, ou outros mordentes metálicos, ancorados a qualquer fibra, combina-se quimicamente com certos grupos funcionais presentes nos corantes naturais e ligados por ligações covalentes ou ligações de hidrogênio e outras forças de interação (SAMANTA e KONAR, 2011). Isto é apresentado na Figura II.8, que mostra o complexo metálico entre o corante antocianina extraído da casca de berinjela, o alumínio e a fibra de lã, observado nos estudos de Parvinezadeh e Kiumarsi (2008). Os íons metálicos, possivelmente, formam um complexo de coordenação com os grupos funcionais doadores de elétrons (OH, CO) da molécula de antocianina, e os grupos funcionais das proteínas da lã (NH₂, COOH), fornecendo uma ponte entre o corante e a lã.

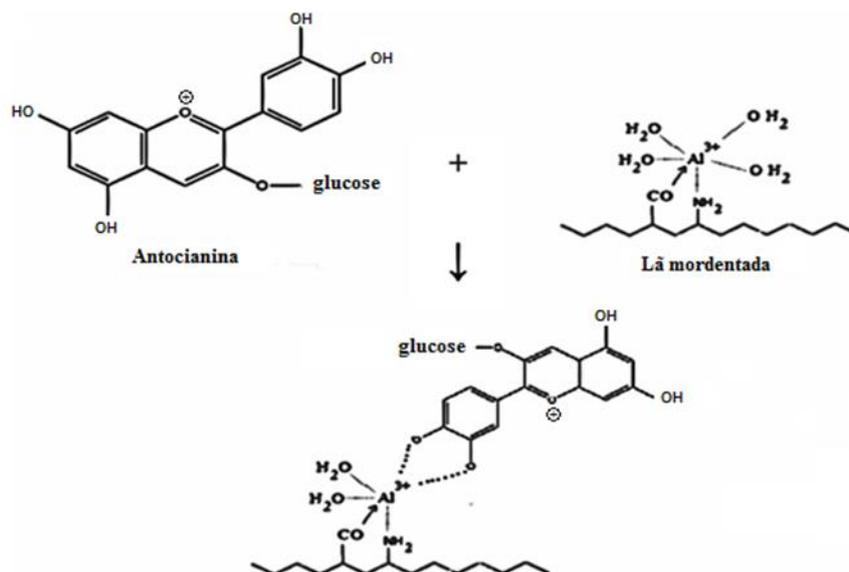


Figura II. 8. Complexo de coordenação formado entre antocianina, alumínio e lã.

Fonte: PARVINZADEH e KIUMARSI (2008)

Taninos são compostos polifenólicos solúveis em água, com fórmula molar $C_{76}H_{52}O_{46}$, contendo grupos de hidroxila fenólicos que lhes permitem formar reticulação eficaz entre as proteínas e outras macromoléculas que ocorrem naturalmente (PANTOJA-CASTRO e GONZÁLEZ-RODRIGUEZ, 2012; PRABHU e BHUTE, 2012).

Tanino, também conhecido como ácido tânico, é um pó marrom claro que quando dissolvido em água não apresenta caráter tóxico. Além disso, é utilizado como adstringente natural e apresenta baixa toxicidade para o ambiente (PICOLI et al., 2009).

A presença de grupos OH e C=O na estrutura dos taninos leva à formação de complexos nos tecidos de lã pré-mordantados, que, por sua vez, resultarão em maior solidez e intensidade de cor do corante natural no tecido (GHAHEH e NATERI, 2012).

De maneira geral, os mordentes podem ser aplicados às fibras têxteis em três processos distintos, que variam principalmente no momento da adição, sendo: pré-mordentagem, que consiste em um procedimento que antecede o processo de tingimento; mordentagem simultânea, em que o mordente é aplicado simultaneamente ao tingimento; e pós-mordentagem, em que o material têxtil recebe a aplicação do mordente em um processo após o tingimento (MAULIK, 2011).

Pré e pós-mordentagem são muito semelhantes com relação ao tempo de adição do mordente. Ambos os processos requerem dois banhos de tratamento, o que aumenta o consumo de água. No entanto, repetidos ciclos de mordentagem/tingimento e reutilização da solução de tingimento e dos banhos de mordentes são possíveis se as soluções puderem

ser estabilizadas e a contaminação evitada. Já os processos de mordentagem simultânea, nos quais o mordente é adicionado depois de alguns minutos, mostram uma vantagem no tratamento, pois só existe um banho de corante e o consumo de água é minimizado. Embora esta opção pareça ser favorável, uma desvantagem é o impedimento de ciclos repetidos de tingimento, uma vez que a solução de tingimento é contaminada com mordente e a reutilização não é, portanto, possível para um segundo tingimento. Geralmente pequenas variações na intensidade de cor são encontradas quando os três processos de mordentagem são comparados. Na maioria dos casos a pré-mordentagem conduz a tonalidades mais escuras em comparação com a mordentagem simultânea (MUSSAK e BECHTOLD, 2009).

Estudos recentes relataram o tingimento de fibras naturais, como lã, seda e algodão, com corantes naturais utilizando diferentes tipos de mordentes. Dos trabalhos disponíveis na literatura, muitos estudaram a influência dos mordentes e dos processos de mordentagem na resistência da cor do material tingido (solidez) e na intensidade de cor.

A aplicação dos mordentes sulfato ferroso, alúmen, sulfato de cobre e ácido tânico no tingimento de lã com corante de extrato aquoso das folhas *Vitis vinifera* L. (Grenache preta), espécie de videira, foi estudado por Mansour et al. (2013). A influência dos mordentes no tingimento, por mordentagem simultânea, foram avaliados pelos testes de solidez de cor à lavagem, solidez à luz, solidez à fricção e intensidade de cor (K/S). Nos resultados obtidos, sulfato ferroso e ácido tânico melhoraram os valores de K/S e solidez de cor à lavagem. De acordo com os autores, este resultado se deve principalmente ao forte complexo de coordenação formado entre fibra-mordente-corante. A aplicação de alúmen de potássio não apresentou melhoras de solidez de cor à lavagem e de K/S e, embora os autores não tenham justificado este resultado, uma analogia pode ser feita com os estudos de Moiz et al. (2010).

Moiz et al. (2010) estudaram o tingimento da lã com corante extraído de *Camellia Sinensis* (chá), utilizando diferentes mordentes, entre eles o alúmen de potássio, sulfato de ferro e sulfato de cobre. Neste estudo, verificaram que a aplicação de alúmen de potássio, em qualquer forma de mordentagem, não melhorou as condições de solidez de cor à lavagem e à luz. De acordo com estes autores, o alúmen de potássio tem a tendência de formar fortes complexos de coordenação com o corante. No entanto, o complexo formado com a fibra é fraco. Além disso, afirmaram que este mordente bloqueou o corante e reduziu sua interação com a fibra, o que fez com que as condições de solidez

não fossem aumentadas. Já a aplicação de sulfato de ferro e sulfato de cobre resultou em melhoras de solidez. Segundo os autores, estes mordentes formam complexo binário com a fibra e o corante. Esta forte tendência de coordenação melhora a interação entre ambos, o que resulta em maior adsorção de corante.

Das et al. (2008) estudaram o tingimento das fibras de lã e seda com corante extraído de *Rheum emodi*, planta de origem asiática encontrada no Himalaia, também conhecida como ruibardo. Os tingimentos com este corante foram realizados na presença e ausência de sulfato de magnésio, alúmen e sulfato ferroso, os quais foram aplicados nas fibras por meio de pré, pós e mordentagem simultânea. A aplicação dos mordentes alúmen e sulfato ferroso, antes e após o tingimento, aumentaram a solidez de cor à luz e à lavagem dos substratos tingidos. Neste caso, provavelmente a substantividade entre corante e fibra é muito baixa. Sendo assim, mesmo que o mordente utilizado forme complexo de coordenação fraco com a fibra, como exemplo o alúmen, a presença do mordente no tingimento fará com que a interação entre corante e fibra seja aumentado e, conseqüentemente, melhoras de solidez serão observada.

Vankar et al. (2009) relatam em seu trabalho de tingimento de lã e seda com corante natural extraído da casca de cebola, a importância da utilização dos mordentes de forma a ocasionar efluentes menos poluentes. Neste estudo, foram testados os mordentes alúmen, sulfato ferroso e sulfato de cobre, utilizando em todos os casos 2% de mordente em relação à massa do tecido, com um processo de pré-mordentagem. Os resultados mostraram que as notas de solidez à luz, à lavagem, ao suor e à fricção foram aumentadas com a aplicação dos mordentes.

Resultados semelhantes ao de Vankar et al. (2009) foram observados nos estudos de Haji et al. (2012). Estes autores mostraram que a mordentagem da lã com sulfato de cobre, alúmen e dicromato de potássio antes do tingimento com corante extraído da raiz de *Berberis vulgaris*, aumentou a absorção do corante quando utilizado de 2 a 5% de mordente, em relação à massa do tecido. Melhoria nas notas de solidez à lavagem, à luz e à fricção também foram observados com a aplicação dos mordentes.

Estes dois estudos mostram que a aplicação de mordentes também é eficiente em baixas concentrações, o que torna o efluente do tingimento menos agressivo ao ambiente.

Como visto, a aplicação de mordentes em tingimento de fibras proteicas é na maioria das vezes, indispensável. No entanto, a utilização do mordente dependerá principalmente da estrutura química do corante e de sua atração natural pela fibra.

II.3. Mecanismo de tingimento

Tingimento é o processo pelo qual a cor é transmitida a um material de um modo uniforme, de forma que o corante torna-se parte do material (BAUMANN e FLETCHER, 1966). Trata-se de um processo úmido que usa corantes, produtos químicos e um grande volume de água.

Autores como Trotman (1970), Rattee (1972), Bellini et al. (2002), Salem (2010), Lewis e Rippon (2013), descrevem o mecanismo de tingimento em três processos:

1. Passagem do corante do banho para a superfície da fibra;
2. Adsorção do corante nas regiões acessíveis da fibra;
3. Difusão do corante na fibra

No tingimento de lã, o efeito combinado de água, temperatura e auxiliares de tingimento tornam a fibra mais acessível para os corantes. A atração iônica entre a lã e os corantes aniônicos é importante para atrair os corantes à fibra nas fases iniciais de um ciclo de tingimento. A taxa de tingimento pode ser controlada variando a quantidade de ácido adicionado ao banho de tingimento, pois este irá determinar a quantidade de carga positiva na fibra (LEWIS e RIPPON, 2013).

A etapa de adsorção é responsável pela aderência do corante na fibra de lã e, de acordo com a descrição de Ruthven (1984) para esta terminologia, entende-se que a adsorção em um processo de tingimento é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-líquido, a qual explora a habilidade das fibras em concentrar na sua superfície determinadas substâncias corantes existentes em soluções líquidas, ou seja, no banho de tingimento.

A adsorção inicial do corante na fibra de lã depende da suscetibilidade entre ambos, sendo afetada pelas características do corante, pelo pH do banho de tingimento e pela presença de sais inorgânicos e agentes tensoativos (LEWIS e RIPPON, 2013). A força de adsorção depende do tipo de interações que ocorrem entre a superfície da fibra e as moléculas de corante, que dão origem a adsorção física (fisissorção) ou adsorção química (quimissorção) (ROUQUEROL et al., 1999; ATAV, 2012).

De acordo com Inglezakis e Pouloupoulos (1993), em fisissorção o adsorvato (corante) é mantido à superfície da fibra por forças relativamente fracas, forças de van der Waals, e as multicamadas podem ser formadas com aproximadamente o mesmo calor de adsorção. Por outro lado, a adsorção química envolve uma troca ou compartilhamento

de elétrons entre os sítios específicos da fibra e as moléculas de corante. É caracterizada por energias de interação entre o adsorvente e adsorvato comparáveis à força de ligações químicas e é, portanto, muito mais forte e mais estável a altas temperaturas do que a fisissorção. Geralmente quando ocorre quimissorção, a adsorção ocorre em monocamadas. Desta forma, no tingimento da fibra de lã com corantes ácidos, a quimissorção pode estar relacionada com as interações iônicas e hidrofóbicas. Segundo Lewis e Rippon (2013), as interações hidrofóbicas são em grande parte responsáveis pela substantividade do corantes para a lã e, por conseguinte, para as suas propriedades de solidez a úmido sobre o substrato.

A difusão de corantes no interior de uma fibra pode ser descrita pela equação de Fick, dada pela equação (02) (SALEM, 2010):

$$\frac{ds}{dt} = -D \cdot A \frac{dc}{dx} \quad (02)$$

em que: ds/dt é a velocidade de difusão; dc/dx é o gradiente de concentração; D é o coeficiente de difusão; e A é a área da fibra. O sinal negativo da equação origina um valor positivo do coeficiente de difusão, pois o gradiente de concentração é negativo, devido a concentração diminuir ao longo do eixo x , na direção da difusão. Mensurar os coeficientes de difusão e a correlação com a cinética de tingimento não é uma tarefa fácil. De maneira geral, sabe-se que os coeficientes de difusão são maiores para corantes com menor massa molar e para fibras com estruturas mais porosas e menos compactas, como a lã (BROADBENT, 2001).

A difusão do corante na fibra pode ser influenciada por fatores como o tamanho molecular do corante, substantividade, a presença de agregados, a interação entre todas as espécies químicas presentes nas ambas as fases, bem como a temperatura e as mudanças na estrutura física do substrato, como a modificação da epicutícula devido à alteração da carga sobre a fibra (MARTÍ et al., 2010; TREIGIENÉ et al., 2011).

A taxa de difusão do corante para o interior da fibra é, também, em partes, responsável pelas propriedades de solidez de cor e de tonalidade, uma vez que a completa penetração do corante para o interior da fibra é essencial para que isso aconteça (MARTÍ et al., 2010).

Em temperaturas mais elevadas, quando a difusão é mais rápida, a transferência de massa de corante para a superfície da fibra pode ocorrer em concentrações mais baixas.

Além disso, acima de 40 °C, aumentando a temperatura a taxa de tingimento com corantes ácidos aumenta (BROADBENT, 2001), pois de acordo com Salem (2010), com o aumento da temperatura, aumenta o grau de inchamento da fibra de lã, o que permite o ingresso de moléculas ou aglomerados maiores para o interior da fibra.

Os estudos de Maulik (2012) mostram o efeito da temperatura no tingimento de lã com corante de *Punica Granatum*, conhecido popularmente como romã. O aumento da temperatura de tingimento de 60 °C para 90 °C proporcionou um aumento na taxa de adsorção, causado, de acordo com o autor, por um aumento da substantividade do corante para a fibra, o que pode ser caracterizando como um processo de tingimento controlado por quimissorção (INGLEZAKIS e POULOPOULOS, 1993).

Resultado semelhante foi observado por Shin et al. (2009) para o tingimento de lã com corante amarelo extraído de *Carthamus Tinctorius L.*, planta semelhante ao açafraão. Neste estudo a adsorção do corante a 90 °C foi superior à adsorção verificada a 50 °C. Este fato foi atribuído à abertura dos poros das regiões amorfas da fibra de lã provocado pelo aumento da temperatura, o que aumentou a acessibilidade das moléculas de corante para o interior da fibra de lã. Esta maior adsorção provocada pelo aumento de temperatura, também, pode ser relacionado a uma predominância de quimissorção no processo de tingimento, assim como nos estudos de Maulik (2012).

Ao diminuir o pH do banho de tingimento, aumenta a concentração de corantes ácidos na superfície da fibra provocado pelo aumento do número de grupos NH_3^+ disponíveis. Isto aumenta o gradiente de concentração para a difusão do corante nas fibras (BROADBENT, 2001).

II.3.1. Cinética e termodinâmica

II.3.1.1. Cinética

O processo de tingimento pode ser dividido, para melhor entendimento, em duas etapas: cinética e termodinâmica.

Na fase cinética ocorrem as etapas de transferência do corante do banho para a fibra, adsorção deste na superfície da fibra e difusão para o seu interior (SALEM, 2010), conforme descrito na seção II.3.

Geralmente no início do tingimento encontra-se um processo controlado por adsorção rápida e, uma vez que as moléculas de corante entram na fibra, o segundo

processo mais lento começa a ocorrer, que é controlado por difusão (KAMEL et al., 2005).

A velocidade de tingimento deve ser criteriosamente representada em forma de uma curva, considerando substrato, produtos e máquina. Esta curva deve expressar o tempo de tingimento em função da porcentagem total de corante que montará no substrato em determinados tempos até atingir o equilíbrio, denominado de exaustão, ou, então, expressando a quantidade de corante retido na fibra nos mesmos tempos (q)(mgg^{-1}) (SALEM, 2010).

Largergren, em 1898, propôs a equação cinética de pseudo-primeira ordem, desenvolvida para a adsorção em sistemas líquido-sólidos, baseando-se na capacidade de adsorção do sólido. Este modelo pode ser formulado a partir da equação (03) (LAGERGREN, 1898):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (03)$$

Em que: k_1 é a constante de velocidade; e q_e e q_t (mgg^{-1}) são, respectivamente, as quantidades adsorvidas de corante no equilíbrio e em qualquer instante t .

Integrando a equação (03), com a condição inicial $q_t = 0$ em $t = 0$, tem-se a seguinte equação não linear:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (04)$$

Neste caso, k_1 e q_e podem ser obtidos pelo gráfico q_t versus t , com ajuste não linear.

O modelo de pseudo-segunda ordem é baseado no pressuposto de que o passo limitante da velocidade do processo de adsorção pode ser por adsorção química envolvendo forças de valência por compartilhamento ou troca de elétrons entre adsorvente e adsorvato (HO, 2010). A equação é expressa da seguinte forma (HO e MCKAY, 1998):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (05)$$

Sendo que q_t , q_e e t tem o mesmo significado que na expressão para o modelo pseudo-primeira ordem e k_2 é a constante de velocidade do modelo cinético de segunda ordem.

Integrando a equação (05), com a condição inicial $q_t = 0$ em $t = 0$, tem-se:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (06)$$

Assim como para o modelo de pseudo-primeira ordem, k_2 e q_e podem ser obtidos pelo gráfico q_t versus t , com ajuste não linear.

Estudos cinéticos de adsorção para tingimento de fibra de lã com corantes naturais mostram que os dados experimentais são melhores ajustados ao modelo pseudo-segunda ordem.

Farizadeh et al. (2009) investigaram a cinética de tingimento de lã com corante de erva garança em temperaturas 40, 60 e 100 °C, com solução de tingimento a pH 3. Em todas as temperaturas os dados experimentais ajustaram-se melhor pelo modelo cinético pseudo-segunda ordem. O mesmo ocorreu nos estudos de Wei et al. (2013) para o tingimento de lã com ácido lacaico a temperatura de 90 °C e pH 3. Silva et al. (2013a) demonstraram que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor representou a cinética de adsorção para o tingimento de lã com corante extraído de cebola (*Allium cepa*) em temperatura de 80 °C e pH 3. Concluíram que a quimissorção era o processo controlador principal da taxa global de adsorção. Tal fato, refletiu em boas notas de solidez de cor à lavagem, nota 4. Silva et al. (2013b) obtiveram o mesmo ajuste para o tingimento de lã com corante extraído das folhas de eucalipto (*eucalyptus grandis*), nas mesmas condições de tingimento. As notas de solidez de cor à lavagem para este estudo também foram altas, nota 4, o que reforça que a predominância de quimissorção no processo de tingimento é um fator determinante para alcançar boa resistência de cor para o material tingido.

O modelo cinético pseudo-segunda ordem parece ser o que melhor representa a cinética de tingimento em fibras proteicas. Tal fato pode estar ligado a grande interação iônica presente na adsorção da grande maioria dos corantes naturais com fibras proteicas, como os dos estudos citados, dando origem a processos quimissorçivos.

II.3.1.2. Termodinâmica

Após a fase cinética, o tingimento entra em equilíbrio com o corante remanescente no banho, o que constitui a fase termodinâmica (SALEM, 2010).

Se uma série de tingimentos é realizada nas mesmas condições, mas em diferentes concentrações iniciais de corante no banho, uma série de valores de C_e (concentração do corante no banho no equilíbrio) e q_e (quantidade de corante adsorvido pela fibra no equilíbrio) podem ser adquiridos e relacionados. Quando estes valores são plotados um contra o outro em um gráfico, dá origem a uma isoterma de adsorção (ASPLAND, 1998).

A isoterma de adsorção de tingimento é a relação de equilíbrio entre a concentração de corante na fase fluida e a concentração de corante na fibra a uma dada temperatura constante (MCCABE et al., 2005). Seus parâmetros físico-químicos, juntamente com os pressupostos subjacentes termodinâmicos, fornecem uma visão sobre o mecanismo de adsorção, as propriedades da superfície da fibra, bem como o grau de afinidade (FOO e HAMEED, 2010).

Giles et al. (1960, 1974) classificaram as isotermas de adsorção na fase líquida com base em suas inclinações iniciais e curvaturas. Distinguiram quatro classes principais de isotermas, nomeadas de isotermas do tipo H (alta afinidade), tipo L (Langmuir), tipo C (constante partição) e tipo S (sigmoidal). Cada classe foi dividida em vários subgrupos baseados nos platôs e pontos de inflexão das isotermas, como mostra a Figura II.9.

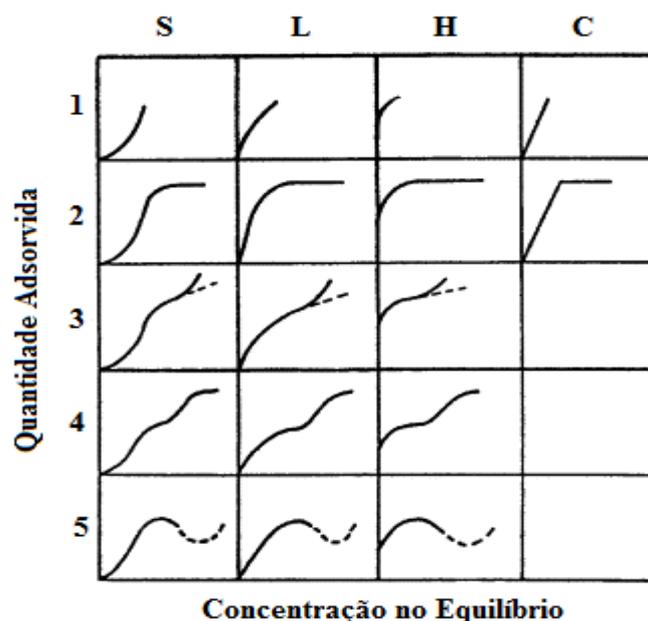


Figura II. 9. Classificação das isotermas de adsorção em fase líquida

Fonte: GILES *et al.*(1960)

Nas curvas do tipo L (Langmuir), há uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta. Geralmente indicam adsorção de moléculas planas na superfície, ou, às vezes, íons adsorvidos com orientação vertical com interações intermoleculares particularmente fortes. Curvas H (alta afinidade) muitas vezes ocorre por solutos adsorvidos como micelas iônicas e por íons de alta afinidade com troca de íons de baixa afinidade. As curvas do tipo C (constante de partição), dado por solutos que penetram no sólido mais prontamente do que o solvente, dando à curva um aspecto linear (GILES et al., 1960).

Curvas do tipo S (sigmoidal) indicam orientação vertical das moléculas adsorvidas à superfície do adsorvato. Na parte inicial da curva S a adsorção é baixa, tornando mais fácil a fixação de valores adicionais, o que implica uma associação de lado a lado entre as moléculas de corantes adsorvidos, ajudando a mantê-los fixos na fibra (GILES et al., 1960). Pode indicar uma "adsorção cooperativa" entre moléculas de soluto que tendem a ser adsorvidas em linhas ou grupos (GILES et al., 1974). Isotermas do tipo S podem ser descritas pela equação de Freundlich, com uma potência superior a um e pela equação de Langmuir modificada (HINZ, 2001).

As isotermas de tingimento da fibra de lã podem apresentar comportamentos diferentes, os quais dependerão da atração química entre o corante em questão e os grupamentos químicos da fibra disponíveis para a adsorção. Diferentes modelos têm sido utilizados para descrever os processos de adsorção de corantes naturais com fibras proteicas, sendo os mais utilizados os modelos de Langmuir e Freundlich. No entanto, muitas vezes, essas equações não descrevem com precisão os dados, podendo-se utilizar modelos de isoterma de Langmuir modificada, como a de Langmuir-Freundlich, capaz de descrever tanto o comportamento característico de adsorção do tipo Langmuir como o de Freundlich.

II.3.1.2.1. Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é utilizada para processos de adsorção de monocamada em superfícies homogêneas, nas quais a adsorção ocorre em sítios específicos do adsorvente. O modelo possui vários pressupostos, dos quais o mais importante relacionado ao tingimento é a forte interação que ocorre entre corante e fibra (LANGMUIR, 1918). A forma não linear pode ser expressa como:

$$q_e = \frac{q_{max}C_e}{1 + k_L C_e} \quad (07)$$

em que: q_e é a quantidade de corante adsorvida por massa de fibra no equilíbrio (mgg^{-1}); C_e é a concentração de corante no banho no equilíbrio (mgL^{-1}); k_L é a constante de equilíbrio de Langmuir (Lmg^{-1}), relacionada à energia livre de adsorção e que corresponde à afinidade entre a superfície da fibra e o corante; q_{max} é a constante que representa a cobertura de corante em uma monocamada (mgg^{-1}), ou seja, a máxima adsorção possível (LANGMUIR, 1918).

Geralmente o tingimento de fibra de lã com corantes ácidos é representado pelo modelo de Langmuir (LEWIS e RIPPON, 2013). Alguns estudos de tingimento de lã com corantes naturais representados por este modelo merecem destaque.

Komboonchoo e Bechtold (2010) investigaram a adsorção do corante natural índigo carmine em lã em diferentes valores de pH e em temperaturas de 40, 60, 80 e 95 °C. Neste estudo, verificaram que em todos os pHs estudados, 3, 4, 5, 6 e 7, a adsorção aumentava a medida que a temperatura era elevada, o que é indicativo de processo de tingimento controlado por quimissorção. Para as isotermas estudadas em pH 3 e 4, os dados experimentais tiveram melhor ajuste para o modelo de Langmuir. De acordo com os autores, nestes pHs, geralmente o equilíbrio de adsorção de corantes ácidos em fibra de lã é controlado por interação iônica, ou seja, interações fortes, o que justifica o melhor ajuste ao modelo de Langmuir. Para os demais pHs, as isotermas foram melhores ajustadas pelo modelo de Freundlich.

A adsorção do corante natural de *Punica Granatum* (romã) em fibras de lã foi estudada por Maulik (2012). As isotermas foram realizadas em temperaturas de 60 e 90 °C, em pH 4. O modelo de Langmuir foi o que melhor representou os dados experimentais das isotermas de adsorção. Para os autores, a adsorção deste corante deve ser considerada como o efeito resultante da atração eletrostática do corante e a fibra de lã protonada pelo pH ácido e a atração hidrofóbica entre ambos. Afirmaram ainda que as isotermas de adsorção representadas por Langmuir indicaram que a natureza da adsorção do corante utilizado é semelhante à adsorção de corantes sintéticos ácidos sobre a fibra de lã em meio aquoso.

Assim como os estudos citados anteriormente, as isotermas de adsorção do corante natural de ácido lacáico em fibra de lã estudado por Wei et al. (2013), também,

apresentaram bom ajuste pelo modelo de Langmuir. De acordo com os autores, o ajuste de Langmuir é resultado da forte interação iônica existente entre corante e fibra.

Com base nos estudos apresentados, verifica-se que a adsorção dos corantes naturais utilizados pelos autores envolve principalmente interações iônicas, que são interações fortes formadas entre os corantes e a fibra de lã. Desta forma, os ajustes das isotermas de Langmuir, para estes processos de tingimentos, é fundamento pelo pressuposto de Langmuir.

II.3.1.2.2. Isoterma de Freundlich

Este tipo de isoterma é indicativo de forças de ligação não-iônicas, ou fracas, entre o corante e a fibra, tais como ligações de hidrogênio e forças de van der Waals. Normalmente representa o equilíbrio entre corantes diretos e fibras celulósicas (ASPLAND, 1998; SALEM, 2010). Pode ser expressa pela equação (08) (FREUNDLICH, 1906):

$$q_e = k_F C_e^{(1/n)} \quad (08)$$

Em que: q_e é a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio (mgg^{-1}); C_e é a concentração de corante no banho no equilíbrio (mgL^{-1}); k_F é a constante de Freundlich (Lmg^{-1}) relacionada à capacidade de adsorção; e n é o fator de heterogeneidade.

Como o tingimento de fibras de lã normalmente envolve forças de interação fortes que predominam a adsorção dos corantes na fibra, não é comum encontrar estudos que relatem ajustes de Freundlich para as isotermas deste tipo de tingimento.

Nos estudos Komboonchoo e Bechtold (2010), como visto no item II.3.1.2.1, as isotermas de adsorção do corante índigo carmine em lã mostraram ajustes diferentes de acordo com o pH estudado. As isotermas em pH 3 e 4 foram melhores ajustadas pelo modelo de Langmuir, enquanto as de pH 5, 6 e 7 tiveram melhor ajuste pelo modelo de Freundlich. De acordo com os autores, o ajuste de Freundlich ocorreu porque, nesta faixa de pH, a interação iônica é de menor relevância para a adsorção do corante na fibra de lã, que agora ocorre devido a forças de Van der Waals, ligações de hidrogênio e interação hidrofóbica que fornecem maiores forças atrativas entre o corante e a lã. Neste estudo, constatou-se que o pH do banho de tingimento pode influenciar fortemente nos tipos de

interações químicas que irão predominar na adsorção do corante natural na fibra de lã. Desta forma, a escolha do pH poderá também determinar o grau de solidez dos materiais tingidos, uma vez que quanto mais forte a interação química entre o corante e a fibra, mais resistente será sua cor (SALEM, 2010).

II.3.1.2.3. Isoterma de Langmuir-Freundlich

Este modelo, também conhecido como modelo de Sips, oferece um quadro analítico flexível para modelar tanto os efeitos de adsorção de Langmuir, quanto os de Freundlich (HO et al., 2002; JEPPU e CLEMENT, 2012) e pode ser representado pela equação (09) não linear (SIPS, 1948):

$$q_e = \frac{q_{max}(k_{LF}C_e)^n}{1 + (k_{LF}C_e)^n} \quad (09)$$

em que: q_e é a quantidade de corante adsorvida por fibra no equilíbrio (mgg^{-1}); q_{max} é a capacidade máxima de adsorção de corante por grama de fibra (mgg^{-1}); C_e é a concentração de corante no banho no equilíbrio (mgL^{-1}); k_{LF} é a constante de adsorção de Langmuir-Freundlich (Lmg^{-1}); e n é o parâmetro de heterogeneidade.

Quanto mais próximo de 1 estiver o índice de heterogeneidade n , maior a aproximação à isoterma de Langmuir. Além disso, quando C_e ou k_{LF} apresentarem valores muito baixos, o denominador da equação de Langmuir-Freundlich se aproximará de 1 e a expressão irá se reduzir ao do tipo Freundlich.

Embora poucos estudos tenham relacionado este modelo de isoterma ao tingimento de fibras proteicas com corantes naturais, o modelo de Langmuir-Freundlich pode ser utilizado para descrever o mecanismo desse tipo de tingimento. Isto foi constatado nos estudos de Silva et al. (2013a, b), para o tingimento de lã e seda com corante natural extraído das cascas de cebola e folhas de eucalipto, respectivamente. Estes autores estudaram as isotermas de adsorção em temperaturas de 70, 80 e 90 °C e pH 3 e avaliaram os ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich. Apesar dos dois primeiros modelos também terem apresentado bom ajuste, o modelo de Langmuir-Freundlich foi o que obteve maior valor no coeficiente de correlação (R^2 acima de 0,99). Este ajuste mostrou que interações químicas fortes e fracas participaram efetivamente da adsorção destes corantes nas fibras. O índice de heterogeneidade do

modelo mostrou que interações iônicas tiveram maior contribuição para a adsorção devido à proximidade pelo modelo de Langmuir, o que fez com que a quimissorção predominasse no processo de tingimento.

Este modelo de isoterma também poderia ter representado todas as isotermas de adsorção do corante índico carmine em lã estudadas por Komboonchoo e Bechtold (2010). Pois, como visto, este tingimento envolve tanto interações iônicas como interações de van der Waals, ligações de hidrogênio e interação hidrofóbica, o que fez com que algumas isotermas fossem ajustadas pelo modelo de Langmuir e outras pelo modelo de Freundlich, de acordo com o pH estudado.

II.3.1.2.4. Parâmetros termodinâmicos

Assim como as isotermas de adsorção, o conhecimento dos parâmetros termodinâmicos é útil para melhor descrever o mecanismo de tingimento de materiais têxteis.

A constante de equilíbrio do processo de adsorção (K_c), pode ser utilizada para estimar os parâmetros termodinâmicos, devido à sua dependência da temperatura. Os valores experimentais de K_c podem ser obtidos pela razão de qC_e^{-1} extrapolados para $C_e \rightarrow 0$ (BACCAR et al., 2010).

Determinado o valor da constante de equilíbrio de adsorção K_c , os valores da energia livre de Gibbs (ΔG°) podem ser determinados pela equação (10) descrita em BACCAR et al. (2010), mostrada a seguir,:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (10)$$

Os valores da constante de equilíbrio para cada temperatura são dispostos num gráfico $\ln(K_c) \times 1.T^{-1}$, e, desta forma, pode-se determinar os valores de ΔH° e ΔS° , pela inclinação e pela interseção da reta com o eixo das ordenadas conforme a equação de Van't Hoff (BACCAR et al., 2010), equação (11):

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (11)$$

em que: ΔS° e ΔH° são a entropia e a entalpia padrões, respectivamente; R é a constante dos Gases ideais ($8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$); e T é a temperatura (K).

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

A investigação dos parâmetros termodinâmicos para o tingimento de fibras proteicas com corantes naturais é relatado por alguns autores. Arora et al. (2012) estudaram o mecanismo de tingimento da lã com corante extraído da planta *Arnebia nobilis* Rech f. Foi verificado que a entalpia (ΔH°) do sistema era negativa, indicando que o processo de tingimento era exotérmico. O valor negativo da entropia (ΔS°) foi atribuído a uma distribuição uniforme de corante no substrato.

Das et al. (2008) constataram um valor de entalpia e entropia positivos para o tingimento da lã com corante natural extraído da planta *Rheum emodi*, mostrando que o tingimento em questão era endotérmico devido à entalpia. O mesmo foi reportado por Maulik (2012), indicando um processo endotérmico para o tingimento de lã com corante extraído dos frutos de romã, em que a entalpia foi positiva para as temperaturas de 60 e 90 °C.

Silva et al. (2013a) constaram que o tingimento de lã com corante extraído da casca de cebola era um processo espontâneo, devido aos valores de energia livre de Gibbs (ΔG°) serem negativos para o sistema estudado. A entropia (ΔS°) positiva sugeriu um aumento da aleatoriedade na interface sólido-solução, originada de algumas mudanças estruturais em ambos, adsorvente e adsorvato. O mesmo foi reportado por Silva et al. (2013b), para o tingimento da lã com corante natural extraído das folhas de eucalipto.

Como visto, o tingimento de lã com corantes naturais apresenta diferentes comportamentos no equilíbrio, dependendo do corante utilizado. Parece existir uma predominância de processos endotérmicos, que provavelmente podem estar relacionados a processos de quimissorção. No entanto, para tingimento com corantes naturais não existe uma regra a ser seguida, pois estes corantes possuem estruturas químicas distintas e normalmente são constituídos por várias substâncias que contribuem para o tingimento, tornando seu comportamento pouco previsível.

II.4. Conclusões da revisão bibliográfica

A lã, apesar de sua estrutura complexa, é uma fibra facilmente tingida por corantes naturais. Embora alguns corantes tenham estrutura química que dificulta a substantividade com a fibra, a aplicação de mordentes auxilia como uma ponte para que esta atração aconteça. Além disso, a aplicação de mordentes em muitos casos é essencial para garantir a qualidade de solidez dos materiais tingidos, como visto em Das et al. (2008), Vankar et al. (2009), Moiz et al. (2010), Hagi et al. (2012) e Mansour et al. (2013), pois a sua presença torna a ligação entre corante e fibra mais forte e resistente.

Dos estudos apresentados neste trabalho, poucos aprofundaram-se no entendimento do mecanismo do tingimento da lã com corantes naturais (DAS et al., 2008; FARIZADEH et al., 2009; KOMBOONCHOO e BECHTOLD, 2010; MAULIK, 2012; SILVA et al., 2013a,b; WEI et al., 2013). Destes verificou-se que vários fatores são determinantes para que ocorra um bom tingimento das fibras de lã, como pH e temperatura. Notou-se ainda que o bom conhecimento das fibras, mordentes e corantes, também se faz necessário para o conhecimento da cinética e termodinâmica do processo. Em muitos casos observa-se a importância da quimissorção, dando origem a isothermas de Langmuir (KOMBOONCHOO e BECHTOLD, 2010; MAULIK, 2012; WEI et al., 2013), porém a fisissorção parece também influenciar nos processos de tingimento da lã com corantes naturais, gerando isothermas como a de Langmuir-Freundlich (SILVA et al., 2013a, b). O conjunto de todos estes fatores envolvidos torna o entendimento do mecanismo deste tingimento um tanto quanto complexo, porém de extrema importância de domínio e conhecimento.

Como os corantes flavonoides são em sua maioria corantes mordentes, ou seja, ligam-se facilmente a fibra (SÉQUIN-FREY, 1981), é provável que a aplicação de mordentes para o tingimento da lã com o corante natural de camomila não seja necessário. Além disso, devido as características dos flavonoides presentes neste corante, o tingimento pode apresentar características muito promissoras, incluindo coloração e resistência de cor. Logo, o estudo do tingimento com corantes extraídos de plantas conhecidas mundialmente, como a camomila, torna-se interessante, pois o conhecimento sobre o assunto pode ser compartilhado com maior facilidade entre o meio acadêmico. Desta forma, as lacunas que separam o conhecimento do tingimento natural para práticas industriais, começam a ser reduzidas gradualmente.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

III.1. Materiais

III.1.1. Corante

Nos experimentos realizados que envolveram tingimento, foram utilizados uma solução corante aquosa extraída a partir das flores de camomila (*Matricaria recutita L.*). O material vegetal seco foi adquirido em uma loja especializada em chás, na cidade de Goioerê-PR. Todo o material utilizado foi obtido de um mesmo lote, o qual foi triturado e homogeneizado para garantir maior confiabilidade nos resultados experimentais.

III.1.2. Tecido

As amostras de tecido utilizados apresentavam as seguintes características: composição 100% lã; gramatura 150 gm⁻²; beneficiada na forma pronta para o tingimento (PT).

Este tecido foi gentilmente fornecido pela empresa Paramount Têxteis, do Grupo Paramount, localizada em Santa Isabel-SP.

III.1.3. Reagentes químicos

Sulfato de alumínio e potássio ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) (VETEC) e tanino (Tanfloc SG, TANAC) foram aplicados no processo de pré-mordentagem dos tecidos de lã. Cloreto de sódio (NaCl) foi utilizado na determinação do ponto de carga zero da fibra de lã. Para o ajuste do pH das soluções foram adotados ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH). Detergente não iônico Nionlab Celm foi utilizado para a lavagem dos tecidos

após o tingimento e nos ensaios de solidez de cor à lavagem. Todos os reagentes eram PA.

III.2. Métodos

III.2.1. Ponto de carga zero da fibra de lã

O ponto de carga zero pH_{PCZ} é definido como o pH em que a superfície do adsorvente possui carga neutra. A metodologia adotada para esta determinação segue os trabalhos de Regalbutto e Robles (2004), na qual utiliza o experimento dos 11 pontos.

Foram pesados 20 mg de fibra de lã em 20 mL de solução aquosa de NaCl, sob 11 condições diferentes de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12) ajustados, conforme necessário, com soluções de HCl ou NaOH $0,1 \text{ molL}^{-1}$. Esta mistura foi mantida em banho termostático, marca Nova Ética, modelo Dubnoff, sob agitação e temperatura controlada a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 24 horas de equilíbrio. Após esse período, foi medido o pH, com auxílio de pHmetro de bancada, e construído um gráfico de pH final versus pH inicial. O pH_{PCZ} é o correspondente à faixa na qual o pH final se mantém constante, independentemente do pH inicial, ou seja, a superfície comporta-se como um tampão.

III.2.2. Preparação da solução corante (flores de camomila)

Para a extração do corante foi utilizado o método de infusão com base nos estudos de Silva et al. (2013a, b), utilizando água destilada como único solvente. As flores de camomila secas foram trituradas até obtenção de um pó homogêneo. As soluções foram preparadas de acordo com as concentrações necessárias para os demais experimentos. O processo de extração do corante foi realizado em equipamento de banho termostático, da marca Nova Ética, modelo 500/3D, a temperatura de $90 \text{ }^\circ\text{C}$, por 60 minutos. A massa de camomila seca foi definida de acordo com cada experimento, detalhado posteriormente. A suspensão foi filtrada e a solução de corante seguiu para o tingimento.

A concentração de flavonoides presentes na solução corante de camomila foi estimada pela relação em que 1g de massa seca de camomila contém 20,1 mg de compostos polifenólicos, a maioria deles flavonoides (HARBOURNE et al., 2009).

As imagens da superfície eletrostática das principais moléculas de flavonoides, que, de acordo com a literatura, fazem parte do extrato da camomila, foram obtidas pelo

software Jmol 13.2.7. Tons de vermelho estão relacionados com polos eletronegativos e tons de azuis indicam polos eletropositivos.

III.2.3. Metodologia analítica para a solução corante de camomila

A determinação da concentração do corante nas amostras foi realizada por espectroscopia no UV/vis, utilizando-se um espectrofotômetro marca Biospectro, modelo SP22.

Primeiramente, determinou-se o comprimento de onda no qual a solução corante de camomila absorve o máximo de radiação. Isto é realizado mediante uma varredura ao longo da faixa espectral de interesse. A varredura foi realizada em um espectrofotômetro marca Shimadzu, modelo UV-1601PC, com leitura efetuada entre 190 e 650 nm.

Uma vez determinado o comprimento de onda ideal para a quantificação da concentração, a variável absorbância foi relacionada com a concentração de corante de forma linear, em determinadas faixas de concentração, de acordo com a lei de Beer. Desta forma, construiu-se uma curva padrão utilizando-se soluções com concentrações conhecidas, variando-as na faixa de 0 a 20 mgL⁻¹, no comprimento de onda no qual a absorção foi maior para as soluções de corante, respeitando a limitação experimental.

As curvas de absorção do corante e de calibração encontram-se no Apêndice A.

III.2.4. Pré-mordentagem das amostras de lã

O processo de pré-mordentagem do tecido de lã foi realizado com os mordentes sulfato de alumínio e potássio ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) ou tanino. Os ensaios foram realizados em equipamento de tingimento marca Kimak, modelo AT1-SW, em tubos de inóx, com base nos estudos de Vankar et al. (2009) e Haghi et al. (2012), utilizando 4% de mordente em relação a massa do tecido, massa do tecido de 0,5 g e relação de banho (RB) de 1:100 (1 g de tecido para 100 mL de água destilada), por 60 minutos, a 70 °C.

III.2.5. Planejamento experimental para o tingimento

Para verificar as melhores condições de tingimento como temperatura, pH e concentração inicial de foi adotado o planejamento fatorial 2³ completo, composto de onze ensaios, sendo três ensaios referentes ao ponto central.

No planejamento fatorial dos tingimentos a variável resposta adotada foi a quantidade de corante adsorvida nos tecidos de lã (q), mordentado e sem mordentar. Os valores dos níveis pH e temperatura foram adotados de acordo com os resultados obtidos nos estudos de Mansour et al. (2013) e Silva et al. (2013a,b). As concentrações foram escolhidas de modo que os tingimentos pudessem resultar em cores fortes independentes da melhor condição de pH e temperatura. Na Tabela III.1 são mostradas as variáveis e níveis para o tingimento.

Tabela III. 1. Planejamento fatorial para o tingimento dos tecidos de lã

Variáveis Numéricas	Níveis		Pontos Centrais
	-1	1	0
T (°C)	70	90	80
pH	3	5	4
Concentração inicial de corante (mgL⁻¹)	400	1000	700

A quantidade de corante adsorvida por grama de tecido (q) (mgg⁻¹ de tecido) foi determinada pela equação (12):

$$q = (C_0 - C_f) \frac{V}{M} \quad (12)$$

em que V é o volume da solução de corante (em litros); M é a massa de tecido (em gramas); C_0 é a concentração inicial da solução de corante (mgL⁻¹); e C_f é a concentração de corante após o tingimento (mgL⁻¹).

Para determinar todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores em cada ensaio, bem como para facilitar a realização dos cálculos e análise de variância (ANOVA), utilizou-se o *software* Design-Expert, versão 7.0.

III.2.6. Tingimento das amostras de lã

As amostras dos tecidos de lã foram tingidas em equipamento de tingimento modelo AT1-SW, da marca Kimak, em tubo de aço inoxidável, adotando as combinações das variáveis numéricas estabelecidas no planejamento fatorial.

Inicialmente foram ajustados os valores de pH da solução corante e, em seguida as amostras com massa de 0,5 g foram tingidas utilizando relação de banho (RB) de 1:100, com duração de 60 minutos.

A fim de remover o corante que não foi fixado durante o processo e evitar um possível problema de solidez, após o tingimento as amostras foram lavadas utilizando 2 gL⁻¹ de detergente não-iônico Nionlab Celm, 60 °C, por 10 minutos (DAS et al., 2008). Em seguida, os tecidos foram lavados com água destilada e secos em temperatura ambiente sob o abrigo de luz.

III.2.7. Intensidade de cor e ensaios de solidez

Os valores de intensidade de cor dos tecidos de lã tingidos com corante de camomila, sem mordentar e pré-mordentados com alúmen de potássio e tanino, para todas as condições do planejamento experimental, foram determinados utilizando a equação (01) de Kubelka-Munk.

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2 \cdot R} \quad (01)$$

em que R é a refletância observada, K é o coeficiente de absorção e S é o coeficiente de dispersão da luz.

Para encontrar os valores de R, realizou-se uma leitura das amostras tingidas em espectrofotômetro de reflexão DataColor 550, tomando os valores na região de comprimento de onda de 400 nm a 700 nm.

Para verificar a influência dos mordentes alúmen de potássio e tanino na fixação do corante de camomila na fibra de lã, foi realizado o teste de solidez à lavagem conforme a norma NBR ISO 105-C06 (Ciclo A1S) - Solidez de cor à lavagem doméstica e comercial (ABNT, 2006c), substituindo o detergente padrão estabelecido pela norma pelo detergente não-iônico.

As amostras avaliadas foram tingidas na condição do planejamento experimental que resultou em maior quantidade de corante adsorvido na fibra de lã (q) (mgg⁻¹). A avaliação da alteração e transferência de cor das amostras foi realizada utilizando o espectrofotômetro DataColor 550.

III.2.8. Cinética de tingimento

Para este experimento, as amostras de lã foram tingidas utilizando RB de 1:100 nas condições otimizadas de concentração de corante, temperatura e pH obtidas por meio do planejamento fatorial.

Inicialmente, a solução foi aquecida em tubos de aço inoxidável a 90 °C, em equipamento banho termostático, marca Nova Ética, modelo 500/3D. Este procedimento foi realizado pois quando os tubos são aquecidos em máquina de tingimento é necessário resfria-los para realizar sua abertura devido à pressão formada em seu interior, desta forma a solução de tingimento perderia calor.

Em seguida, as amostras de tecido foram colocadas em contato com a solução de corante nos tubos de inox, que foram previamente aquecidos, e foram rapidamente introduzidos na máquina de tingimento AT1-SW, já aquecida a 90 °C. Neste momento estabeleceu-se o tempo zero.

Após os diferentes tempos de tingimento, as amostras de tecido foram rapidamente retiradas e os efluentes, posteriormente ao resfriamento, foram submetidos à leitura em espectrofotômetro Biospectro modelo SP22. As concentrações de corante foram determinadas para diferentes tempos de ensaio.

A quantidade de corante adsorvida por grama de tecido (qt) em qualquer tempo t foi calculada por meio da equação (12).

Os dados experimentais da cinética de adsorção foram ajustados de forma não linear aos modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de acordo com as equações (04) e (06), respectivamente. O *software* Origin 8.5.1 foi utilizado para realização dos ajustes e determinação dos parâmetros dos modelos.

III.2.9. Isotermas de adsorção

As isotermas de tingimento foram obtidas a 70, 80 e 90 °C, com concentrações iniciais de 20 a 1400 mgL⁻¹, melhor pH determinado pelo planejamento fatorial, RB de 1:100 e mantendo-se a massa do tecido fixa (1g).

As concentrações de corante inicial e no equilíbrio foram determinadas a partir da curva de calibração e a quantidade retirada também foi obtida pela equação (12).

Os valores experimentais obtidos foram ajustados de forma não linear aos modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich, utilizando as equações (07),

(08) e (09), respectivamente. O ajuste e a determinação dos parâmetros dos modelos foram realizados utilizando o *software* Origin 8.5.1.

III.2.10. Ensaio de resistência à tração dos tecidos de lã

Para realização dos ensaios de resistência à tração, os tecidos de lã foram tingidos com solução corante de camomila, as temperaturas de 70, 80 e 90 °C, com ajuste de pH e concentração de corante na melhor condição estabelecida no planejamento fatorial.

Após secas, estas amostras e amostras de tecidos de lã original (sem tingir) foram condicionadas em atmosfera padrão próximo a 20 ± 2 °C e umidade relativa de 65 ± 4 % (ABNT, 2008), mantidas nessas condições até atingir o equilíbrio com a atmosfera.

Em seguida, as amostras foram submetidas ao ensaio de resistência à tração e alongamento, de acordo com a norma ABNT NBR 11912 Materiais têxteis – Determinação da resistência à tração e alongamento de tecidos planos - método tira (ABNT, 2001), em equipamento dinamômetro da marca Maqtest, modelo 288 semiautomático. Os ensaios de resistência à tração foram realizados no sentido do urdume. A média aritmética dos valores das cargas de ruptura foram calculados e os resultados expressos em daN (decanewton). O alongamento percentual para cada corpo de prova foi calculado de acordo com a equação (13).

$$\text{Alongamento (\%)} = \frac{100 \cdot \Delta L}{L} \quad (13)$$

em que: ΔL é o alongamento observado (mm); e L é a distância entre as garras ou o comprimento inicial do corpo de prova (mm).

Para as mesmas amostras, antes de passar pelo teste de resistência à tração, determinou-se a densidade de fios de trama e urdume em 1 cm² do tecido. A determinação da densidade foi realizada de acordo com a norma ASTM D 3775-96 - Método de teste padrão para densidade em tecidos planos (ASTM, 1996). A medição foi realizada em três diferentes lugares das amostras. O esquema representativo da disposição dos fios que compõem o tecido (urdume e trama) encontra-se no Apêndice B.

III.2.11. Microscopia eletrônica de varredura

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em amostras preparadas nas mesmas condições do teste de resistência à tração, com intuito de verificar a estrutura dos tecidos e a superfície da fibra antes e após o tingimento em temperaturas diferentes.

As amostras de lã foram metalizadas com ouro em um metalizador Shimadzu IC-50. Após isso as imagens dos tecidos e fibras foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SS-550 Superscan-scanning electron microscope. As imagens foram captadas com aumento de 80 vezes para os tecidos de lã e 1200 vezes para as fibras.

III.2.12. Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho FTIR-ATR visa à determinação das frequências de vibrações dos grupos funcionais presentes na fibra de lã, que permite a análise das características superficiais das fibras de lã dos tecidos utilizados. Este experimento foi realizado no DQI- Departamento de química, na Universidade Estadual de Maringá. As amostras de tecido pré-mordentados foram preparadas de acordo com a metodologia exposta no item III.2.4 e as tingidas foram preparadas de acordo com a melhor condição de tingimento estabelecida no planejamento fatorial 2^3 , de acordo com a metodologia do item III.2.6.

Estas amostras foram cortadas em tamanhos de 5 cm de largura por 5 cm de comprimento. As leituras foram realizadas em equipamento FTIR-ATR Varian 700 FT-IR spectrometer com cristal de germânio, no intervalo de 4000 a 850 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} , com 8 scans.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1. Ponto de carga zero da fibra de lã

A carga da superfície da fibra de lã é dependente do pH, ou seja, o sinal e a magnitude da carga de superfície pode ser modificada por ajuste do pH (BROADBENT, 2001). Desta forma, o conhecimento do pH no qual a carga da superfície da fibra é nula, é de fundamental importância para realização de estudos de tingimento, pois a lã é uma fibra anfotérica e pode ser tingida tanto em soluções ácidas quanto em soluções básicas, dependendo do corante a ser utilizado.

Neste estudo, a caracterização da superfície das fibras de lã, referente à carga elétrica, foi realizada por determinação do ponto de carga zero (PCZ). O ponto de carga zero de um material representa o valor do pH no qual o número de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas, resultando em um sólido com carga eletricamente neutra (GRANCARIC et al., 2005). Na Figura IV.1 estão relacionados o pH inicial e o pH final do meio, nos quais foram determinados os valores do pH_{PCZ} para a fibra de lã.

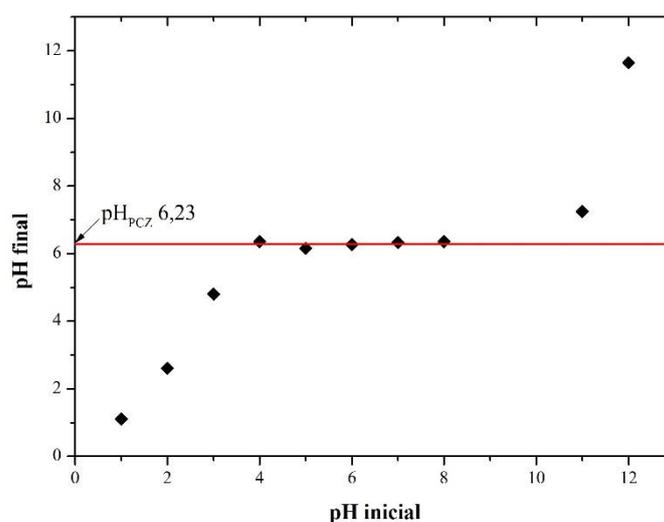


Figura IV. 1. Ponto de carga zero da fibra de lã

De acordo com o patamar de equilíbrio visto na Figura IV.1, o ponto de carga zero encontrado que caracteriza a superfície da fibra de lã é de pH_{PCZ} 6,23.

Não foram encontrados na literatura estudos referentes à determinação do pH_{PCZ} para fibra de lã. No entanto, este resultado pode ser correlacionado ao ponto isoelétrico relatado por Broadbent (2001), de pH_{PI} 5,5. Esta analogia pode ser fundamentada pela definição de ambos os termos, uma vez que o ponto isoelétrico é definido como o pH no qual os grupos amino e os grupos de ácido carboxílico são totalmente ionizados, e a carga elétrica líquida transportada pela fibra de lã é zero (BROADBENT, 2001), havendo semelhança com a definição do ponto de carga zero dada anteriormente.

Verificou-se que o valor do pH_{PCZ} encontrado para a lã é maior que o pH_{PI} da literatura, no entanto próximo. Esta diferença pode ter ocorrido devido o tecido de lã utilizado já ter passado pelo processo de tratamento para o tingimento, o qual, em sua maioria, utiliza produtos químicos básicos. Este tratamento pode ter modificado alguns grupos químicos da superfície da fibra, tornando-a levemente mais básica.

Esta semelhança de valores, PCZ encontrado e PI da literatura, mostra que o tratamento de preparação para o tingimento efetuado no tecido pelo fabricante, não teve muita influência na modificação dos grupos químicos da superfície das fibras

Contudo, como os ensaios de tingimento foram todos realizados em pH abaixo do PCZ, a superfície da fibra de lã deverá ser carregada positivamente durante o processo de tingimento. Devido a este fato, espera-se que a adsorção do corante de camomila na fibra seja favorecida em pHs menores do que o pH_{PCZ} , já que se trata de um corante de característica ácida.

IV.2. Tingimento dos tecidos de lã

IV.2.1 Planejamento fatorial 2^3

O planejamento fatorial 2^3 possibilitou verificar a influência dos parâmetros pH, temperatura e concentração inicial de corante na variável resposta (q) nos processos de tingimento de lã com o corante natural de camomila, com e sem a aplicação prévia dos mordentes alúmen de potássio e tanino. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela IV.1.

Tabela IV. 1. Planejamento fatorial 2³ dos tingimentos dos tecidos de lã

Ensaio	Concentração (mgL ⁻¹)	pH	Temp. (°C)	q (mgg ⁻¹) S/ mordente	q (mgg ⁻¹) Alúmen	q (mgg ⁻¹) Tanino
1	-	-	-	11,59	10,11	10,27
2	+	-	-	17,65	17,06	17,53
3	-	+	-	7,45	6,11	6,40
4	+	+	-	13,90	11,87	12,58
5	-	-	+	14,67	14,08	14,43
6	+	-	+	21,95	19,80	21,11
7	-	+	+	9,42	8,53	8,89
8	+	+	+	17,89	17,06	17,47
9	0	0	0	15,23	14,19	14,43
10	0	0	0	15,03	13,96	14,61
11	0	0	0	15,55	14,43	14,31

De acordo com os dados apresentados na Tabela IV.1, o tingimento que resultou no maior valor de q , para os tecidos mordentados e sem mordentar, foi realizado com a combinação dos parâmetros estabelecidos no ensaio 6, de maior nível para concentração e temperatura, e menor nível para pH, com 21,95 mgg⁻¹ de corante adsorvido pela fibra de lã sem a aplicação prévia de mordentes, 19,80 mgg⁻¹ para o tecido pré-mordentado com alúmen, e 21,11 mgg⁻¹ para o tecido pré-mordentado com tanino. Desta forma, o tingimento dos tecidos de lã para os demais experimentos foi realizado de acordo com as condições estabelecidas no ensaio 6.

O valor do pH do banho de tingimento tem efeito considerável sobre a capacidade de tingimento das fibras de lã com corante natural de camomila. Isto pode ser constatado observando os resultados de adsorção dos ensaios apresentados na Tabela IV.1, tomando os ensaios em pares 1-3, 2-4, 5-7, 6-8, nos quais a concentração e a temperatura são mantidos e o pH alterado. Em tais comparações, verificou-se um claro aumento de q com o menor valor de pH.

Este comportamento foi observado também nos estudos de Mansour et al. (2013) ao avaliar o efeito do pH (1-7) no tingimento de lã com extrato aquoso das folhas de *Vitis Vinifera L.*, com principal cromomóforo a antocianina. O mesmo foi constatado por Silva

et al. (2013a, b) ao utilizar pH 3 e 4 no tingimento da lã com corantes de extrato aquoso de eucalipto e cebola, respectivamente, com principal cromóforo a quercetina.

O efeito do pH no banho de tingimento pode ser atribuída à interação do corante com a estrutura da fibra de lã (SHIN et al., 2009; GUESMI et al., 2012). Em pH ácido, abaixo do ponto de carga zero, pH_{PCZ} 6,23, ocorre um aumento na protonação de grupos amino dos aminoácidos da proteína de lã. Estes são capazes de atrair corantes ácidos, como é o caso do corante estudado devido à presença dos grupos fenólicos, enquanto que a pH 5 a protonação é menor.

Em pH ácido a atração entre fibra e corante pode acontecer por interação eletrostática íon-dipolo, como observados nos estudos de Septhum et al. (2009). As moléculas presentes no corante de camomila são polares e apresentam polo induzido que podem interagir com o íon da fibra. Como mostrado na Figura IV.2, a superfície eletrostática das moléculas de apigenina 7-O-glucosídeo, apigenina, luteolina e quecetina, possuem potencial negativo, principalmente nas posições 4-ona, 5 hidrox, que podem ser atraídas pelos grupos aminos protonados ($-NH_3^+$) da superfície da fibra de lã. Tal processo é mais pronunciado em pH 3, devido à maior quantidade de grupos amino protonados.

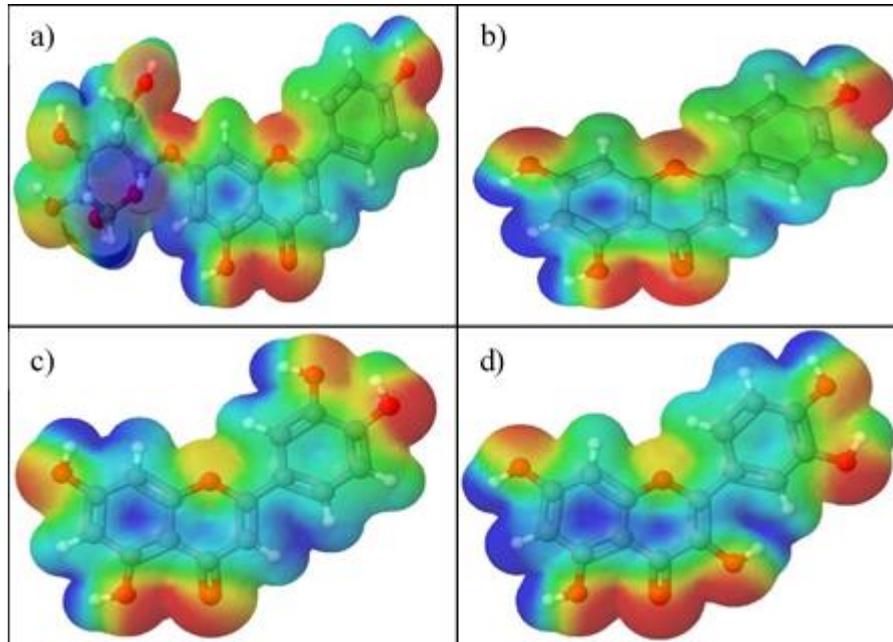


Figura IV. 2. Mapa potencial eletrostático dos principais flavonoides presentes na camomila. a) apigenina-7-O-glucosídeo; b) apigenina; c) luteolina; d) quercetina.

Tons de vermelho estão relacionados com polos eletronegativos e tons de azuis indicam polos eletropositivos.

A influência da temperatura e da concentração sobre a variável resposta q é observada quando analisados os ensaios 1-5; 2-6; 3-7; 4-8 e 1-2; 3-4; 5-6; 7-8, respectivamente, nos quais dois parâmetros permanecem os mesmos e apenas o parâmetro de análise é alterado. Observa-se que o aumento em ambos os parâmetros promoveu o aumento da quantidade de corante retida na fibra.

Os resultados referentes à influência da temperatura estão em pleno acordo com os estudos de Maulik (2012), Komboonchoo e Bechtold (2010) e Shin et al. (2009), os quais mostraram que a maior quantidade de corante de *Punica Granatum*, índigo carmine e *Carthamus Tinctorius L*, respectivamente, adsorvidos pela fibra de lã ocorreu em temperaturas mais elevadas, em torno de 90 °C. De acordo com estes autores e também Salem (2010), isto está associado com o grau de entumescimento da fibra provocado pelo aumento da temperatura, favorece, assim, a acessibilidade do corante para o interior da fibra de lã.

O aumento da adsorção provocado pela maior concentração ocorre porque em concentrações mais altas a demanda de moléculas corantes existentes no banho de tingimento é maior, conseqüentemente, mais corante é transferido para a fibra (SHIN et al., 2009). De fato, o aumento da concentração de corante acelera a difusão de corantes a partir da solução sobre o adsorvente, devido ao aumento da força motriz do gradiente de concentração (SEPTHUM et al., 2009).

Na Tabela IV.1, notou-se que a aplicação dos mordentes alúmen de potássio e tanino, não aumentou a substantividade entre a fibra de lã e o corante de camomila, uma vez que em todos os ensaios de tingimento nos quais os mordentes foram aplicados, a adsorção do corante não aumentou. Sendo assim, pode-se afirmar que o corante de camomila e a fibra de lã possuem boa atração química, o que facilita o tingimento da fibra com este corante. Desta forma pode-se dizer que o corante de camomila, é um corante flavonóide mordente, o que esta de acordo com Séquin-Frey (1981).

Para o tecido pré-mordentado com alúmen foi verificada uma diminuição da quantidade de corante adsorvido pela fibra de lã, embora esta diferença não seja acentuada. Moiz et al. (2010) afirmam, com base em seus estudos de tingimento de lã com antocianina extraído da casca de berinjela, que o alúmen forma complexos de coordenação fracos entre corante e fibra, com a tendência para formar ligações muito fortes com o corante, mas não com a fibra, formando ligação iônica fraca com a mesma. Possivelmente, isto também tenha ocorrido nos experimentos com o corante da camomila.

Presume-se, portanto, que durante o processo de tingimento da lã com o corante de camomila, algumas moléculas de alúmen ancoradas à fibra pelo processo de pré-mordentagem, podem ter sido liberadas para o banho de tingimento devido ao rompimento das ligações com a fibra, provocado pelo aquecimento do banho de tingimento. Desta forma, a redução da quantidade de corantes de camomila adsorvida pela fibra de lã pode ter sido provocada pelo bloqueio do corante pelo mordente em suspensão no banho, diminuindo sua adsorção.

IV.2.2. Avaliação do Planejamento Fatorial 2³

Na Tabela IV.2 é apresentado o efeito principal das variáveis em relação à resposta (*q*) para os tingimentos de lã sem mordente e pré-mordentada com alúmen e tanino, bem como o percentual de contribuição de cada variável para a resposta, obtidos por meio do *software* Design-Expert 7.0.

Os três processos de tingimento demonstraram comportamentos semelhantes referentes aos efeitos e contribuição dos parâmetros. A concentração (A) foi o parâmetro que apresentou maior contribuição para o aumento da variável resposta (*q*), com 61,17 % para o tecido sem mordente, 56,76 % para o tecido pré-mordentado com alúmen e 58,84% para o tecido pré-mordentado com tanino, seguidos por pH (B) e temperatura (C).

O efeito negativo do pH, para os três casos, indica que o aumento do valor desta variável no processo de tingimento proporciona uma diminuição na quantidade de corante adsorvida na fibra de lã e que está de acordo com a explanação dada anteriormente. Já os efeitos positivos das variáveis concentração e temperatura indicam que seu aumento resulta em uma maior adsorção, como também constatado na Tabela IV.1.

Tabela IV. 2. Efeito principal, e o percentual de contribuição dos efeitos sobre a variável resposta para o tingimento de lã com corante natural de camomila.

Termos	Efeito			Contribuição (%)		
	S/ Mordente	Alúmen	Tanino	S/ Mordente	Alúmen	Tanino
A – [] inicial corante (mgL ⁻¹)	7,07	6,74	7,18	61,17	56,76	58,84
B – pH	-4,30	-4,37	-4,50	22,66	23,91	23,12
C – Temp.(°C)	3,34	3,58	3,78	13,67	16,00	16,32
Interação AB	0,40	0,40	0,21	0,19	0,20	0,046
Interação AC	0,80	0,39	0,45	0,79	0,19	0,023
Interação BC	-0,35	0,22	-0,092	0,15	0,062	9,76.10 ⁻³
Interação ABC	0,20	1,00	0,75	0,052	1,24	0,64
Curvatura	0,59	0,76	0,43	1,22	1,48	0,73
Erro puro	-	-	-	0,087	0,15	0,058

A verificação dos efeitos que foram significativos para a variável resposta (q) foi efetuada pela análise dos gráficos de probabilidade normal dos efeitos realizados no *software* Design-Expert para os tingimentos lã sem a aplicação de mordentes, pré-mordentada com alúmen e tanino, conforme ilustrado na Figura IV.3 a; b e c, respectivamente. Nestes mesmos gráficos, fez-se a seleção dos efeitos para a análise de variância (ANOVA). Valores que se distanciam da reta, que representam o erro, têm efeitos mais significativos. Por outro lado, valores muito próximos ou sobrepostos pela reta são considerados não significativos (ENDRES e WOLF, 1999). Assim, com esta análise constatou-se que todos os efeitos principais (A, B e C) são significativos tanto para o tecido sem mordente, quanto para os tecidos mordentados. Os efeitos de interação, por sua vez, foram descartados.

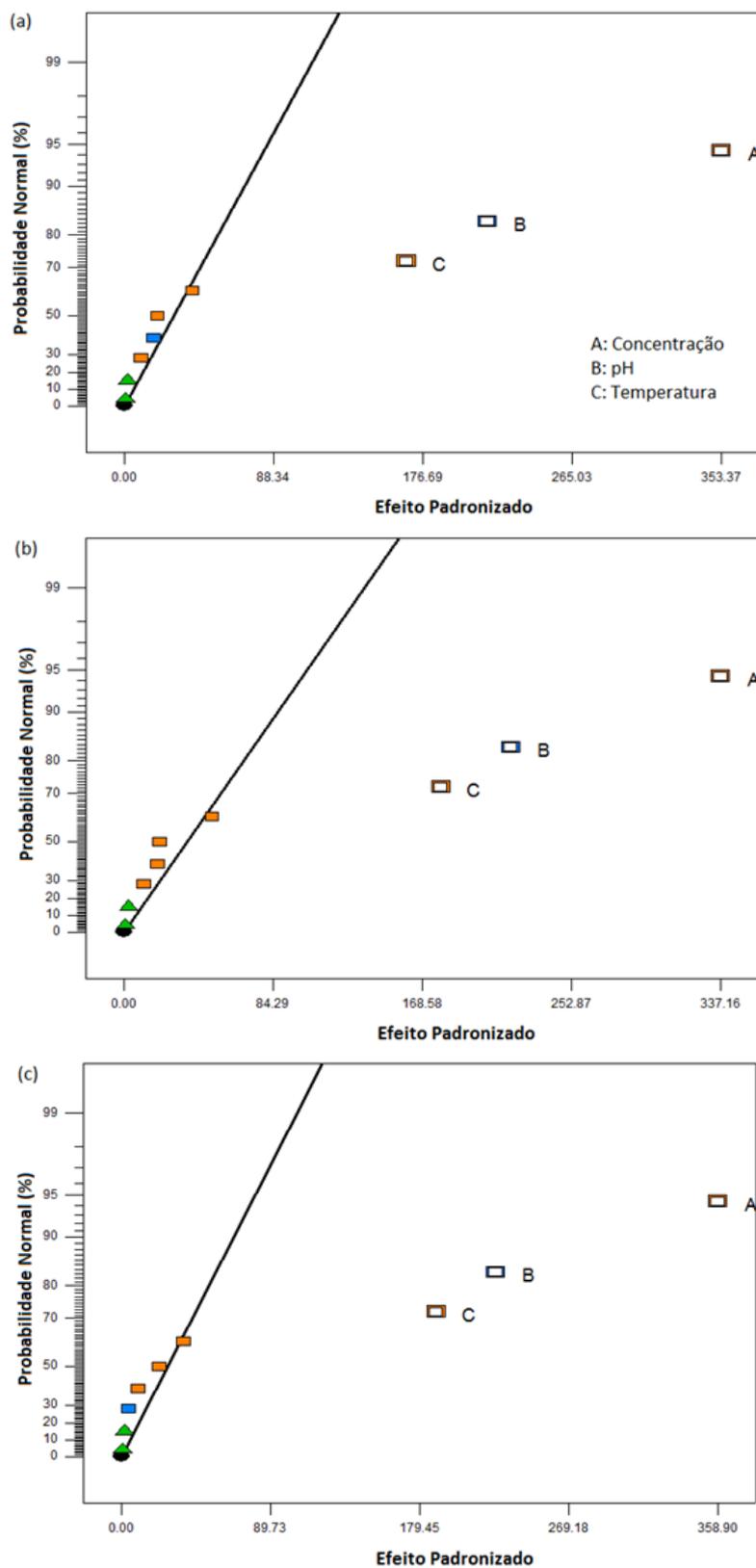


Figura IV. 3. Gráfico de probabilidade normal dos efeitos. (a) Tecido sem mordentar; (b) tecido pré-mordentado com alúmen; (c) tecido pré-mordentado com tanino

A verificação da possível existência de diferenças significativas entre os níveis dos fatores foi realizada pela análise de variância (ANOVA), e os resultados obtidos são mostrados na tabela Tabela IV.3 para o tecido sem mordentar, Tabela IV.4 para o tecido pré-mordentado com alúmen e Tabela IV.5 para o tecido pré-mordentado com tanino. Valores de Probabilidade >F (nível de significância) menores do que 0,05 indicam que os termos do modelo foram significativos. Desta forma, nota-se que para ambos os tratamentos o modelo proposto é significativo. Isto significa que o teste F aponta que é possível rejeitar a hipótese H_0 (hipótese nula), que afirma que os termos do modelo são parte do erro da população. Esta afirmação é possível devido o nível de significância de <0,0001, ou seja, 99,99 % de confiabilidade, para os três modelos de tratamento. Os resultados também indicaram que os fatores concentração, pH e temperatura produzem efeitos significativos, uma vez que todos os fatores apresentaram valor-p < 0,05.

Tabela IV. 3. ANOVA para os resultados do tingimento da lã com corante natural de camomila em tecidos sem mordentar

	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Valor F	Valor – p Nível de significância
Modelo	159,20	3	53,04	153,03	<0,0001
A- Concentração	36,98	1	99,83	288,02	<0,0001
B- pH	99,83	1	36,98	106,69	<0,0001
C- Temperatura	22,31	1	22,31	64,37	0,0002
Curvatura	2,00	1	2,00	5,76	0,0533
Falta de ajuste	1,94	4	0,48	6,80	0,1323
Erro puro	0,14	2	0,071	-	-
Total	163,20	10	-	-	-

Tabela IV. 4. ANOVA para os resultados do tingimento da lã com corante natural de camomila em tecidos pré-mordentados com alúmen.

	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Valor F	Valor – p Nível de significância
Modelo	154,62	3	51,54	104,51	<0,0001
A- Concentração	90,79	1	90,79	184,09	<0,0001
B- pH	38,24	1	38,24	77,53	<0,0001
C- Temperatura	25,60	1	25,60	51,90	0,0004
Curvatura	2,37	1	2,37	4,80	0,0709
Falta de ajuste	2,72	4	0,68	5,72	0,1543
Erro puro	0,24	2	0,12	-	-
Total	159,95	10	-	-	-

Tabela IV. 5. ANOVA para os resultados do tingimento da lã com corante natural de camomila em tecidos pré-mordentados com tanino.

	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Valor F	Valor – p Nível de significância
Modelo	172,34	3	57,45	198,97	<0,0001
A- Concentração	103,18	1	103,18	357,36	<0,0001
B- pH	40,35	1	40,55	140,43	<0,0001
C- Temperatura	28,61	1	28,61	99,11	<0,0001
Curvatura	1,28	1	1,28	4,43	0,0800
Falta de ajuste	1,63	4	0,41	7,99	0,1144
Erro puro	0,10	2	0,051	-	-
Total	175,35	10	-	-	-

Os resultados do teste F para a curvatura mostram que a curvatura apresentada pelo modelo não é significativa e o modelo de 1º grau é adequado, para um nível de significância de 0,0533 para o tecido sem mordentar, 0,0709 para o tecido pré-mordentado com alúmen e 0,0800 para o tecido pré-mordentado com tanino, ou seja, 94,67 %, 92,91% e 92% de confiabilidade, respectivamente. Os valores para a falta de ajuste também apresentaram-se não significativos para os três modelos, indicando que houve ajuste adequado do modelo estatístico. Concluída a análise de variância obtém-se

então a equação para os fatores e seus coeficientes de correlação R^2 , apresentados na Tabela IV.6, os quais demonstraram bom ajuste aos modelos.

Tabela IV. 6. Equações dos modelos estatísticos obtidos para o tingimento dos tecidos de lã mordentados e sem mordentar.

Modelo	Equação	R^2
S/ mordente	$q = 14,31 + 3,53A - 2,15B + 1,67C$	0,9806
Alúmen	$q = 13,07 + 3,37A - 2,19B + 1,79C$	0,9718
Tanino	$q = 13,58 + 3,59A - 2,25B + 1,89C$	0,9851

Os valores de R^2 mostram que os ajustes foram de boa qualidade. Foram também construídos gráficos de valores observados versus valores previstos pelas equações, para uma melhor visualização do ajuste. Na Figura IV.4. a, b, c, são apresentados os gráficos correspondente ao tingimento sem mordente e pré-mordentado com alúmen e tanino, respectivamente.

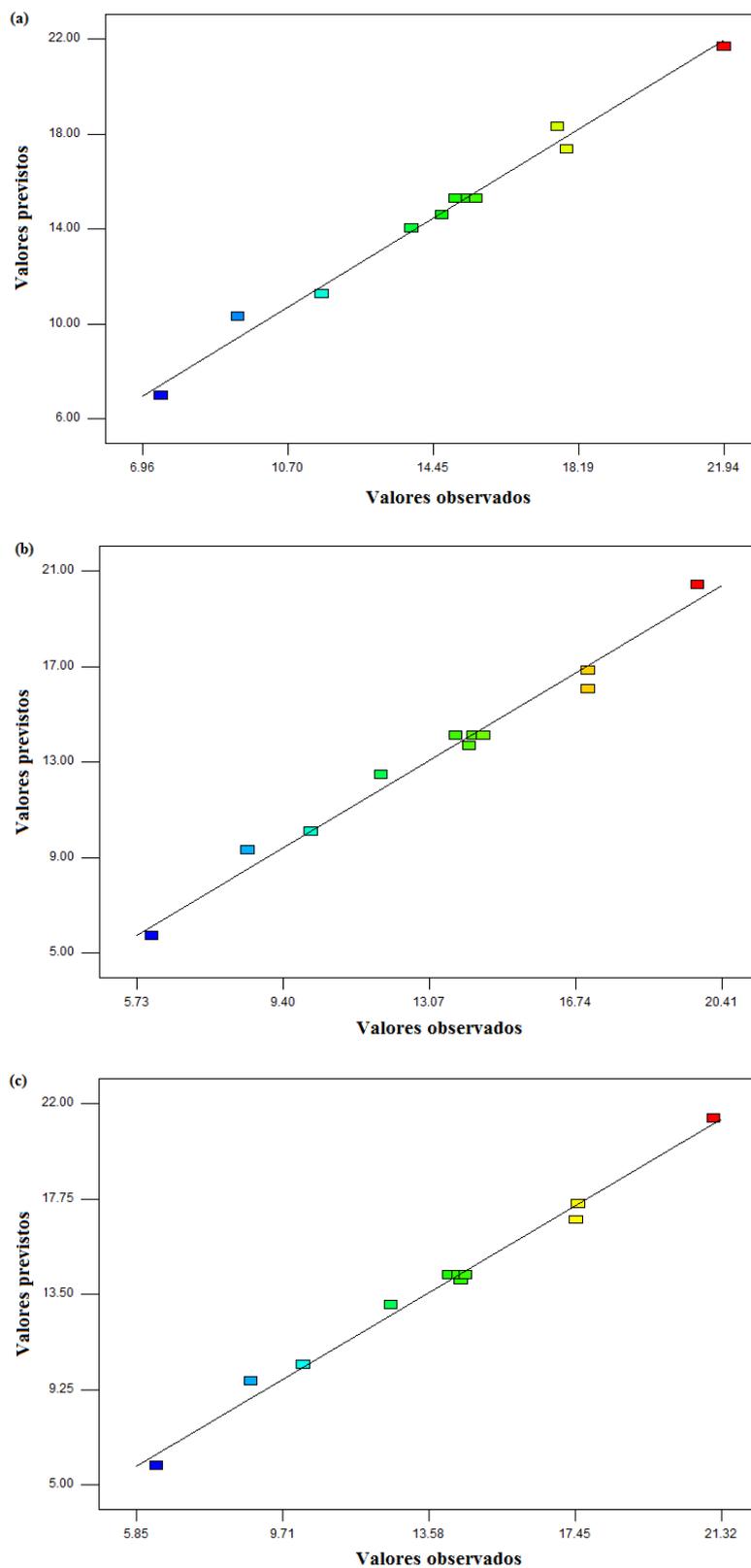


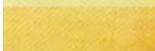
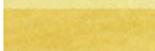
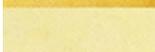
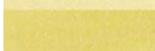
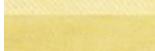
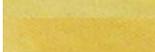
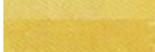
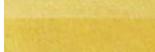
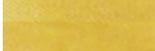
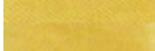
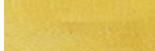
Figura IV. 4. Gráficos de valores previstos versus valores observados para a quantidade de corante adsorvida nos tecidos: a) sem mordentar, b) pré-mordentado com alumínio; c) pré-mordentado com tanino.

Nos gráficos da Figura IV.4 pode-se verificar a qualidade do ajuste estatístico. Os resultados mostraram que os valores estão próximos da reta, demonstrando excelente concordância e que o modelo não tem falta de ajuste significativo.

IV.3. Intensidade de cor

Para analisar a influência dos mordentes e dos parâmetros pH, concentração e temperatura na coloração dos tecidos de lã tingidos com corante natural de camomila, leituras da intensidade de cor (K/S) foram realizadas para cada ensaio do planejamento experimental, como mostrado na Tabela IV.7.

Tabela IV. 7. Resultados de K/S e coloração dos tecidos tingidos sem mordentes, pré-mordentados com alúmen, e pré-mordentados com tanino.

Ensaio	K/S S/mord.	Cor S/ mord.	K/S Alúmen	Cor	K/S Tanino	Cor
1	4,11		4,04		4,06	
2	7,25		7,13		7,23	
3	2,76		2,53		2,60	
4	4,60		4,61		4,67	
5	5,97		5,93		5,81	
6	9,18		8,96		9,14	
7	3,76		3,57		3,80	
8	6,82		6,79		6,76	
9	6,22		6,33		6,38	

A Tabela IV.7 mostra que o corante de camomila confere coloração amarelada à fibra de lã, podendo chegar a tons mais escuros, como marrom claro obtido no ensaio 6, que apresentou maior valor de K/S.

Verificou-se pelos valores de K/S, que a intensidade de cor dos tecidos tingidos aumenta quando se tem condições de tingimento com temperaturas mais elevadas, maior concentração de corante e pH mais ácido. Como visto no item IV.2.1, a quantidade de corante adsorvida pela fibra de lã é influenciada por essas mesmas condições de tingimento. Sendo assim, estes resultados podem estar relacionados a quantidade de

grupos amíno protonados na fibra devido ao pH e ao grau de intumescimento da fibra provocado pela temperatura e concentração de corante, como discutido anteriormente.

Além disso, foi observado que a pré-mordentagem dos tecidos com os mordentes alúmen e tanino não resultou em maiores intensidades de cores, apresentando mínima diferença dos valores de K/S entre os tecidos pré-mordentados e o tecido sem mordentar. O mesmo foi constatado nos estudos de Mansour et al. (2013), nos ensaios utilizando alúmen no tingimento de lã com corante natural extraído das folhas de *Vitis vinifera* L.

Este fato pode estar relacionado com a quantidade de corante de camomila retida na fibra de lã. Geralmente, espera-se que a aplicação de mordentes para o tingimento de fibras de lã proporcione maior intensidade de cor (VANKAR, 2007), pois a aplicação de mordente tem a finalidade de aumentar a substantividade entre a fibra e o corante por meio da formação de complexos com a fibra (AGARWAL et al., 2007; EL-AMOUDY e OSMAN, 2012), fazendo com que maiores quantidades de corante sejam adsorvidos. No entanto, como já discutido no item IV.2.1, a aplicação prévia de mordente na fibra de lã não aumentou o valor da quantidade de corantes adsorvidos na fibra e isto foi refletido nos valores de K/S. Logo, os dados mostrados na Tabela IV.7, estão em concordância com os resultados obtidos no planejamento experimental.

IV.4. Solidez de cor à lavagem

A avaliação de solidez de cor a lavagem para os tecidos tingidos com e sem mordentes, tingidos na melhor condição conforme o planejamento experimental, ensaio 6, estão presentes na Tabela IV.8. Os resultados indicaram que os tecidos de lã tingidos com corante de camomila alcançaram notas de alteração de cor muito boas de acordo com a classificação da escala cinza, nota 4-5, em ambos os tecidos e sem diferença expressiva entre eles. A transferência de cor para o tecido de algodão e lã, durante o processo de lavagem, mostrou-se desprezível, com nota 5.

Tabela IV. 8. Solidez de cor à lavagem dos tecidos de lã tingidos com corante natural de camomila

Tecido	Alteração de cor	Transferência de cor para algodão	Transferência de cor para lã
S/ mordente	4-5	5	5
Alúmen	4-5	5	5
Tanino	4-5	5	5

Nota-se que os mordentes alúmen e tanino não exerceram capacidade expressiva para melhorar a nota de solidez de cor a lavagem dos tecidos. O mesmo foi observado nos estudos de Mansour et al. (2013) e Moiz et al. (2010) para o tingimento de tecidos de lã com corante extraído de *Vitis vinifera* L. e *Camellia Sinensis*, respectivamente, utilizando o mordente alúmen de potássio.

Possivelmente, isso ocorreu porque o alúmen formou ligações fortes com corante, mas não com a fibra (MOIZ et al., 2010), o que reforça as observações apresentadas no item IV.2.1. Por outro lado, os taninos geralmente formam complexos com a lã por ligações de hidrogênio, assim como interações hidrofóbicas, que são bastante semelhantes aos que se formam entre os flavonoides e a fibra de lã (DANGLES e DUFOUR, 2006). Devido a esta semelhança nas forças de ligação envolvidas, a resistência do corante na fibra mordentada com tanino será análoga ao do tecido tingido sem mordente, o que justifica a mesma nota de solidez observada.

A nota 4-5 alcançada pelo tecido sem aplicação prévia de mordente mostra que o corante de camomila estabelece forte interação com a fibra de lã, podendo-se descartar a utilização dos mordentes tanino e alúmen de potássio no processo de tingimento. Três tipos principais de interações podem ser responsáveis por essa característica de solidez: ligações de hidrogênio, interações hidrofóbicas e interações íon-dipolo.

As ligações de hidrogênio podem ser formadas pelos grupos de amida resultante das ligações peptídicas dos aminoácidos da fibra de lã com as hidroxilas dos flavonoides, assim como nos estudos relatados por Tang et al. (2010). O grupo amida pode atuar tanto como doador quanto receptor de ligação de hidrogênio (HUANG et al., 2007). De acordo com Dangles e Dufour (2006), as ligações de hidrogênio entre flavonoides e proteínas podem ocorrer em forma de redes, assim as moléculas de corante podem ligar-se a mais de um aminoácido formando um complexo do corante com fibra de lã.

Estes complexos formados por ligações de hidrogênio entre proteínas e flavonoides são estabilizados por interações hidrofóbicas, formadas pelas partes

hidrofóbicas dos resíduos de aminoácidos não polares com os anéis aromáticos presentes nos flavonoides. Resíduo de aminoácidos de histidina, prolina, arginina, fenilalanina, triptofano, lisina, cisteína e metionina podem participar destas interações (MURRAY et al., 1994; BAXTER et al., 1997).

Portanto, isso explica a alta solidez à lavagem sem influência de qualquer mordente aqui investigado. A boa resistência do corante ao processo de lavagem pode ser atribuída, principalmente, à presença de interações iônicas e hidrofóbicas, que segundo Lewis e Rippon (2013), são em grande parte responsáveis pelas propriedades de solidez a úmido de corantes sobre o substrato.

IV.5. Cinética de adsorção

Devido às notas de solidez de cor à lavagem mostrarem que não há necessidade de aplicação de mordentes no tingimento da lã com o corante de camomila, os experimentos referentes à cinética de adsorção foram realizados sem a presença de mordentes.

A curva cinética obtida pela quantidade de corante adsorvido por grama de lã (q_t) (mg g^{-1}) em função do tempo de contato (t) (min), é mostrado na Figura IV.5. Os ajustes cinéticos aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem também são mostrados na mesma figura.

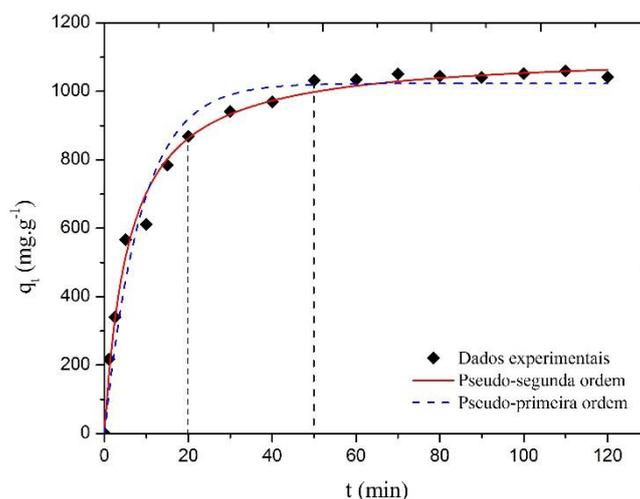


Figura IV. 5. Cinética de adsorção do corante natural de camomila em fibra de lã, e ajuste não linear aos modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Verificou-se um rápido aumento da adsorção na fase inicial, seguido por uma suave tendência para a saturação.

Observa-se que a fase rápida de adsorção ocorreu nos primeiros 20 min. Nos tempos de 20 a 50 min nota-se um processo mais lento, controlado pela difusão do corante para o interior da fibra, o que está de acordo com Kamel et al. (2005). A saturação da fibra, ou tempo de equilíbrio de tingimento, estima-se ter ocorrido no tempo de 50 min.

Comportamentos semelhantes para o tempo de equilíbrio de tingimento de fibra de lã com corantes naturais foram observados nos estudos de Shin et al. (2009) e Silva et al. (2013a, b).

Com base nos ajustes gráficos mostrados na Figura IV.5, verificou-se que o modelo de pseudo-segunda ordem pode ser o que melhor representou os dados experimentais. Os dados quantitativos dos ajustes estão listados na Tabela IV.9.

Tabela IV. 9. Parâmetros cinéticos de adsorção do corante de camomila na lã

Parâmetros	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem
$q_t \text{ exp (m}g\text{g}^{-1}\text{)}$	21,59	21,59
$q_t \text{ cal (m}g\text{g}^{-1}\text{)}$	$20,93 \pm 3,95 \cdot 10^{-1}$	$22,80 \pm 3,09 \cdot 10^{-1}$
$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$1,13 \cdot 10^{-1} \pm 1,09 \cdot 10^{-2}$	-
$k_2 \text{ (g fibramg corante}^{-1} \text{min}^{-1}\text{)}$	-	$7,44 \cdot 10^{-3} \pm 6,55 \cdot 10^{-4}$
R^2	0,9685	0,9903

Os dados quantitativos dos ajustes listados na Tabela IV.9 mostraram que ambos os modelos cinéticos apresentaram a quantidade estimada de corante retido fibra $q_t \text{ cal}$, 20,59 e 22,80 $\text{m}g\text{g}^{-1}$, próximo ao do experimental de 21,59 $\text{m}g\text{g}^{-1}$. Notou-se também, que o desvio de cada parâmetro dos modelos foi pequeno, mas o modelo de pseudo-segunda ordem foi escolhido como a melhor forma de representar os dados experimentais devido ao maior coeficiente de correlação apresentado (R^2) 0,9903.

Como o modelo pseudo-segunda ordem baseia-se na capacidade de adsorção (BUVANESWARI e KANNAN, 2011), que pode estar relacionado com um processo de quimissorção (HO, 2010), concluiu-se, portanto, que a quimissorção teve uma enorme contribuição no tingimento em questão (FARIZADEH et al., 2009; SILVA et al., 2013a, b; WEI et al., 2013).

IV.6. Isotermas de adsorção

Assim como para o estudo da cinética de adsorção, os experimentos referentes às isotermas foram realizados sem a presença de mordentes.

Como visto no item IV.5, estima-se que a adsorção do corante de camomila atinja o equilíbrio em aproximadamente 50 minutos. No entanto, para construir as isotermas de adsorção, o tempo de equilíbrio foi considerado como 90 minutos, como medida de segurança para que em todas as temperaturas o tingimento atingisse o equilíbrio.

A Figura IV.6 apresenta os dados de adsorção do corante de camomila na fibra de lã no equilíbrio nas temperaturas de 70, 80 e 90 °C, com os respectivos ajustes aos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich.

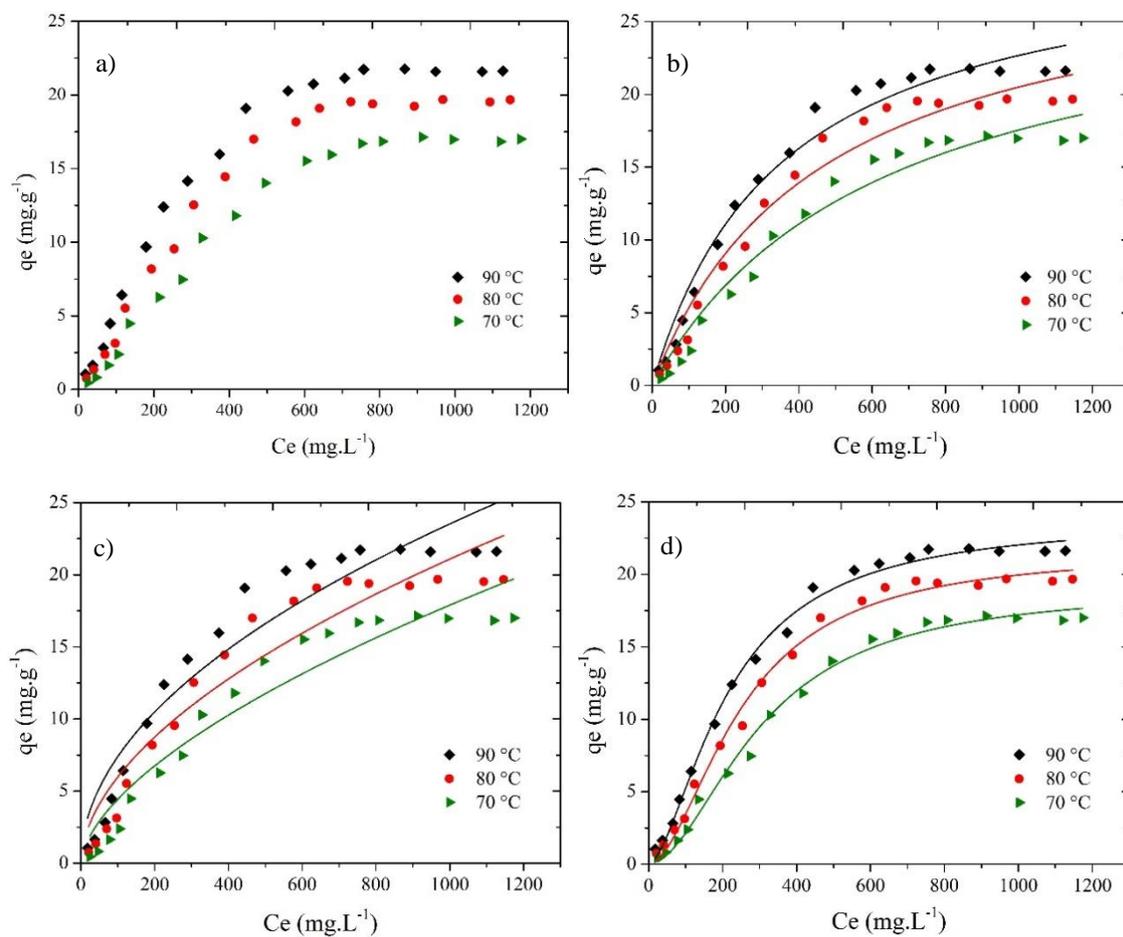


Figura IV. 6. Isotermas de adsorção do corante natural de camomila na lã: a) valores experimentais; b) ajuste modelo de Langmuir; c) ajuste modelo Freundlich; d) ajuste modelo Langmuir-Freundlich.

Todas as isotermas apresentaram um comportamento favorável. Isso significa que o corante de camomila e a fibra de lã possuem substantividade para que o processo de tingimento ocorra. Além disso, o aumento da temperatura contribuiu para que maiores quantidades de moléculas corantes fossem adsorvidas. Este comportamento era esperado, pois o aumento da temperatura causa o intumescimento das regiões amorfas da fibra e acelera a difusão do corante, como já mencionado (BROADBENT, 2001; SALEM 2010). Em seguida, os sítios de adsorção da lã podem facilmente adsorver mais moléculas de corante (CHAIRAT et al., 2005; SHIN et al., 2009). O aumento da adsorção com a temperatura, também, está relacionado com um processo de quimissorção (INGLEZAKIS e POULOPOULOS, 1993) e está de total acordo com os resultados cinéticos e do planejamento experimental.

Segundo a classificação fenomenológica de Giles (1960, 1974), que se baseia em critérios qualitativos, as isotermas aqui apresentadas podem ser descritas como isotermas de curva do tipo S2, ou sigmoideal de subgrupo 2, por apresentarem uma forma côncava em concentrações mais baixas, ou seja, na parte inicial das isotermas. Esta mesma classificação foi observada por Silva et al. (2013a, b) para as isotermas de tingimento da lã com corante extraído da casca de cebola e das folhas de eucalipto, respectivamente.

Com base nesta classificação, é possível admitir que a adsorção do corante de camomila na fibra de lã tenha ocorrido de forma cooperativa, com as moléculas de corante sendo adsorvidas em linhas ou grupos (GILES et al., 1974), conforme ilustrado na Figura IV.7. Isto faz com que a adsorção seja mais estável, o que possivelmente contribuiu para a ótima solidez de cor à lavagem discutido no item IV.4.

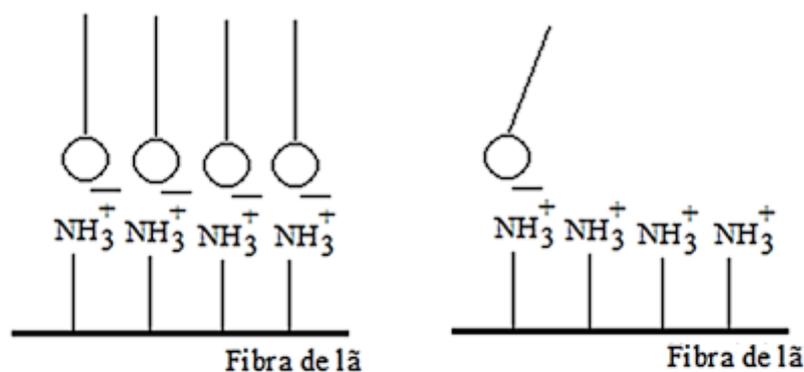


Figura IV. 7. Moléculas de corante adsorvido em fibra de lã: a) adsorção em linhas, mais estável; b) adsorção isolada, menos estável

Fonte: Adaptado de GILES et al. (1974)

Tal adsorção cooperativa pode estar associada às ligações de hidrogênio, ou de qualquer outra interação eletrostática, entre a fibra de lã e o corante de camomila. O platô observado ao final das isotermas, porém não pronunciado, indica a formação de uma monocamada, que é característica dos processos de quimissorção. No entanto, apesar da quimissorção parecer ser bastante significativa na retenção do corante, a contribuição da fisissorção no processo de tingimento não pode ser desprezada, e pode estar associada a interações hidrofóbicas e van der Waals.

A Tabela IV.10 mostra os dados quantitativos dos ajustes aos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich. Os coeficientes de correlação (R^2) indicam que os dados experimentais foram melhores ajustados pelo modelo de Langmuir-Freundlich, assim como visto na Figura IV.7. Além disso, os valores de adsorção máxima estimados (q_{max}) para este modelo foram os mais próximos aos valores experimentais, com 17,13, 19,68 e 21,76 mgg^{-1} obtidos em 70, 80 e 90 °C, respectivamente, e com desvios aceitáveis para cada parâmetro. Também foi observado que, à medida que a temperatura foi aumentada, o índice de heterogeneidade n diminuiu, aproximando-se mais da unidade, indicando que em temperaturas mais altas existe maior contribuição da isoterma de Langmuir do que da de Freundlich. Sendo assim, verificou-se que a contribuição da quimissorção aumenta à medida que se eleva a temperatura, consequentemente, a contribuição de fisissorção diminui.

Tabela IV. 10 Parâmetros dos modelos das isotermas de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para o tingimento da lã.

Parâmetros	Temperatura °C		
	70	80	90
q_{exp} (mgg ⁻¹)	17,13	19,68	21,76
Isoterma de Langmuir			
q_{max} (mgg ⁻¹)	28,73 ± 2,72	29,96 ± 2,21	30,73 ± 1,62
k_L	1,57.10 ⁻³ ± 3,11.10 ⁻⁴	2,17.10 ⁻³ ± 3,78.10 ⁻⁴	2,82.10 ⁻³ ± 3,92.10 ⁻⁴
R^2	0,966658	0,967663	0,97596
Isoterma de Freundlich			
k_F	0,27 ± 1,15.10 ⁻¹	0,48 ± 1,89.10 ⁻¹	0,73 ± 2,55.10 ⁻¹
n	0,60 ± 6,30.10 ⁻²	0,54 ± 5,93.10 ⁻²	0,50 ± 5,29.10 ⁻²
R^2	0,92308	0,91355	0,91564
Isoterma de Langmuir-Freundlich			
q_{max} (mgg ⁻¹)	19,07 ± 6,69.10 ⁻¹	21,63 ± 6,53.10 ⁻¹	23,81 ± 5,67.10 ⁻¹
k_{LF}	3,30.10 ⁻³ ± 1,92.10 ⁻⁴	3,98.10 ⁻³ ± 2,17.10 ⁻⁴	4,63.10 ⁻³ ± 2,19.10 ⁻⁴
n	1,85 ± 1,52.10 ⁻¹	1,79 ± 1,39.10 ⁻¹	1,63 ± 1,00.10 ⁻¹
R^2	0,99170	0,99187	0,99472

Melhores ajustes para o modelo de Langmuir-Freundlich foram relatados em Silva et. al. (2013a, b). Então, é evidente a contribuição de quimissorção por meio das interações eletrostáticas entre o corante e a fibra de lã, e a contribuição de fisissorção por interações hidrofóbicas, interação de van der Waals e ligações hidrogênio (RUTHVEN, 1984; INGLEZAKIS e POULOPOULOS, 1993; SALEM. 2010).

IV.7. Parâmetros termodinâmicos

A determinação dos parâmetros termodinâmicos para o tingimento da fibra de lã com corante de camomila, foi realizada a partir dos dados experimentais das isotermas de adsorção, nas temperaturas de 70, 80 e 90 °C. Nas Figuras IV. 8 a, b e c são apresentados os gráficos de K'_c versus C_e para as três temperaturas estudadas.

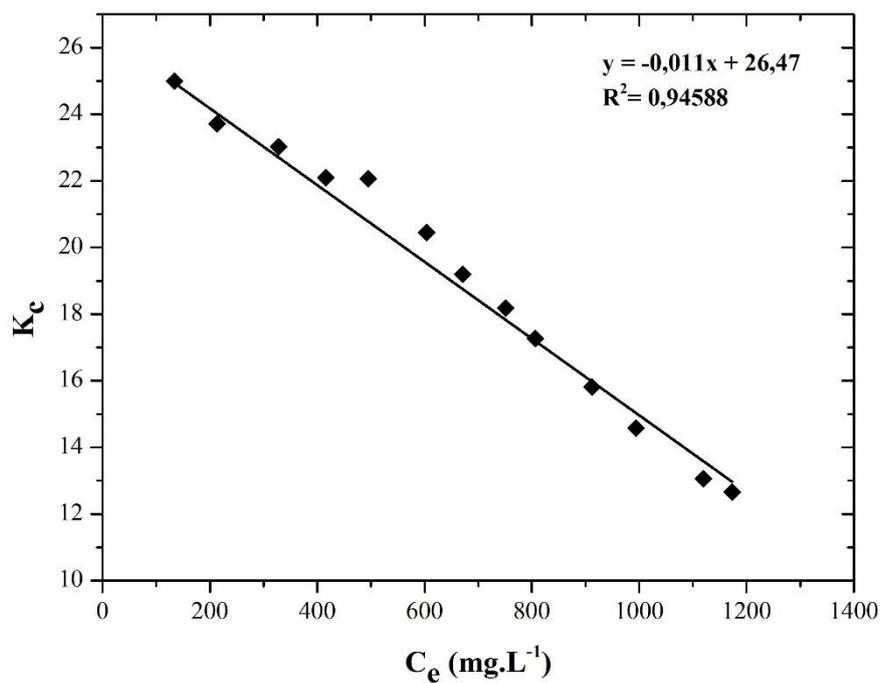


Figura IV. 9. a) Determinação da constante de equilíbrio termodinâmica na temperatura 70 °C.

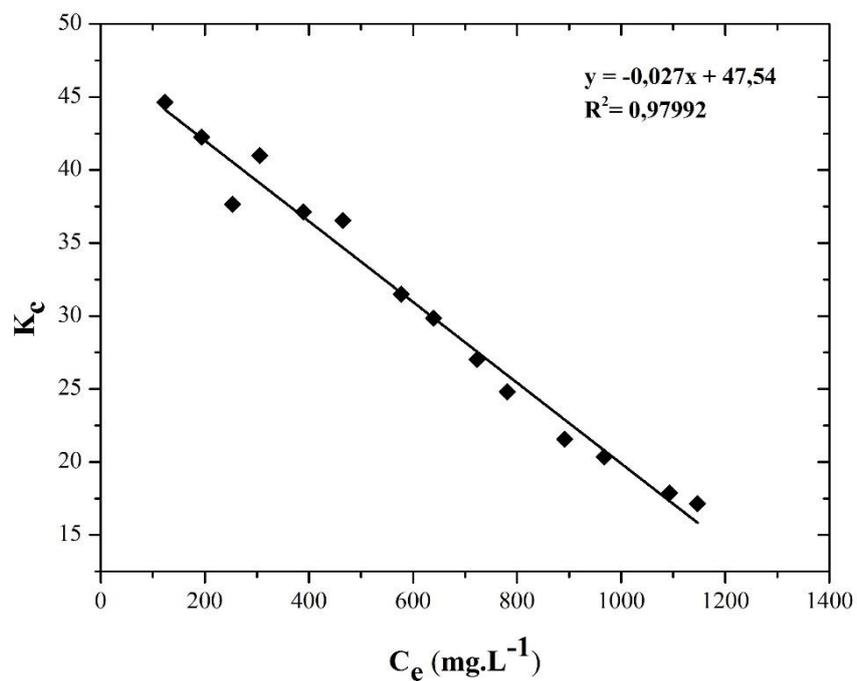


Figura IV. 10. b) Determinação da constante de equilíbrio termodinâmica na temperatura 80 °C.

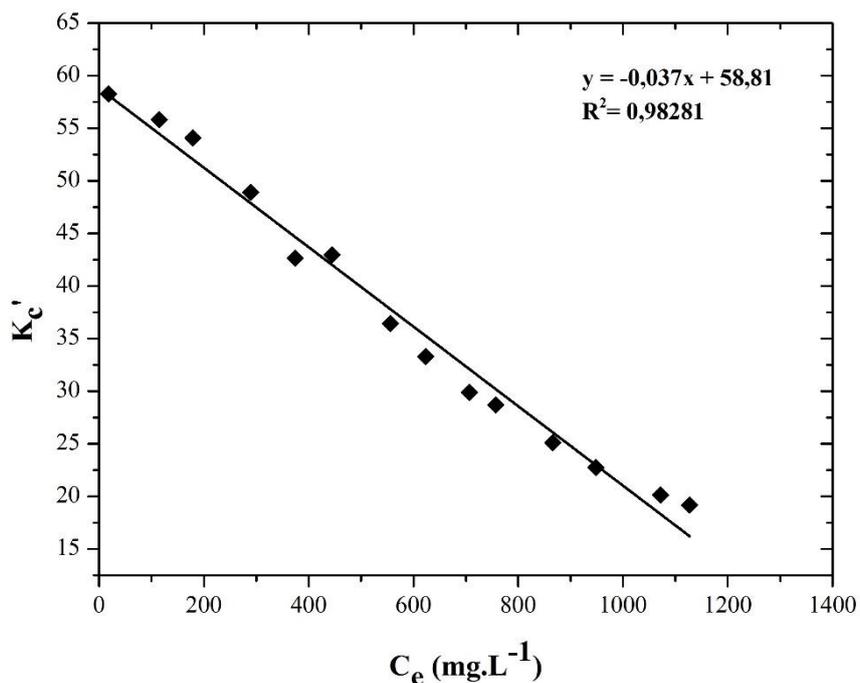


Figura IV. 11. c) Determinação da constante de equilíbrio termodinâmica na temperatura 90 °C.

Os parâmetros termodinâmicos entalpia e entropia foram determinados pela inclinação e interseção do gráfico de $\ln K_c$ versus $1.T^{-1}$ que é mostrado na Figura IV. 12, utilizando a equação de Van't Hoff, equação (11). Os valores da energia livre de Gibbs padrão (ΔG°) foram obtidos pela equação (10).

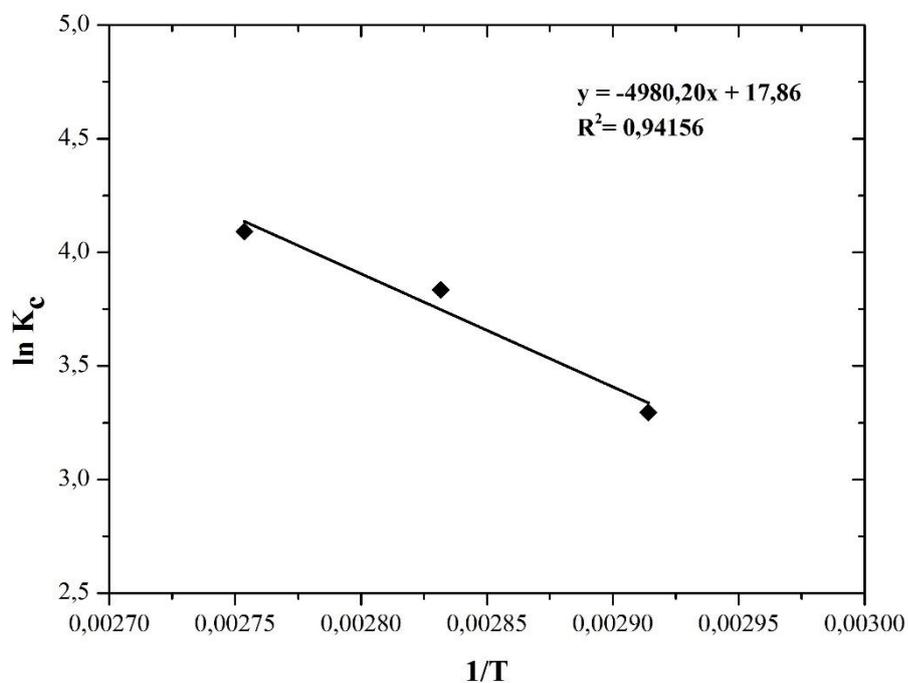


Figura IV. 13. Gráfico de $\ln(K_c')$ versus $1.T^{-1}$ para a determinação dos parâmetros termodinâmicos.

Os valores obtidos das propriedades termodinâmicas entalpia (ΔH°), entropia (ΔS°), energia livre de Gibbs (ΔG°) e constante termodinâmica K_c , são apresentados na Tabela IV.11.

Tabela IV. 11. Propriedades termodinâmicas do processo de adsorção

Temperatura (°C)	K_c	ΔG° (kJmol ⁻¹)	ΔH° (kJmol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)
70	26,47	-9,34		
80	47,54	-11,33	41,50	148,67
90	58,81	-12,30		

Os valores de K_c mostraram-se maiores em temperaturas mais elevadas. O valor positivo da entalpia (ΔH°) designa que o processo de adsorção é endotérmico. O resultado destes dois parâmetros indica que a maior adsorção do corante de camomila em fibra de lã ocorre em temperaturas mais altas, atestando os resultados obtidos nas isotermas de adsorção e planejamento experimental. Resultados positivos de entalpia para o tingimento de lã são observados nos estudos de Das et al., (2008), com corante extraído da planta *Rheum emodi*, e de Maulik (2012), que utilizou corante extraído de romã.

O processo endotérmico está de acordo com uma contribuição efetiva da quimissorção neste processo de tingimento (INGLEZAKIS e POULOPOULOS, 1993). Além disso, está diretamente relacionado aos resultados de solidez de cor à lavagem do tecido sem mordentar discutido no item IV.4. Esta afirmação é possível, pois a entalpia é considerada uma medida de força de ligação do corante com a fibra (AHANI et al., 2013). Desta forma, quanto maior for o valor da entalpia, mais forte será a ligação entre o corante e a fibra de lã.

Todos os valores para a energia livre de Gibbs padrão (ΔG°) foram negativos, confirmando a forte atração entre as moléculas de corante com a fibra de lã. Além disso, os valores negativos indicaram que o processo de adsorção foi espontâneo. Sua diminuição com a temperatura mostra que o processo de adsorção é favorecido em maiores temperaturas. Este fato pode ser atribuído à contribuição da quimissorção na adsorção do corante na fibra. Comportamento semelhante é observado nos estudos de Silva et al. (2013a, b).

O valor positivo de entropia (ΔS°) sugere um aumento da aleatoriedade na interface da fibra com a solução corante originada de alguma mudança estrutural em

ambos, fibra e corante. O elevado valor de entropia observado é típico de processos endotérmicos (HILL, 1977), concordando com os estudos de Silva et al. (2013a, b).

IV.8. Resistência à tração

Para verificar a resistência dos tecidos de lã após submissão a diferentes temperaturas de tingimento, foram realizados ensaios de resistência à tração pelo método de tira. Além da análise de resistência, este método permite verificar o comportamento dos tecidos quanto à porcentagem de alongamento. A Tabela IV.12, mostra os resultados dos ensaios para o tecido original, ou seja, sem passar pelo processo de tingimento, e para os tecidos tingidos à temperatura de 70, 80 e 90 °C, que foram as temperaturas de tingimento investigadas nos demais experimentos discutidos anteriormente.

Tabela IV. 12. Ensaio de resistência a tração dos tecidos de lã tingidos com corante de camomila.

Amostra	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Desvio Padrão
Resistência à tração (daN)				
Amostra original	29,02	28,63	28,83	28,82 ±0,11
Tingida a 70 °C	28,32	29,02	28,63	28,65 ±0,20
Tingida a 80 °C	28,92	28,24	28,14	28,43 ±0,24
Tingida a 90 °C	26,38	25,79	27,46	26,54 ±0,48
Alongamento (%)				
Amostra original	32,14	30,02	27,91	30,02 ±1,22
Tingida a 70 °C	30,45	29,88	29,88	30,07 ±0,32
Tingida a 80 °C	33,55	30,76	31,57	31,96 ±0,82
Tingida a 90 °C	31,01	31,86	32,71	31,86 ±0,49

Dos resultados obtidos na Tabela IV.12, pode-se observar que os tecidos de lã tingidos à temperatura de 70 e 80 °C, tiveram uma pequena queda de resistência, quando comparados ao tecido de lã original, com redução de 0,58% e 1,35%, respectivamente. Tal fato demonstra que nestas temperaturas a estrutura física da fibra e dos fios de lã não sofre grandes alterações. Já para temperatura de 90 °C verificou-se uma perda de resistência mais significativa, com redução de 7,91%, quando comparada à amostra de lã

original. Assim, os resultados para o alongamento dos tecidos mostraram que a temperatura não influencia significativamente nesta característica.

A resistência à tração dos tecidos pode ser afetada pela resistência à tração dos fios que o compõem, pela densidade de fios no tecido e pela resistência das fibras. De acordo com Araújo e Castro (1984b), em fios de fibras cortadas, como a lã, a resistência é em grande parte devido a pressões entre fibras individuais que evitam o seu escorregamento ou deslize, que são criadas pela torção introduzida na fiação. Quando entrelaçado no tecido, a resistência tende a exceder a resistência combinada de vários fios que compõem o tecido, devido a tal pressão imposta pelas fibras. Essa resistência do tecido tende a aumentar à medida que a densidade de fios aumenta.

O aumento da densidade de fios no tecido causado pelo encolhimento, também, pode aumentar a resistência do tecido, segundo Maluf e Kolbe (2003).

Sendo assim, a densidade dos fios que compõem o tecido foi determinada antes e após os tingimentos. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela IV.13.

Tabela IV. 13. Densidade dos tecidos de lã original e tingidos

Tecido	Densidade cm² (urdume x trama)			Média
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	
Original	33x29	34x29	33x29	33x29
Tingido a 70 °C	35x29	35x29	35x29	35x29
Tingido a 80 °C	35x28	35x29	35x29	35x29
Tingido a 90 °C	36x29	36x29	36x29	36x29

Como visto, o tingimento dos tecidos ocasionou um pequeno aumento na densidade dos fios no sentido do urdume do tecido à média que a temperatura foi aumentada. Este fator deveria ter favorecido o aumento da resistência à tração dos tecidos (MALUF e KOLBE, 2003). No entanto, como visto na Tabela IV.12, isto não ocorreu. Tal fato indica que a perda de resistência dos tecidos provavelmente esteja relacionada à modificação dos fios ou do enfraquecimento das fibras, o que é mais provável de ter acontecido.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas para analisar a estrutura dos tecidos tingidos e verificar se ocorreu diminuição da pressão das fibras nos fios, o que faria com que as fibras sobressaíssem fora dos mesmos. Essas imagens são mostradas na Figura IV.12.

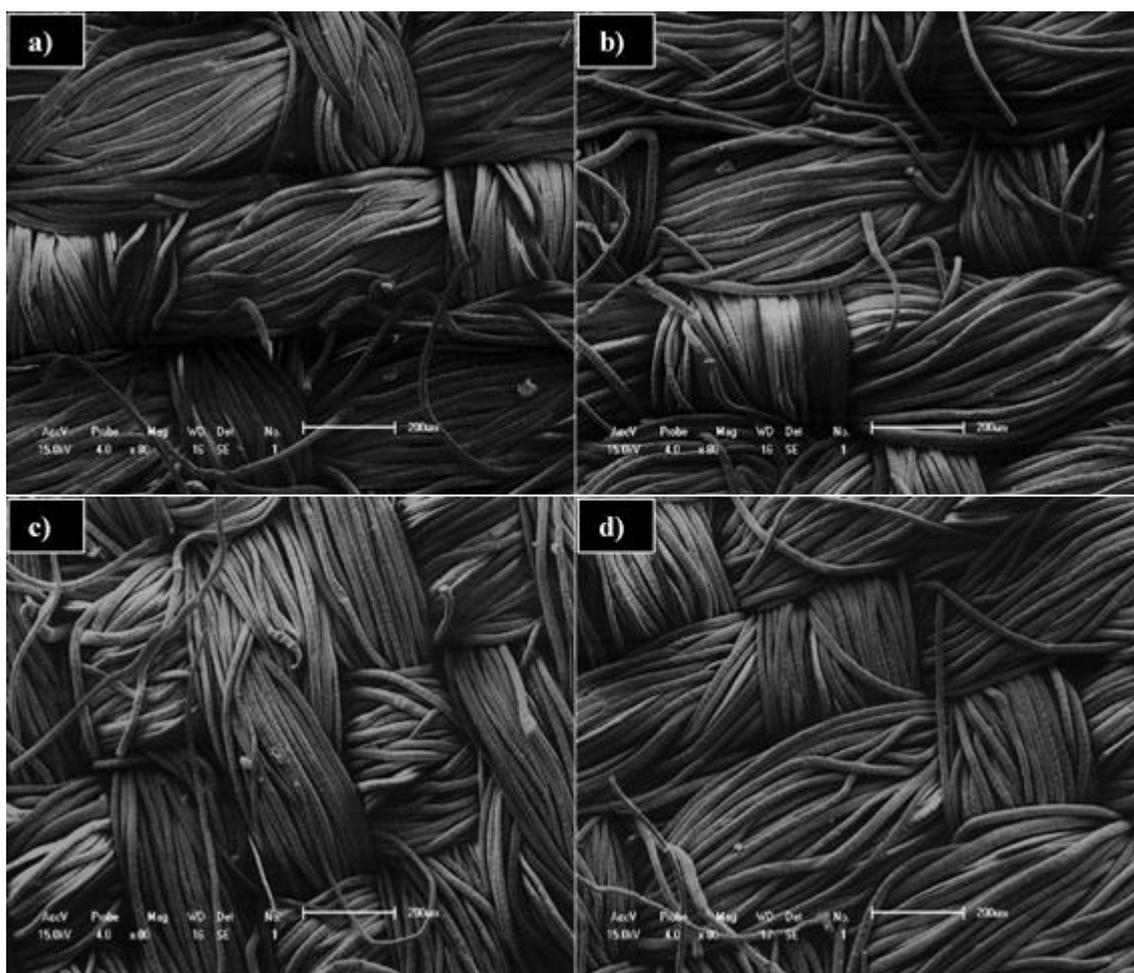


Figura IV. 14. Imagem de MEV da estrutura dos tecidos de lã com aumento de 80 vezes: a) tecido original; b) tecido tingido a 70 °C; c) tecido tingido a 80 °C; d) tecido tingido a 90 °C.

Como pode ser visto nas imagens de MEV, a superfície de todos os tecidos é muito semelhante. Não foram observadas fibras sobressainentes dos fios nos tecidos tingidos a 90 °C em quantidades superiores ao do tecido original.

Deste modo, com base nos resultados obtidos na Tabela IV.13 e das imagens de MEV da Figura IV.12, verifica-se que a estrutura do tecido e do fios não teve influencia significativa na perda de resistência dos tecidos tingidos a 90 °C. Assim, esta característica deve ser de origem de danos na estrutura química e física das fibras de lã.

Sendo assim, a perda de resistência observada a 90 °C pode estar ligada ao enfraquecimento da região do córtex da fibra de lã (MARTÍ et al., 2010). Além disso, como o tingimento dos tecidos testados foi realizado em condições ácidas, pH 3. O ácido utilizado para correção do pH é considerado forte (HCl). Portanto a combinação deste fator com a temperatura de 90 °C, muito próxima à ebulição, provavelmente, acarretou

no enfraquecimento do complexo da membrana celular (BROADBENT, 2001; LEWIS e RIPPON, 2013). Sendo assim, o enfraquecimento destas duas regiões da estrutura morfológica da lã pode ter refletido na diminuição da resistência mecânica das fibras e consequente, perda de resistência do tecido.

Isto não é observado para as temperaturas menores, porque nestas o intumescimento da fibra e a difusão de moléculas ácidas para o seu interior durante o tingimento é menor (BROADBENT, 2001; SALEM, 2010; LEWIS e RIPPON, 2013), conforme já discutido no planejamento experimental e nas isotermas de adsorção. Desta forma, o acesso destas moléculas ácidas para o contato com o córtex e o complexo da membrana celular é reduzido, e os danos a estas regiões da fibra são minimizados, fazendo com que a resistência mecânica das fibras seja menos afetada.

Os estudos de Silva (2013a, b), para o tingimento de lã à temperatura de 90 °C com corante extraído da casca de cebola e das folhas de eucalipto, respectivamente, também apresentaram redução na resistência à tração dos tecidos quando comparados com tecidos tingidos a 80 °C. Esses autores atribuíram esta perda de resistência mecânica à possível ruptura das ligações na estrutura da lã. Possivelmente, o enfraquecimento da região do córtex e do complexo da membrana celular pode estar relacionado à ruptura das ligações da estrutura da lã, como citada por estes autores.

Imagens de MEV, com aumento de 1200 vezes, foram realizadas para verificar as condições da superfície das fibras de lã após o processo de tingimento nas temperaturas avaliadas. As imagens são mostradas na Figura IV.13, para os tecidos original, tingidos a 70, 80 e 90 °C, respectivamente.

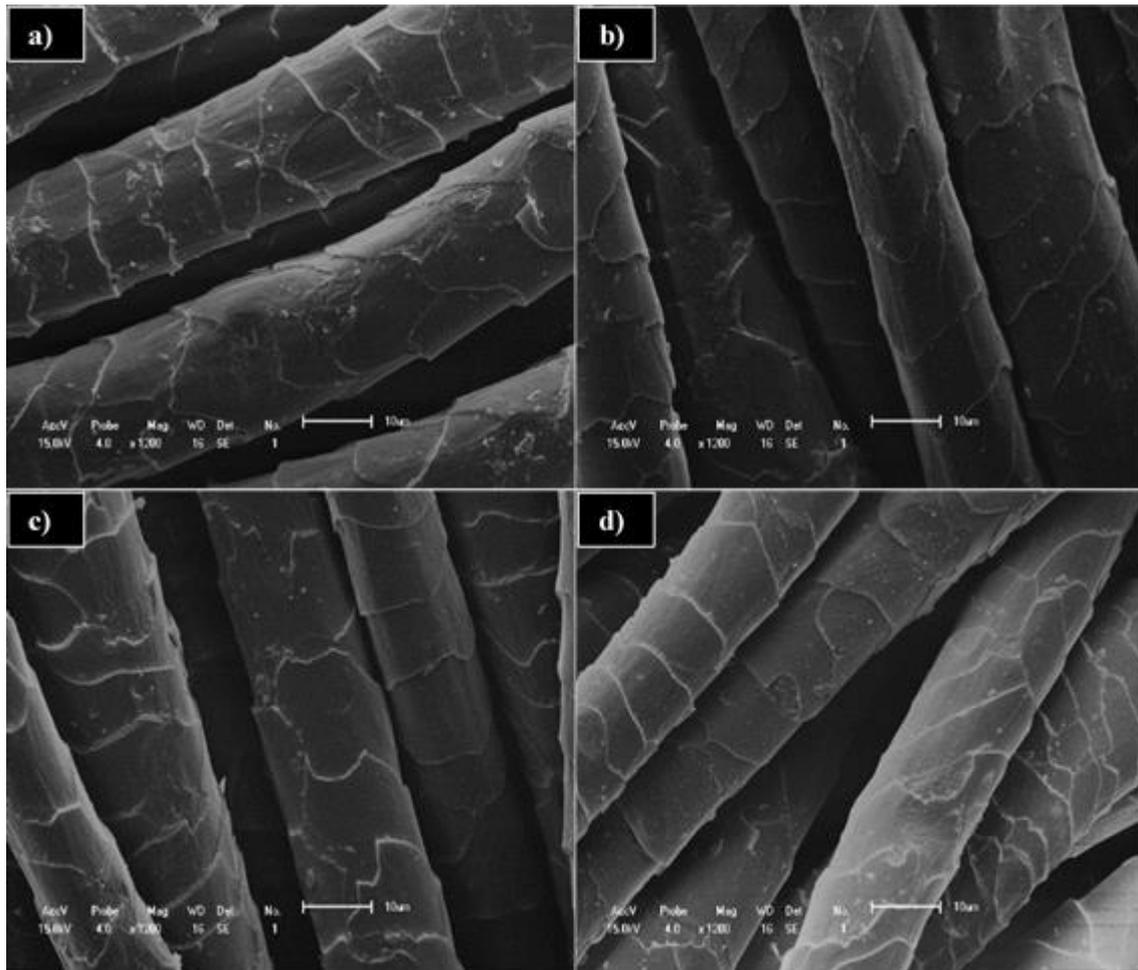


Figura IV. 15. Imagem de MEV das fibras dos tecidos de lã utilizados nos tingimentos com aumento de 1200 vezes: a) tecido original; b) tecido tingido a 70 °C; c) tecido tingido a 80 °C; d) tecido de lã tingido a 90 °C.

Nas imagens verificou-se que as cutículas das fibras dos tecidos tingidos em todas as temperaturas apresentaram um grau de danos muito semelhante ao das fibras do tecido original. Sendo assim, pode-se afirmar que a temperatura de tingimento não teve contribuição nas quebras observadas nas cutículas.

Como o tecido utilizado em todos os experimentos se trata de um tecido pronto para o tingimento, ou seja, que passou por processos de limpeza e modificação para facilitar o tingimento, presume-se que o mesmo tenha passado por um processo de cloração, que segundo Lewis e Rippon (2013), é o processo mais utilizado para estes fins.

Uma das finalidades desse processo é modificar a superfície da fibra de lã, para retirada da fina camada hidrofóbica que recobre a superfície das cutículas e que dificulta o acesso dos corantes à superfície da fibra. Este processo, além de retirar essa camada

hidrofóbica, pode danificar as cutículas, podendo até, em condições muito intensas, remover totalmente as cutículas da superfície da fibra (LEWIS e RIPPON, 2013).

Sendo assim, como a imagem das fibras do tecido original, Figura IV.9 a, também apresenta cutículas danificadas, acredita-se que o processo de cloração tenha sido a causa dos danos observados nas cutículas das fibras. Portanto, presume-se que os danos das cutículas tenham apenas uma pequena contribuição na perda de resistência verificada nestes tecidos.

De fato, o tingimento de tecidos de lã com corante de camomila a 90 °C causa diminuição na resistência à tração dos tecidos. No entanto, como já visto, a adsorção do corante de camomila na lã foi aumentada quando tingida a esta temperatura. Desta forma, pode-se afirmar que a perda de resistência observada, por quaisquer motivos apresentados, não afetou a adsorção do corante na fibra. Vale ressaltar, ainda, que a diminuição da resistência dos tecidos tingidos a 90 °C foi inferior a 10%, quando comparado ao tecido original. Esse fator mostra que a perda de resistência nesta temperatura não foi muito expressiva e o tingimento pode ocorrer nesta temperatura sem degradação acentuada da fibra.

IV.9. Espectroscopia no infravermelho FTIR-ATR

A Figura IV.14 mostra os espectros no infravermelho de FTIR-ATR dentro da região de 1800 cm^{-1} a 800 cm^{-1} , para os tecidos de lã original, tingido a 90 °C sem a presença de mordente e para a camomila seca utilizada para extração do corante.

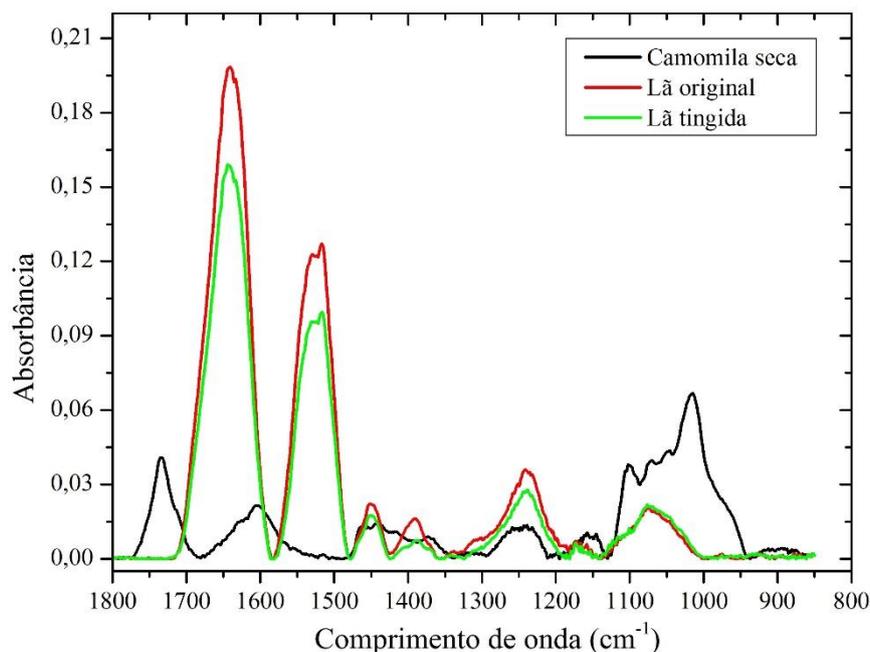


Figura IV. 16. Espectroscopia no infravermelho FTIR-ATR das amostras de camomila seca, tecido de lã original e tecido de lã tingido a 90°C.

Para a camomila, picos característicos de compostos polifenólicos foram observados nas regiões de 1125 – 950 cm^{-1} , com vários picos de sobreposição de aromáticos, com pico máximo em $\sim 1014 \text{ cm}^{-1}$, que são atribuídos à vibração de estiramento de C-O. O pico em aproximadamente 1730 cm^{-1} refere-se ao grupamento C=O, e próximo a 1600 cm^{-1} ao estiramento de C=C. O pico em torno de 1250 cm^{-1} pode ser atribuído ao plano de flexão de O-H (EDELMANN et al., 2001; PANTOJA-CASTRO e GONZÁLEZ-RODRIGUEZ, 2012; SILVA et al., 2014).

Os principais picos característicos de amida para a lã foram observados com grande intensidade para os três tecidos nas seguintes regiões: $\sim 1639 \text{ cm}^{-1}$ para amida I, que é atribuída a vibrações de estiramento do grupo C=O; $\sim 1517 \text{ cm}^{-1}$ para amida II referente a vibração de flexão de N-H e estiramento de C-N; $\sim 1240 \text{ cm}^{-1}$ para amida III, que corresponde à combinação de estiramento de C-N, flexão de N-H e estiramento de C-C e C=O (ARÊAS e KAWANO, 1991; WOJCIECHOWSKA et al., 1999; CHI-WAI et al., 2003; STUART, 2004; ODLYHA et al., 2007; YAO et al., 2008; LI et al., 2012; LIPP-SYMONOWICZ et al., 2012; HELIOPOULOS et al., 2013).

Três outros picos de menor intensidade foram notados nas regiões de $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1390 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1076 \text{ cm}^{-1}$, que são referentes aos grupos de CH_3 e CH_2 , COO^- e SO-S, respectivamente (BANTIGNIES et al., 2000; CHI-WAI et al., 2003).

Verificou-se que o espectro da lã tingida apenas com o corante natural de camomila não apresentou picos característicos do corante. O mesmo foi observado por Bruni et al. (2011), que afirmaram que a presença de corantes naturais sobre as fibras de lã, frequentemente, apresentam apenas ligeiras variações no padrão espectral e, por este motivo, alguns espectros são completamente sobreponíveis pelos da lã. Outro fator é que o FTIR-ATR é uma técnica sensível de superfície, que tem uma profundidade de penetração de alguns micrômetros (CHUNG et al., 2004) e como a maior concentração de corante encontra-se no interior da fibra, a intensidade dos picos para esta caracterização foi ainda mais minimizada.

Ainda no espectro da lã tingida, foi notado uma redução na intensidade dos picos de amida I, II e III, quando comparados ao espectro da lã original. Provavelmente, esta redução deve estar ligada à quebra de ligações cruzadas iônicas entre as cadeias de proteína da fibra. Isto pode ter sido a causa do enfraquecimento da estrutura da lã que resultou em menor resistência a tração dos tecidos tingidos.

A Figura IV.15 mostra o espectro de FTIR-ATR para o mordente alúmen de potássio, tecido de lã original, tecido apenas mordentado com alúmen e o tecido pré-mordentado e tingido com corante de camomila.

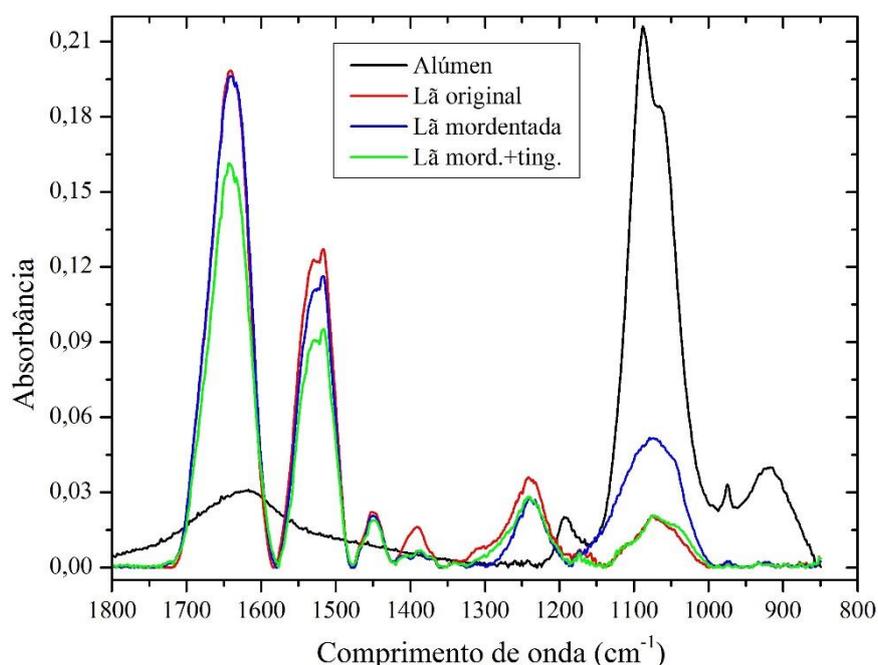


Figura IV. 17. Espectroscopia no infravermelho FTIR-ATR das amostras do mordente alúmen de potássio, tecido de lã original; tecido de lã pré-mordentado com alúmen de potássio e tecido de lã mordentado e tingido a 90 °C.

Para o tecido apenas mordentado com alumínio, notou-se um forte pico na região de ~ 1076 referente ao grupamento SO_4^{2-} do mordente, sobrepondo o pico da lã original nessa região (ODLYHA et al., 2007; KHAN et al., 2012). Resultado semelhante foi observado por Odlyha et al. (2007), na verificação de tecidos históricos tingidos com corantes naturais.

No entanto, este pico não foi verificado após o tingimento do tecido. O seu desaparecimento reforça a explicação dada no item IV.2.1 para a menor adsorção do corante de camomila no tecido pré-mordentado com alumínio de potássio. Neste caso, o alumínio forma complexos de coordenação fracos com a fibra (MOIZ et al., 2010), que podem ser liberados para o banho de tingimento quando utilizadas temperaturas mais altas, explicando assim o fato de não aumentar as notas de solidez de cor à lavagem para os tecidos com ele mordentados.

A Figura IV.16 mostra os espectros no infravermelho para o mordente tanino, tecido de lã original, tecido de lã apenas mordentado com tanino e tecido de lã pré-mordentado e tingido.

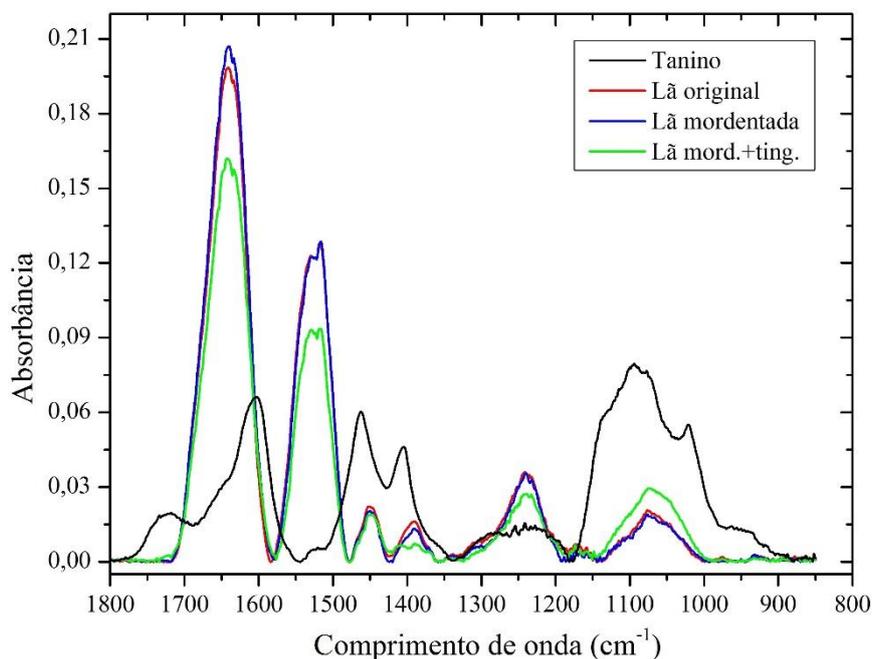


Figura IV. 18. Espectroscopia no infravermelho FTIR-ATR das amostras do mordente tanino, tecido de lã original; tecido de lã pré-mordentado com tanino e tecido de lã mordentado e tingido a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$.

O espectro do tanino apresentou bandas de maior intensidade nas seguintes regiões: $\sim 1720\text{ cm}^{-1}$ que pode ser atribuído a ligação C=O, ~ 1620 e 1410 cm^{-1} correspondentes à vibração no esqueleto dos anéis aromáticos, $\sim 1460\text{ cm}^{-1}$ deformação de C-H e vibração dos anéis aromático, $1160 - 980\text{ cm}^{-1}$ atribuídos à vibração de flexão de C-H dos anéis aromáticos no plano e vibrações de estiramento de C-O (ALBU et al., 2009; PANTOJA-CASTRO e GONZÁLEZ-RODRIGUEZ, 2012; PING et al., 2012).

Para o espectro da lã apenas mordentada não foram verificados picos característicos do tanino. Isto pode ser atribuído ao mesmo fator do tecido tingido apenas com camomila, Figura IV.14, pois os taninos, assim como os flavonoides presentes na camomila, são polifenóis e possuem estrutura química semelhante (PANTOJA-CASTRO e GONZÁLEZ-RODRIGUEZ, 2012).

Já para a lã mordentada e tingida foi identificado um pico na região de $\sim 1075\text{ cm}^{-1}$ sobre o pico característico da lã original, que pode ser atribuído ao grupamento C-O de compostos polifenólicos (PANTOJA-CASTRO e GONZÁLEZ-RODRIGUEZ, 2012; PING et al., 2012). Provavelmente, o aparecimento deste pico deve estar relacionado a uma maior concentração de compostos polifenólicos na superfície da fibra, devido à soma de adsorção do corante e do tanino. Desta forma, entende-se que o complexo de ligações entre fibra-tanino-corante foi formado, como já era esperado.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

A partir deste estudo conclui-se que as fibras de lã são facilmente tingidas com corante natural de camomila. Este corante possui muitas características importantes para ser utilizado no tingimento, tais como solidez, intensidade de cor e substantividade com a fibra.

O ponto de carga zero da lã foi de pH_{PCZ} 6,23, indicando a presença de grupos químicos que são carregados positivamente quando a fibra entra em contato com soluções de pH inferior a este.

A utilização do planejamento fatorial 2^3 mostrou-se eficiente na otimização do processo de tingimento e, também para analisar a influência dos mordentes tanino e alúmen de potássio na adsorção do corante na fibra de lã. Verificou-se que os tecidos de lã são melhores tingidos, ou seja, apresentam maior adsorção de corante a temperatura de 90 °C, concentração inicial de corante de 1000 mgL⁻¹ e pH 3, tanto para tecidos mordentados como para os sem mordentar.

Nos estudos de intensidade de cor (K/S) observou-se que estas mesmas condições de tingimento proporcionaram os melhores resultados de cor, e que esta diretamente relacionada com a quantidade de corante adsorvida durante o tingimento. Desta forma, conclui-se que estas são as condições que resultam em melhor tingimento da fibra de lã com corante natural, tanto em adsorção do corante como em coloração.

Assim como nos estudos do planejamento fatorial e de intensidade de cor, os estudos de solidez de cor à lavagem mostraram que os mordentes alúmen de potássio e tanino não exerceram influência significativa no tingimento da lã com o corante natural. Com isto, descarta-se a necessidade de aplicação destes mordentes para o tingimento da lã com o corante natural de camomila.

Com os resultados cinéticos e termodinâmicos conclui-se que a ótima nota de solidez observada é resultado de um processo de adsorção quimissorptivo, que envolve tanto interações eletrostáticas, quanto ligação de hidrogênio e interações hidrofóbicas.

A predominância de quimissorção no processo de tingimento foi verificada pelo melhor ajuste da cinética ao modelo de pseudo-segunda ordem, das isotermas pelo modelo de Langmuir-Freundlich e pelos estudos dos parâmetros termodinâmicos.

Com os estudos dos parâmetros termodinâmicos conclui-se que o tingimento da lã com corante de camomila se trata de um processo espontâneo e endotérmico. A magnitude do valor de entalpia confirmou que o processo de tingimento é realmente controlado por quimissorção.

No estudo do tingimento da lã com o corante de camomila, verificou-se ainda que as melhores condições de tingimento podem causar danos na estrutura da fibra, resultando em perda de resistência à tração dos tecidos. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiram verificar que a perda de resistência não ocorre por influência do tecido e sim da fibra, provocado provavelmente pelo enfraquecimento do cortex e do complexo da membrana celular.

Com a técnica de espectroscopia no infravermelho FTIR-ATR verificou-se que o mordente alúmen de potássio ancorado na fibra pelo processo de pré-mordentagem é liberado para o banho durante o tingimento. Verificou-se, ainda, que as interações químicas envolvidas entre tanino e lã são de grande semelhança às que envolvem o corante natural de camomila com a fibra. Desta forma, pode-se entender com maior clareza as características de solidez dos tecidos de lã tingidos com o corante de camomila, e a influência dos mordentes neste processo.

Para dar continuidade a este trabalho, algumas sugestões são dadas a seguir:

- Estudar a extração do corante para a formação de corante natural de camomila em pó, e avaliar o tingimento em termos de rendimento e intensidade de cores;
- Estudar a influência de diferentes relações de banho (RB) no tingimento, para minimizar o consumo de água utilizado;
- Analisar a influência de sais no tingimento, como sais comercializados para o tingimento da lã com corantes sintéticos, como exemplo sal de Glauber (sulfato de sódio);
- Verificar o tingimento de outras fibras têxteis de origem não proteica com o corante natural de camomila.

CAPÍTULO VI

REFERÊNCIAS

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

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

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

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

_____. **NBR ISSO 139** - Atmosferas - Padrão para condicionamento e ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 2008.

AGARWAL, R.; PRUTHI, N.; SINGH, S. J. S. Effect of mordants on printing with Marigold flowers dye. **Natural Product Radiance**, v. 6, n. 4, p. 306–309, 2007.

AHANI, M.; KHATIBZADEH, M.; MOHSENI, M. Studying the thermodynamic parameters of disperse dyeing of modified polyethylene terephthalate sheets using hyperbranched polymeric additive as a nanomaterial. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 6, p. 1956–1962, 2013.

ALBERTS, W. G. **German chamomile production**. Pretoria: Directorate Agricultural Information Services, 2009.

ALBU, M. G.; GHICA, M. V.; GIURGINCA, M.; et al. Spectral characteristics and antioxidant properties of tannic acid immobilized on collagen drug-delivery systems. **Rev. Chim**, v. 60, n. 7, p. 666–672, 2009.

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

ARAÚJO, M.; CASTRO, E. M. M. **Manual de Engenharia Têxtil**. V.2. 1.ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1984b.

ARÊAS, E. P. G.; KAWANO, Y. Aplicações de técnicas espectroscópicas vibracionais ao estudo conformacional de proteínas. **Química nova**, v. 14, n. 1, p. 31–43, 1991.

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

ARORA, A.; RASTOGI, D. Dyeing parameters of hydroxynaphthoquinones extracted from *Arnebia nobilis* Rech . f. **Indian Journal of Fibre & Textile research**, v. 37, n. March, p. 91–97, 2012.

ASPLAND, J. R. Colorants: Dyes. In: K. Nassau (Ed.); **Color for Science, Art and Technology**. p.313–344, 1998.

ASTM - American Society for Testing and Materials. **ASTM D3775-96** - Densidade do tecido: método de teste padrão para densidade em tecidos planos. West Conshohocken, EUA, 1996.

ATAV, R. Thermodynamics of Wool Dyeing. **Thermodynamics – Fundamentals and Its Application in Science**. p.248–262, 2012.

BACCAR, R.; BLÁNQUEZ, P.; BOUZID, J.; FEKI, M.; SARRÀ, M. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on adsorption of commercial dye by activated carbon derived from olive-waste cakes. **Chemical Engineering Journal**, v. 165, p. 457–464, 2010.

BANTIGNIES, J.; CARR, G. L.; LUTZ, D.; et al. Chemical imaging of hair by infrared microspectroscopy using synchrotron radiation. **J. Cosmet. Sci**, v. 51, p. 73–90, 2000.

BAUMANN, H. P.; FLETCHER, J. M. **Textile Dyeing**. Scranton: International Texbook Company, 1966.

BAXTER, N. J.; LILLEY, T. H.; HASLAM, E.; WILLIAMSON, M. P. Multiple interactions between polyphenols and a salivary proline-rich protein repeat result in complexation and precipitation. **Biochemistry**, v. 36, n. 18, p. 5566–77, 1997.

BELLINI, P.; BONETTI, F.; FRANZETTI, E.; ROSACE, G.; VAGO, S. **Reference Books of Textile Technologies - Finishing**. FondazioneAcimit, 2002.

BERG, J. C. The role of surfactants. In: B. S. Chatterjee, P. K., Gupta (Ed.); **Absorbent Technology**. Adsorbent ed., 2002.

BROADBENT, A. D. **Basic Principles of Textile Coloration**. Society of Dyers and Colorists, 2001.

BRUNI, S.; LUCA, E. DE; GUGLIELMI, V.; POZZI, F. Identification of natural dyes on laboratory-dyed wool and ancient wool, silk, and cotton fibers using attenuated total reflection (ATR) Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy and Fourier transform Raman spectroscopy. **Applied spectroscopy**, v. 65, n. 9, p. 1017–23, 2011.

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

BUVANESWARI, N.; KANNAN, C. Plant toxic and non-toxic nature of organic dyes through adsorption mechanism on cellulose surface. **Journal of Hazardous Materials**, v. 189, n. 1-2, p. 294–300, 2011.

CHAIRAT, M.; RATTANAPHANI, S.; BREMNER, J. B.; RATTANAPHANI, V. An adsorption and kinetic study of lac dyeing on silk. **Dyes and Pigments**, v. 64, n. 3, p. 231–241, 2005.

CHEQUER, F. M. D.; OLIVEIRA, G. A. R. DE; FERRAZ, E. R. A.; et al. Textile dyes: dyeing process and environmental impact. In: M. Günay (Ed.); **Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing**. p.151–176, 2013.

CHI-WAI, K.; KWONG, C.; CHUN-WAH, M. Y.; HOM, H.; KONG, H. Surface Characterisation of low-temperature plasma treated wool fibre. **Autex Research Journal**, v. 3, n. 4, p. 194–205, 2003.

CHUNG, C.; LEE, M.; CHOE, E. Characterization of cotton fabric scouring by FT-IR ATR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, n. 4, p. 417–420, 2004.

COOK, J. G. **Handbook of Textile Fibres, Volume 1- Natural Fibres**. Published by Woodhead Publishing Limited, 2001.

DANGLES, O.; DUFOUR, C. Flavonoid-Protein Interactions. In: O. M. Andersen; K. R. Markham (Eds.); **Flavonoids - Chemistry, Biochemistry and Applications**. Boca Ronton: CRC Press/Taylor & Francis Group, 2006.

DAS, D.; MAULIK, S. R.; BHATTACHARYA, S. C. Colouration of wool and silk with Rheum emodi. **Indian Journal of Fibre & Textile research**, v. 33, n. June, p. 163–170, 2008.

DEBRASSI, A.; LARGURA, C. M. T.; RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da O-Carboximetilquitosana hidrofóbicamente modificados. **Química nova**, v. 34, n. 5, p. 764–770, 2011.

DUKE, J. A.; BOGENSCHUTZ-GODWIN; DUCCELLIER, J.; DUKE, P.-A. K. **Handbook of Medicinal Herbs**. 2a edição ed. Boca Ronton: CRC Press, 2002.

EDELMANN, A.; DIEWOK, J.; SCHUSTER, K. C.; LENDL, B. Rapid Method for the Discrimination of Red Wine Cultivars Based on Mid-Infrared Spectroscopy of Phenolic Wine Extracts, p. 1139–1145, 2001.

EL-AMOUDY, E. S.; OSMAN, E. M. Thermal stability and fastness properties of wool fabric dyed with an eco- friendly natural dye “sambucus nigra” under the effect of different mordants. **Elixir Applied Chemistry**, v. 44C, p. 7080–7085, 2012.

ENDRES, L.; WOLF, C. R. Polimerização do etileno com catalisador metallocênico e metodologia de delineamento experimental. **Acta Scientiae**, v. 1, n. 2, p. 59–68, 1999.

FARIZADEH, K.; YAZDANSHENAS, M. E.; MONTAZER, M.; RASHIDI, A. Kinetic studies of adsorption of madder on wool using various models. **Textile Research Journal**, v. 80, n. 9, p. 847–855, 2009.

FERREIRA, E. S. B.; HULME, A. N.; QUYE, A.; FERREIRA, E. The natural constituents of historical textile dyes. **Chemical Society Reviews**, p. 329–336, 2004.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 2–10, 2010.

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

GHAHEH, F. S.; NATERI, S. The effect of mordant salts on antibacterial Coloration activity of wool fabric dyed with Technology pomegranate and walnut shell extracts. **Coloration Technology**, v. 2, p. 473–478, 2012.

GILES, C. H.; D'SILVA, A. P.; EASTON, I. A. A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm Part II. Experimental Interpretation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 47, n. 3, p. 766–778, 1974.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in Adsorption. Part XI.* A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. **Journal of the Chemical Society**, v. 846, p. 3973–3993, 1960.

GOLOB, V.; BENKOVI, S. C.; GOLOB, D.; FAKIN, D. Influence of anionic dye sorption properties on the color of wool top. **Textile Research Journal**, v. 74, n. 7, p. 587–592, 2004.

GOSWAMI, B. C.; ANANDJIWALA, R. D.; HALL, D. M. **Textile Sizing**. New York: Marcel Dekker, Inc., 2004.

GRANCARIC, A. M.; TARBUK, A.; PUSIC, T. Electrokinetic properties of textile fabrics Coloration Technology. **Coloration Technology**, v. 121, n. May, p. 21–24, 2005.

GUESMI, A.; HAMADI, N. BEN; LADHARI, N.; SAKLI, F. Dyeing properties and colour fastness of wool dyed with indicaxanthin natural dye. **Industrial Crops & Products**, v. 37, n. 1, p. 493–499, 2012.

GUIMARÃES, R.; BARROS, L.; DUEÑAS, M.; et al. Infusion and decoction of wild German chamomile: bioactivity and characterization of organic acids and phenolic compounds. **Food chemistry**, v. 136, n. 2, p. 947–54, 2013.

GUPTA, V. K. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2313–2342, 2009.

HAGHI, G.; HATAMI, A.; SAFAEI, A.; MEHRAN, M. Analysis of phenolic compounds in *Matricaria chamomilla* and its extracts by UPLC-UV. **Research in Pharmaceutical Sciences**, v. 9, n. February, p. 31–37, 2012.

HAJI, A. Antibacterial dyeing of wool with natural cationic dye using metal mordants. **Materials Science (Medziagotyra)**, v. 18, n. 3, p. 267–270, 2012.

HARBOURNE, N.; JACQUIER, J. C.; O'RIORDAN, D. Optimisation of the extraction and processing conditions of chamomile (*Matricaria chamomilla* L.) for incorporation into a beverage. **Food Chemistry**, v. 115, n. 1, p. 15–19, 2009.

HELIOPOULOS, N. S.; PAPAGEORGIOU, S. K.; GALEOU, A.; et al. Surface & coatings technology effect of copper and copper alginate treatment on wool fabric. Study of textile and antibacterial properties. **Surface & Coatings Technology**, v. 235, p. 24–31, 2013.

HILL, C. G. **An introduction to chemical engineering kinetics & reactor**. EUA: John Wiley & Sons, 1977.

HINZ, C. Description of sorption data with isotherm equations. **Geoderma**, p. 225–243, 2001.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. **Trans. Chem. Eng.**, v. 76, p. 183–191, 1998.

HO, Y. S.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. **Water, Air, and Pollution**, v. 141, p. 1–33, 2002.

HO, Y.-S. Comments on “adsorption performance of nickel and cadmium ions onto brewer’s yeast”. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 88, p. 693–694, 2010.

HOU, X.; CHEN, X.; CHENG, Y.; et al. Dyeing and UV-protection properties of water extracts from orange peel. **Journal of Cleaner Production**, v. 52, p. 410–419, 2013.

HUANG, J.; HUANG, K.; LIU, S.; LUO, Q.; XU, M. Adsorption properties of tea polyphenols onto three polymeric adsorbents with amide group. **Journal of colloid and interface science**, v. 315, n. 2, p. 407–14, 2007.

HUNGER, K. **Industrial Dyes**. Frankfurt: WILEY-VCH, 2003.

INGLEZAKIS, V. J.; POULOPOULOS, S. G. Adsorption, ion exchange, and catalysis. **Adsorption, Ion Exchange and Catalysis - Design of Operations and Environmental Applications**. p.31–56, 1993.

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

JARUHAR, P.; CHAKRABORTY, J. Dyeing of cotton with sulfur dyes using alkaline protease. **Textile Research Journal**, 2013.

JEPPU, G. P.; CLEMENT, T. P. A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. **Journal of contaminant hydrology**, v. 129-130, p. 46–53, 2012.

KAMEL, M. M.; EL-SHISHTAWY, R. M.; YUSSEF, B. M.; MASHALY, H. Ultrasonic assisted dyeing III. Dyeing of wool with lac as a natural dye. **Dyes and Pigments**, v. 65, p. 103–110, 2005.

- KANT, R. Textile dyeing industry an environmental hazard. **Natural Science**, v. 4, n. 1, p. 22–26, 2012.
- KHAN, S. A.; AHMAD, A.; KHAN, M. I.; et al. Antimicrobial activity of wool yarn dyed with Rheum emodi L. (Indian Rhubarb). **Dyes and Pigments**, v. 95, n. 2, p. 206–214, 2012.
- KHOUNI, I.; MARROT, B.; MOULIN, P.; AMAR, R. BEN. Decolourization of the reconstituted textile effluent by different process treatments: Enzymatic catalysis, coagulation / flocculation and nanofiltration processes. **Desalination**, v. 268, n. 1-3, p. 27–37, 2011.
- KOMBOONCHOO, S.; BECHTOLD, T. Sorption characteristics of Indigo carmine as a blue colorant. **Textile Research Journal**, v. 80, n. 8, p. 734–743, 2010.
- KONG, J.; YU, S. Fourier transform infrared spectroscopic analysis of protein secondary structures. **Acta Biochimica et Biophysica Sinica**, v. 39, n. 8, p. 549–559, 2007.
- KULIKOV, A. U.; GALAT, M. N.; BOICHENKO, A. P. Optimization of micellar LC conditions for the flavonoid separation. **Chromatographia**, v. 70, n. 3-4, p. 371–379, 2009.
- KUMAR, A.; KONAR, A.; CHAKRABORTI, S. Dyeing of jute fabric with tea extract: Part 1 — Effects of different mordants and dyeing process variables. **Indian Journal of Fibre & Textile research**, v. 36, n. March, p. 63–73, 2011.
- KUMAR, P. S.; RAMALINGAM, S.; SENTHAMARAI, C.; et al. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. **Desalination**, v. 261, p. 52–60, 2010.
- LAGERGREN, S. Zur **theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe**, K. Sven. Vetenskapsakad. Handl, 24, p. 1-39, 1898.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, 40, p.1361-1382,1918.
- LEE, W. J.; CHOI, W. H.; KIM, J. P. Dyeing of wool with temporarily solubilised disperse dyes. **Coloration Technology**, v. 117, 2001.
- LEE, Y.-H. Dyeing, fastness, and deodorizing properties of cotton, silk, and wool fabrics dyed with coffee sludge (*Coffea arabica* L.) extract. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 103, n. 1, p. 251–257, 2007.
- LEWIN, M; PEARCE, ELI. **Handbook of fiber science and technology fiber chemistry**. v. 1. Nova York: Marcel Dekker, 1985.
- LEWIS, D. M.; RIPPON, J. A. **The coloration of wool and other keratin fibres**. Oxford: John Wiley & Sons, Ltd, 2013.
- LI, Q.; HURREN, C. J.; WANG, X. Changes in wool protein structure and fabric properties with ultrasonic treatment. **Smartex Research Journal**, v. 1, n. March, p. 48–55, 2012.

LIPP-SYMONOWICZ, B.; SZTAJNOWSKI, S.; KULAK, A. IR Spectroscopy as a Possible Method of Analysing Fibre Structures and Their Changes Under Various Impacts. In: V. Morozhenko (Ed.); **Infrared Radiation**. p.27–40, 2012.

LIU, Y.; BAI, G. Bioecological mordant dyeing of silk with monascorubrin. **Textile Research Journal**, v. 82, n. 2, p. 203–207, 2011.

MAHMOODI, N. M.; HAYATI, B.; ARAMI, M.; LAN, C. Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Desalination**, v. 268, n. 1-3, p. 117–125, 2011.

MALUF, E; KOLBE, W. **Dados técnicos para a Indústria Têxtil**. 2. ed. São Paulo: IPT: ABIT, 2003.

MANHITA, A.; FERREIRA, T.; CANDEIAS, A.; DIAS, C. B. Extracting natural dyes from wool — an evaluation of extraction methods. **Anal Bional Chem**, p. 1501–1514, 2011.

MANSOUR, R.; EZZILI, B.; FAROUK, M. Dyeing properties of wool fabrics dyed with *Vitis Vinifera* L. (black grenache) leaves extract. **Fibers and Polymers**, v. 14, n. 5, p. 786–792, 2013.

MARTÍ, M.; PARRA, J. L.; CODERCH, L. Lipid role in wool dyeing. In: E. P. A. Kumbasar (Ed.); **Natural Dyes**. p.124, 2010.

MAULIK, S. R. Natural dye — an overview. National Workshop and Seminar on “Vegetable dye and its application on textiles.” **Anais...** p.172–177, 2011.

MAULIK, S. R. Studies on kinetic and thermodynamic parameters of natural dye extracted from *Punica Granatum* on protein fibres. RMUTP International Conference: Textiles & Fashion. **Anais...**, 2012.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 7th ed. McGraw-Hill, 2005.

MOIZ, A.; AHMED, M. A.; KAUSAR, N.; AHMED, K.; SOHAIL, M. Study the effect of metal ion on wool fabric dyeing with tea as natural dye. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 14, n. 1, p. 69–76, 2010.

MORTON, W.; HEARLE, J. **Physical properties of textile fibres**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2008.

MULINACCI, N.; ROMANI, A.; PINELLI, P.; VINCIERI, F. F.; PRUCHER, D. Characterization of *Matricaria recutita* L. Flower Extracts by HPLC-MS and HPLC-DAD Analysis. **Chromatographia**, v. 51, n. 5, p. 301–307, 2000.

MURRAY, N. J.; WILLIAMSON, M. P.; LILLEY, T. H.; HASLAM, E. Study of the interaction between salivary proline-rich proteins and a polyphenol by ¹H-NMR spectroscopy. **European Journal of Biochemistry**, v. 219, n. 3, p. 923–935, 1994.

MUSSAK, R. A. M.; BECHTOLD, T. Natural colorants in textile dyeing. In: T. Bechtold; R. Mussak (Eds.); **Handbook of Natural Colorants**. p.315–337, 2009.

NALEPA, T.; CARVALHO, R. I. N. DE. Produção de biomassa e rendimento de óleo essencial em camomila cultivada com diferentes doses de cama-de-aviário. **Scientia Agraria**, v. 8, n. 2, p. 161–167, 2007.

NEEDLES, H. L. **Textile fibers, Dyes, Finishes, and Processes**. Davis: Noyes Publications, 1986.

NOVÁKOVÁ, L.; VILDOVÁ, A.; MATEUS, J. P.; GONÇALVES, T.; SOLICH, P. Development and application of UHPLC-MS/MS method for the determination of phenolic compounds in Chamomile flowers and Chamomile tea extracts. **Talanta**, v. 82, n. 4, p. 1271–80, 2010.

ODLYHA, M.; THEODORAKOPOULOS, C.; CAMPANA, R. Studies on woollen threads from historical tapestries. **Autex Research Journal**, v. 7, n. 1, p. 9–18, 2007.

ÖNER, E.; SAHINBASKAN, B. Y. A new process of combined pretreatment and dyeing: REST. **Journal of Cleaner Production**, v. 19, n. 14, p. 1668–1675, 2011.

OYVIND, M. A.; JORDHEIM, M. The antocyanins. In: O. M. Andersen; K. R. Markham (Eds.); **Flavonoids - Chemistry, Biochemistry and Applications**. Boca Ronton: CRC Press/Taylor & Francis Group, 2006.

PANTOJA-CASTRO, M. A.; GONZÁLEZ-RODRIGUEZ. Study by infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis of tannis and acid tannic. **Rev. Latinoamer. Quím**, v. 39, n. 3, p. 107–112, 2012.

PARVINZADEH, M.; KIUMARSI, A. Using Eggplant skin as source of fruit waste colorant for dyeing wool fibers. **Progress: In Color, Colorants Coatings**, v. 1, p. 37–43, 2008.

PETROIANU, G.; SZOKE, E.; KALÁSZ, H.; et al. Monitoring by HPLC of chamomile flavonoids exposed to rat liver microsomal metabolism. **The open medicinal chemistry journal**, v. 3, p. 1–7, 2009.

PETRONILHO, S.; MARASCHIN, M.; DELGADILLO, I.; COIMBRA, M. A.; ROCHA, S. M. Sesquiterpenic composition of the inflorescences of Brazilian chamomile (*Matricaria recutita* L.): Impact of the agricultural practices. **Industrial Crops & Products**, v. 34, p. 1482–1490, 2011.

PICOLI, H. H.; SOUZA, S. M.; SOUZA, A.. Determinação do comportamento tintorial de corantes naturais extraídos da alfafa e urucum. **Química têxtil**, v. 94, p. 60–76, 2009.

PING, L.; PIZZI, A.; GUO, Z. D.; BROSSE, N. Condensed tannins from grape pomace: Characterization by FTIR and MALDI TOF and production of environment friendly wood adhesive. **Industrial Crops and Products**, v. 40, p. 13–20, 2012.

PRABHU, K. H.; BHUTE, A. S. Plant based natural dyes and mordants: A Review. **Scholars Research Library**, v. 2, n. 6, p. 649–664, 2012.

RATTEE, I. D. The Chemistry of Dyeing. **Chemical Society Reviews**, v. 1, n. 2, p. 145–162, 1972.

- REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. O. The Engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation. 2004.
- ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by powders and porous solids**. Academic Press, 1999.
- RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. John Wiley & Sons, Inc., 1984.
- SALEM, V. **Tingimento Têxtil: Fibras, Conceitos e Tecnologias**. São Paulo: Blucher: Golden Tecnologia, 2010.
- SAMANTA, A. K.; KONAR, A. Dyeing of textiles with natural dyes. In: E. P. A. Kumbasar (Ed.); **Natural Dyes**. p.124, 2011.
- SAMANTA, K. A.; AGARWAL, P. Application of natural dyes on textiles. **Indian Journal of Fibre & Textile research**, v. 34, n. December, p. 384–399, 2009.
- SAVVIDIS, G.; ZARKOGIANNI, M.; KARANIKAS, E.; et al. Digital and conventional printing and dyeing with the natural dye annatto: optimisation and standardisation processes to meet future demands. **Coloration Technology**, v. 129, n. 1, p. 55–63, 2013.
- SAWADA, K.; UEDA, M.; KAJIWARA, K. Simultaneous dyeing and enzyme processing of fabrics in a non-ionic surfactant reverse micellar system. **Dyes and Pigments**, v. 63, n. 3, p. 251–258, 2004.
- SCALBERT, A.; WILLIAMSON, G. Dietary intake and bioavailability of polyphenols. **The Journal of Nutrition**, p. 2073–2085, 2000.
- SEPTHUM, C.; RATTANAPHANI, S.; BREMNER, J. B.; RATTANAPHANI, V. An adsorption study of alum-morin dyeing onto silk yarn. **Fibers and Polymers**, v. 10, n. 4, p. 481–487, 2009.
- SÉQUIN-FREY, M. The chemistry of plant and animal dyes. **Jornal of Chemical Education**, v. 58, n. 4, p. 301–305, 1981.
- SHAHID, M.; MOHAMMAD, F.; SHAHID-UL-ISLAM. Recent advancements in natural dye applications: a review. **Journal of Cleaner Production**, v. 53, p. 310–331, 2013.
- SHIN, Y.-S.; SON, K.-H.; YOO, D.-I. Optimization of wool dyeing with yellow dye from *Carthamus tinctorius* L. **Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles**, v. 33, n. 12, p. 1971–1978, 2009.
- SILVA, A. B.; SILVA, M. G.; ARROYO, P. A.; BARROS, M. A. S. D. Dyeing Mechanism of Wool and Silk with Extract of *Allium Cepa*. **Chemical Engineering Transactions**, v. 32, p. 715–720, 2013a.
- SILVA, M. G.; SILVA, A. B.; PRINCE, K.; BARROS, M. A. S. D. Tingimento de lã com folhas de eucalipto. **Química Têxtil**, n. 113, p. 32–48, 2013b.

- SILVA, S. D.; FELICIANO, R. P.; BOAS, L. V; BRONZE, M. R. Application of FTIR-ATR to Moscatel dessert wines for prediction of total phenolic and flavonoid contents and antioxidant capacity. **Food Chemistry**, v. 150, p. 489–493, 2014.
- SIPS, R. Combined form of Langmuir and Freundlich equations. **Journal of Chem Phys**, v.16, p.490-495,1948.
- STUART, B. H. **Infrared Spectroscopy: fundamentals and applications**. Wiley, 2004.
- TANG, R.-C.; TANG, H.; YANG, C. Adsorption isotherms and mordant dyeing properties of tea polyphenols on wool, silk, and nylon. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 19, p. 8894–8901, 2010.
- TREIGIENĖ, R.; MUSNICKAS, J.; RAGELIENĖ, L. The Influence of Hydrophobicity Factor on Wool Fibre Dyeing With Anionic Dye. **Materials Science (Medziagotyra)**, v. 17, n. 3, p. 293–296, 2011.
- TROTMAN, E. R. **Dyeing and chemical technology of textile fibres**. London: Charles Griffin & Co. Ltda, 1970.
- UMBREEN, S.; ALI, S.; HUSSAIN, T.; NAWAZ, R. Dyeing Properties of Natural Dyes Extracted from Turmeric and their Comparison with Reactive Dyeing. **RJTA**, v. 12, n. 4, p. 1–11, 2008.
- VANKAR, P. S. Chemistry of Natural Dyes. **Resonance**, p. 73–80, 2000.
- VANKAR, P. S. **Handbook on natural dyes for industrial applications**. India: National Institute of Industrial Research, 2007, 472 p.
- VANKAR, P. S.; SHANKER, R.; VERMA, A. Enzymatic natural dyeing of cotton and silk fabrics without metal mordants. **Journal of Cleaner Production**, v. 15, n. 15, p. 1441–1450, 2007.
- VANKAR, P. S.; SHANKER, R.; WIJAYAPALA, S. Dyeing of cotton, wool and silk with extract of *Allium cepa*. **Pigment & Resin Technology**, v. 38, n. 4, p. 242–247, 2009.
- VANKAR, P. S.; SHUKLA, D. Natural Dyeing with Anthocyanins from *Hibiscus rosa sinensis* Flowers, v. 122, n. December 2010, p. 3361–3368, 2011.
- VELMURUGAN, P.; TAMILSELVI, A. The use of cochineal and *Monascus purpureus* as dyes for cotton fabric Coloration Technology. **Coloration Technology**, v. 129, p. 246–251, 2013.
- WEI, B.; CHEN, Q.; CHEN, G.; TANG, R.; ZHANG, J. Adsorption properties of lac dyes on wool, silk, and nylon. **Hindawi Publishing Corporation Journal of Chemistry**, v. 2013, p. 1–7, 2013.
- WOJCIECHOWSKA, E.; WL, A.; WESEL, A. Application of Fourier-Transform Infrared and Raman spectroscopy to study degradation of the wool fiber keratin. **Journal of Molecular Structure**, v. 512, p. 307–318, 1999.

WORTMANN, F.-J. The structure and properties of wool and hair fibres. In: T. Eichhorn, S.J., Hearle, J.W.S., Jaffe, M., Kikutani (Ed.); **Handbook of textile fibre structure, V.2: Natural, regenerated, inorganic and specialist fibres**. p.108–145, 2009.

YAO, J.; PH, D.; LIU, Y.; YANG, S.; LIU, J. Characterization of secondary structure transformation of stretched and slenderized wool fibers with FTIR Spectra. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, v. 3, n. 2, p. 17–21, 2008.

YASUI, Y.; TAKEDA, N. Identification of a mutagenic substance, in Rubia. **Mutation Research**, v. 121, p. 185–190, 1983.

YUAN, J.; WANG, Q.; FAN, X.; WANG, P. Enhancing dye adsorption of wool Fibers with 1-butyl-3- methylimidazolium chloride ionic liquid processing. **Textile Research Journal**, v. 80, n. 18, p. 1898–1904, 2010.

ZHENG, G. H.; FU, H. BIN; LIU, G. P. Application of rare earth as mordant for the dyeing of ramie fabrics with natural dyes. **Korean J. Chem. Eng**, v. 28, n. 11, p. 2148–2155, 2011.

APÊNDICE A

CURVAS ANALÍTICAS DAS SOLUÇÕES DE CORANTE DE CAMOMILA

A fim de se obter as curvas analíticas dos corantes, as quais foram utilizadas para determinar as concentrações das soluções corantes nas etapas de adsorção, determinou-se o melhor comprimento de onda por meio da varredura em espectrofotômetro, conforme mostra a Figura A.1. As maiores absorções foram observadas em 241, 269 e 328 nm, sendo que a última foi a utilizada em todas as análises devido a limitação do espectrofotômetro utilizado.

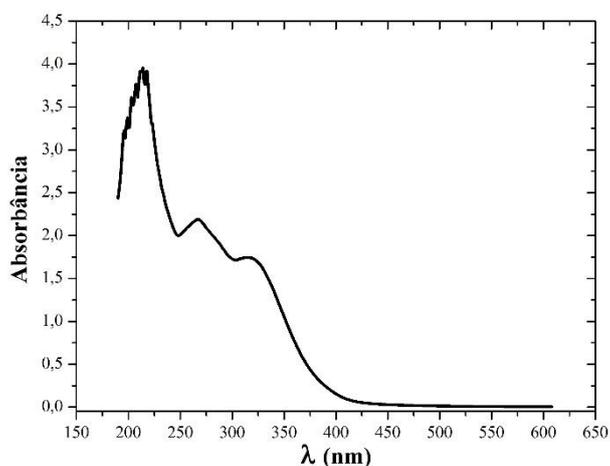


Figura A. 1. Comprimento de onda do corante natural de camomila

A curva padrão com ajuste linear, relacionando a absorbância com as concentrações de soluções corantes de camomila é mostrada na Figura A.2.

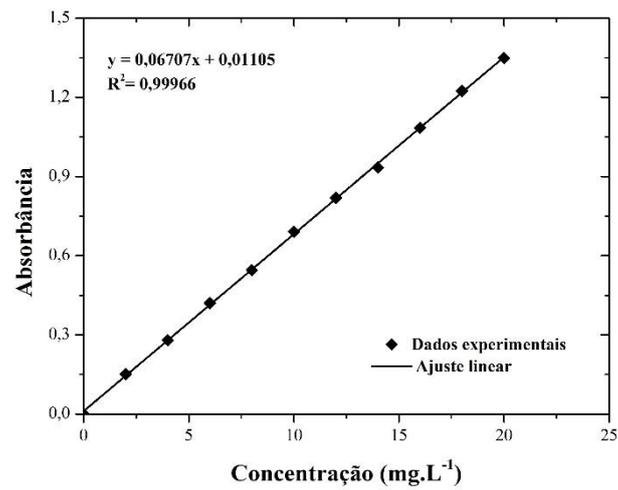


Figura A. 2. Curva padrão da solução corante natural de camomila dissolvido em água.

APENDICE B

DISPOSIÇÃO DOS FIOS NO TECIDO

A Figura B.1 mostra a disposição dos fios de urdume e trama, para a determinação da densidade de fios no tecido.

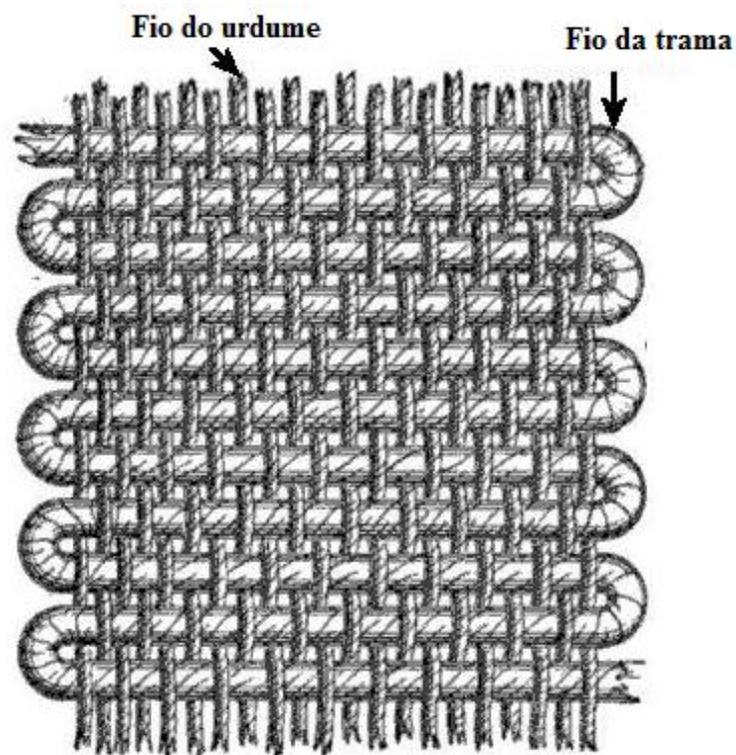


Figura B. 1. Disposição dos fios de urdume e trama num tecido plano.