



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PosENQ – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química

**Comportamento tintorial dos ésteres de luteína extraídos de *Tagetes erecta* L. no tingimento de substrato de algodão**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Aluno: Mayara Schäfer Copini

Orientador: Prof. Dr. José Alexandre Borges Valle

Coorientadores: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Catia R. Lange Aguiar e Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Rita C. S. Curto Valle

Florianópolis  
2018



Mayara Schäfer Copini

**COMPORTAMENTO TINTORIAL DOS ÉSTERES DE LUTEÍNA  
EXTRAÍDOS DE *TAGETES ERECTA* L. NO TINGIMENTO DE  
SUBSTRATO DE ALGODÃO**

Dissertação submetida ao Programa de  
Pós-graduação em Engenharia Química  
da Universidade Federal de Santa  
Catarina para a obtenção do Grau de  
Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. José Alexandre  
Borges Valle

Coorientadores: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cátia R.  
Lange Aguiar e Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Rita C. S.  
Curto Valle

Florianópolis  
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Copini, Mayara Schäfer

Comportamento tintorial dos ésteres de luteína extraídos de *Tagetes erecta* L. no tingimento de substrato de algodão / Mayara Schäfer Copini ; orientador, José Alexandre Borges Valle, coorientadora, Catia Rosana Lange Aguiar, coorientador, Rita de Cássia Siqueira Curto Valle, 2018.

82 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Extração. 3. Corante Natural. 4. Carotenoides. 5. Processo químico têxtil. I. Valle, José Alexandre Borges. II. Aguiar, Catia Rosana Lange. III. Valle, Rita de Cássia Siqueira Curto IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Mayara Schäfer Copini

**Comportamento tintorial dos ésteres de luteína extraídos de *Tagetes erecta* L. no tingimento de substrato de algodão**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 14 de setembro de 2018.

---

Prof.<sup>a</sup>. Cíntia Soares, Dr.<sup>a</sup>.  
Coordenadora do Curso

---

Prof. José Alexandre Borges Valle, Dr.  
Orientador  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof.<sup>a</sup> Cátia R. Lange Aguiar, Dr.<sup>a</sup>  
Coorientadora  
Universidade Federal de Santa  
Catarina/ Campus Blumenau

---

Prof.<sup>a</sup> Rita C. S. Curto Valle, Dr.<sup>a</sup>  
Coorientadora  
Universidade Federal de Santa  
Catarina/ Campus Blumenau

**Banca Examinadora:**

---

Prof.<sup>a</sup> Silgia Aparecida da Costa,  
Dr.<sup>a</sup>.  
Universidade de São Paulo

---

Luís Antonio Lourenço, Dr.  
Universidade Federal de Santa  
Catarina









## AGRADECIMENTOS

Inicialmente, agradeço aos meus pais, Silvane e Ademir, que sempre me incentivaram a seguir meus sonhos e nunca desistir. Ainda, aos familiares de Florianópolis que me acolheram e a todos os tios (as) e primos (as) que me apoiaram.

Ao Rafael, que além de namorado é meu suporte e sempre acreditou no meu potencial.

Aos amigos e colegas que conheci em Florianópolis, sem deixar de citar as amigas mais sinceras e divertidas do Labmassa: Aline, Alessandra, Bruna, Fernanda, Flávia, Janaína e Stefane. Incluindo ainda os amigos Thalles, Jéssica, Ricardo, Anderson e Júlio.

Agradeço à Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, pela oportunidade e suporte na realização deste trabalho. Assim como ao LABSIN/LABMASSA, pela infraestrutura laboratorial disponibilizada.

Aos professores orientadores José Alexandre Borges Valle, Cátia Rosana Lange de Aguiar e Rita de Cássia S. Curto Valle, que puderam compartilhar suas experiências contribuindo para a conclusão da pesquisa e pelo tempo dedicado.

Ao Horto Medicinal da UFSC e ao voluntário Michael, na ajuda com o cultivo das flores de *Tagetes erecta*. Ao Labene (UFSC Blumenau) e à técnica Liliana, pela assistência nos ensaios de lavagem.

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



## RESUMO

O uso de corantes sintéticos na indústria têxtil e de confecção, ainda que muito difundido, pode causar danos ambientais; dessa forma, busca-se no uso de corantes naturais a possibilidade de tornar processos de produção mais sustentáveis. O principal objetivo deste estudo foi avaliar estratégias para aplicação de corante natural em substrato têxtil, tendo como fonte a flor de *Tagetes erecta* L, a qual apresenta luteína em sua composição, um carotenoide de cor amarelo-laranja. Por meio do planejamento experimental foi possível otimizar os fatores de extração, obtendo-se uma concentração de luteína de  $0,5 \mu\text{g eq.g}^{-1}$  de flor seca. O extrato etanoico foi aplicado no tingimento de malha 100% algodão pelo método de esgotamento, com relação de banho 1:20, temperatura de tingimento  $95^{\circ}\text{C}$  durante 50 minutos. Além disso, os reagentes ácido tânico, sulfato de alumínio e potássio e sulfato ferroso foram empregados, por métodos pré-mordente e simultâneo, com a finalidade de aumentar a intensidade de cor das amostras e garantir a solidez à lavagem. As cores dos produtos obtidos variaram de acordo com a concentração de corante usada, tipo, concentração e método de mordente, resultando em uma ampla gama de tonalidades. Os resultados referentes ao desempenho do mordente no teste de lavagem foram moderados a baixos com notas de 3,5 a 1,0, como reportado na literatura. As imagens das amostras tingidas antes e após a lavagem foram expostas, considerando-se assim uma alternativa aos corantes sintéticos para obtenção de tonalidades claras.

**Palavras-chave:** Extração. Carotenoides. Corante natural. Processo químico têxtil.



## ABSTRACT

The use of synthetic dyes in textile and clothing industry, although widespread, can cause environmental damage; in this way, the use of natural dyes is sought to make production processes more sustainable. The main objective of this study was to evaluate strategies for the application of natural dye in textiles, having as source the flower of *Tagetes erecta* L, which presents lutein in its composition, a yellow-orange carotenoid. By the experimental design it was possible to optimize the extraction factors yielding lutein concentration to  $0.5 \mu\text{g eq.g}^{-1}$  dry flower. The ethanoic extract was applied in the dyeing of 100% cotton knit by exhaustion method, with material to liquor ratio 1:20, dyeing temperature  $95 \text{ }^{\circ}\text{C}$  for 50 minutes. In addition, tannic acid, aluminum potassium sulfate and ferrous sulfate were used by pre-mordant and simultaneous methods to increase the color intensity of the samples and ensure wash fastness. The colors of the products changed according to the concentration of dye, type, concentration and mordant method, resulting in a wide range of shades. The results regarding to the mordant performance in the wash fastness test were moderate to low with grades of 3.5 to 1.0, as reported in the literature. The images of the samples dyed before and after the washing were exposed, thus, considering an alternative to the synthetic dyes to obtain clear shades.

**Keywords:** Extraction. Carotenoids. Natural dye. Textile chemical process.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Etapas do processo produtivo têxtil simplificado. ....	23
Figura 2 - Taxa de curvas de tingimento (a) e isotermas de equilíbrio (b). ....	27
Figura 3 - Flor da espécie <i>Tagetes erecta</i> L. ....	36
Figura 4 - Estrutura química da luteína. ....	37
Figura 5 - Diagrama referente às metodologias aplicadas. ....	42
Figura 6 - Equipamento de laboratório para tingimento de amostras têxteis. ....	45
Figura 7 - Curva de montagem do tingimento em banho único. ....	45
Figura 8 - Espectro visível da luteína comercial. ....	49
Figura 9 - Espectros visíveis do extrato de tagetes em diferentes preparações. ....	50
Figura 10 - Extrato etanoico das flores frescas, secas e secas/moídas, respectivamente. ....	51
Figura 11 - Superfície de resposta para as variáveis temperatura <i>versus</i> proporção. ....	53
Figura 12 - Avaliação do efeito da agitação (rpm), proporção (g.mL <sup>-1</sup> ) e temperatura (°C) na concentração de luteína (µg.g <sup>-1</sup> ) do perfil para valores preditos e desejabilidade. ....	54
Figura 13 - Cinética de extração etanoica da luteína das flores de <i>Tagetes erecta</i> . ....	55
Figura 14 - Espectro de absorção do banho de tingimento contendo extrato corante de luteína. ....	56
Figura 15 - Cinética de tingimento de algodão com extrato corante de luteína. ....	58
Figura 16 - Comparação entre os modelos cinéticos e o experimental. ....	59
Figura 17 - Valores $\Delta L^*$ , $\Delta a^*$ , $\Delta b^*$ para as amostras a) pré-mordente e b) mordente simultâneo. ....	64
Figura 18 - Amostras tingidas pelo método pré-mordente. a) Ácido Tânico 3% b) Ácido Tânico 5% c) Sulfato de Alumínio e Potássio 3% d) Sulfato de Alumínio e Potássio 5% e) Sulfato de Ferro 3% f) Sulfato de Ferro 5% ....	66
Figura 19 - Amostras tingidas pelo método simultâneo. a) Ácido Tânico 3% b) Ácido Tânico 5% c) Sulfato de Alumínio e Potássio 3% d) Sulfato de Alumínio e Potássio 5% e) Sulfato de Ferro 3% f) Sulfato de Ferro 5% ....	66
Figura 20 - Amostras pré-mordente após lavagem. a) Ácido Tânico 3% b) Ácido Tânico 5% c) Sulfato de Alumínio e Potássio 3% d) Sulfato de Alumínio e Potássio 5% e) Sulfato de Ferro 3% f) Sulfato de Ferro 5% ....	68
Figura 21 - Amostras com mordente simultâneo após lavagem. a) Ácido Tânico 3% b) Ácido Tânico 5% c) Sulfato de Alumínio e Potássio 3% d) Sulfato de Alumínio e Potássio 5% e) Sulfato de Ferro 3% f) Sulfato de Ferro 5% ....	68

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Cores de bandas espectrais típicas e cores percebidas após sua absorção por um material visto em luz branca.....	32
Quadro 2 - Principais pigmentos em plantas e suas ocorrências.....	33
Quadro 3 - Avaliação da escala de alteração da cor. ....	67



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Caracterização do Substrato Têxtil. ....	41
Tabela 2 - Fatores e níveis para realização do planejamento. ....	44
Tabela 3 - Ensaio de extração.....	51
Tabela 4 - Efeitos estimados e índices estatísticos para a extração da luteína. ..	52
Tabela 6 - Parâmetros cinéticos para a adsorção do extrato corante <i>Tagetes erecta</i> em substrato de algodão.....	58
Tabela 7 - Parâmetros para isotermas de adsorção do extrato corante <i>Tagetes erecta</i> em substrato de algodão.....	60
Tabela 8 - Dados CIELAB e K/S.....	61
Tabela 9 - Ensaio de solidez à lavagem a 40°C .....	67

## LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem
°C	Graus Celsius
$\Delta E$	Alteração de cor
$\lambda$	Comprimento de onda
a*	Coordenada vermelho/verde
b*	Coordenada amarelo/azul
C*	Saturação de cor
[C]	Concentração
cm	Centímetro
g	Gramas
g <sub>subs</sub>	Gramas de substrato têxtil
h	Hora
h°	Ângulo de matiz
kGy	QuiloGray
L	Litro
L*	Luminosidade
M:L	Razão material:líquido
m	Massa
mg	Miligrama
min	Minuto
mm	Milímetro
$\mu\text{g eq.}$	Micrograma equivalente
nm	Nanômetro
rpm	Rotações por minuto
v	Volume

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>21</b>
1.1 OBJETIVOS .....	22
1.1.1 Objetivo Geral.....	22
1.1.2 Objetivos Específicos .....	22
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>23</b>
2.1 PROCESSO PRODUTIVO TÊXTIL .....	23
2.1.1 Substrato têxtil .....	24
2.1.2 Tingimento .....	25
2.1.3 Cinética e Termodinâmica de tingimento .....	26
2.2 CORANTES .....	29
2.2.1 Corantes Sintéticos .....	30
2.2.2 Corantes Naturais .....	32
2.2.3 Extração de Corantes Naturais.....	34
2.3 FLOR DE TAGETE ( <i>Tagetes erecta</i> L.) .....	35
2.3.1 Luteína .....	37
2.3.2 Estabilidade dos corantes naturais .....	38
2.4 MORDENTES .....	39
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>41</b>
3.1 MATERIAIS .....	41
3.1.1 <i>Tagetes erecta</i> .....	41
3.1.2 Substrato Têxtil.....	41
3.2 MÉTODOS .....	42
3.2.1 Obtenção do extrato corante.....	42
3.2.2 Planejamento experimental da extração .....	43
3.2.3 Cinética de extração.....	44
3.2.4 Ensaios de tingimento .....	44
3.2.5 Cinéticas de Adsorção .....	46
3.2.6 Isotermas de Adsorção .....	46
3.2.7 Adição de Mordentes .....	47

<b>3.2.8 Ensaio de solidez de cor à lavagem .....</b>	<b>47</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>49</b>
4.1 OBTENÇÃO DO EXTRATO CORANTE .....	49
4.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DO EXTRATO .....	51
4.3 CINÉTICA DE EXTRAÇÃO.....	55
4.4 ENSAIOS DE TINGIMENTO .....	55
<b>4.4.1 Cinética de tingimento.....</b>	<b>57</b>
<b>4.4.2 Determinação dos parâmetros de isoterma de adsorção .....</b>	<b>59</b>
<b>4.4.3 Adição de Mordentes.....</b>	<b>61</b>
<b>4.4.4 Ensaio de solidez à lavagem .....</b>	<b>67</b>
<b>3 CONCLUSÃO .....</b>	<b>71</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>73</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A indústria têxtil e de confecção tem buscado no uso de corantes naturais a possibilidade de tornar seus processos de produção mais sustentáveis, tendo em vista que a utilização de corantes sintéticos pode causar danos ambientais. Dessa forma, surge uma gama de pesquisas referentes à inovação e ao desenvolvimento tecnológico, reforçando as potencialidades existentes.

Segundo a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT, 2018), o setor têxtil e de confecção brasileiro tem destaque no cenário mundial, sendo o quinto maior produtor têxtil, com 29 mil empresas em todo o país, e o quarto na produção de malhas. A cadeia têxtil inclui empresas produtoras de fibras naturais, artificiais e sintéticas, passando pela fiação, beneficiamento, tecelagem e confecção; apresentando um faturamento estimado de US\$ 37 bilhões em 2016. Santa Catarina é o segundo maior polo empregador têxtil e de vestuário do país, situado no Vale do Itajaí.

Os corantes têxteis são compostos orgânicos com a finalidade de coloração; essas substâncias impregnam as fibras do substrato têxtil, reagindo ou não com o material, durante o processo de tingimento. Para as fibras celulósicas, como algodão e viscose, são aplicados corantes reativos, diretos, azoicos, à tina e sulfurosos. A utilização de corantes no Brasil concentra-se, principalmente, nos corantes reativos para fibras celulósicas (ABIQUIM, 2017).

A respeito dos corantes naturais, as substâncias corantes podem ser provenientes de flores, sementes, frutos, cascas, madeiras e raízes de plantas por meio de diversos processos físico-químicos com a finalidade de obter um produto solúvel em meio líquido, no qual o material a ser tingido deve ser mergulhado (DIAS, 2010).

Aliar sustentabilidade, tecnologia e inovação vem sendo um dos principais desafios no atual cenário da indústria têxtil. Tal fato é devido à decorrência da degradação ambiental e, principalmente, pela situação irreversível que agentes poluentes e aditivos químicos trazem ao meio ambiente (MUCHINSKI; SENA, 2015). Os maiores danos ocasionados são caracterizados pela fase de beneficiamento, incluindo processos como alvejamento, tingimento, acabamento e estamparia. Nesta etapa, diversas substâncias tóxicas são aplicadas e seus resíduos descartados em grande quantidade e de difícil eliminação (RODRIGUES, 2013).

Assim, a introdução de corantes naturais nos processos modernos de tingimento pode ser vista como uma etapa de desenvolvimento contínuo das técnicas de tinturaria e acabamento têxtil, visando uma

diminuição no consumo de água, produtos químicos e energia, quando comparado com os corantes sintéticos (BECHTOLD *et al.*, 2003; VIANA, 2012).

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a capacidade tintorial do corante natural, extraído de flores de *Tagetes erecta*, em substrato de algodão.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a metodologia de extração do corante natural, por meio de um planejamento experimental;
- Determinar os parâmetros de processo de tingimento para o corante de *Tagetes erecta*;
- Estudar a cinética de tingimento com corante natural;
- Compreender o mecanismo de tingimento por meio das isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich e Nernst;
- Estudar diferentes mordentes para fim de promover a fixação do corante natural;
- Avaliar a fixação do corante natural, empregando ensaios de solidez à lavagem.

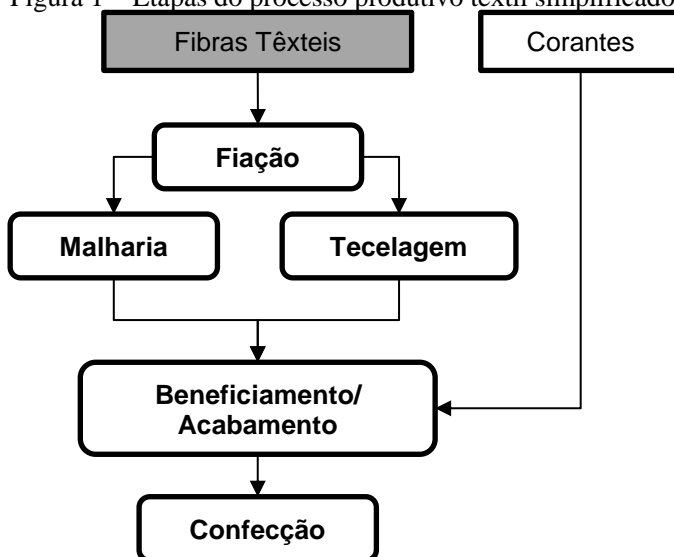
## 2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo, está exposto um referencial teórico sobre os principais aspectos do processo produtivo têxtil, incluindo o substrato têxtil, corantes sintéticos e naturais e a aplicação de mordentes. São apresentadas também algumas fontes de corantes naturais, incluindo a caracterização das flores de *Tagetes erecta*, além dos fatores que afetam sua estabilidade.

### 2.1 PROCESSO PRODUTIVO TÊXTIL

O processo produtivo da indústria têxtil pode ser simplificado em operações independentes como: obtenção de fibras têxteis, fiação, tecelagem, beneficiamento/acabamento e confecção, como descrito na Figura 1 (BABU *et al.*, 2007; CENTENARO, 2017).

Figura 1 – Etapas do processo produtivo têxtil simplificado.



Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

A fiação é a etapa de obtenção do fio a partir das fibras têxteis. Nesse processo, as fibras são abertas e limpas, orientadas em uma mesma direção, paralelizadas e então torcidas de maneira que se prendam umas às outras através do atrito, oferecendo características como durabilidade e flexibilidade (BASTIAN; ROCCO, 2009).

Após o processo de fiação, originam-se dois produtos diferentes entre si por sua estrutura e geometria: o tecido plano e a malha. Enquanto na tecelagem os fios de trama e urdume formam uma estrutura rígida, na malha, um fio conduz a forma das laçadas as quais passam por dentro das laçadas sucessivas de outro fio e assim por diante, resultando em elasticidade natural (ALCÂNTARA; DALTIM, 1996; OLIVEIRA, 2011).

Em seguida, tem-se a etapa de beneficiamento têxtil, divididos em beneficiamento primário, secundário e terciário, os quais visam à melhoria das características físico-químicas de fibras, fios, tecidos planos, malhas e peças confeccionadas. O beneficiamento primário envolve operações de desengomagem, pré-alveijamento, alveijamento e mercerização, seguido pelo beneficiamento secundário, que abrange o tingimento ou a estamparia do substrato têxtil, findado pelo beneficiamento terciário, que envolve diversas operações de acabamento realizadas de acordo com a finalidade do produto final (BASTIAN; ROCCO, 2009; SARAYU; SANDHYA, 2012).

A última etapa do processo produtivo têxtil, compreende a confecção, responsável pelas técnicas de corte, costura e acabamentos diversificados dos produtos têxteis (BASTIAN; ROCCO, 2009).

### **2.1.1 Substrato têxtil**

Os substratos têxteis são produtos fabricados a partir de fibras têxteis, que podem ser diferenciados pela forma de tecelagem. Na formação dos tecidos planos há o entrelaçamento transversal entre os fios de trama e urdume. Na malharia a técnica responsável pela formação do substrato é a laçada de fios que são interligados por novas laçadas. Há ainda os tecidos não-tecidos que englobam uma ramificação mais técnica do uso dos substratos têxteis. Os tecidos de malha distinguem-se dos demais pela sua elasticidade, frisado, resistência ao amarrotamento e propriedades de fácil manutenção. A estabilidade dimensional é uma das mais importantes propriedades físicas deste tipo de tecido, uma vez que é exposto a forças de várias direções tanto no processo de fabricação quanto no seu uso final (ALCÂNTARA; DALTIM, 1996; TOU; POWELL, 2005).

Entre as fibras mais utilizadas na produção de substratos têxteis está o algodão, que é uma fibra natural e destaca-se por suas propriedades químicas e tintoriais. Possui uma estrutura do tipo fibrilar e é conhecido por sua resistência mecânica, dada pelas ligações de hidrogênio na sua



parte cristalina, pelo tamanho e pelo entrelaçamento das cadeias celulósicas (MÜNCHEN *et al.*, 2015; PICCOLI, 2009).

O algodão é composto por aproximadamente 90% de celulose, porém outras substâncias podem estar presentes em menor número, como proteínas, pectina, cinza, cera, podendo influenciar no tingimento. Na sua estrutura há cerca de 70% de cadeias cristalinas e 30% de regiões amorfas, no entanto somente as regiões amorfas absorvem os corantes (SALEM, 2010; PICCOLI, 2009).

O algodão cru possui impurezas não-celulósicas que atribuem um caráter hidrofóbico à fibra, a remoção destas impurezas é feita convencionalmente por um processo denominado purga. Esta etapa prepara o tecido para o branqueamento, sendo assim, quanto mais eficiente for esse processo, menos produtos químicos serão necessários nos estágios subsequentes (MOJSOV, 2012).

### **2.1.2 Tingimento**

O processo de adição de cor aos materiais têxteis é chamado de tingimento e ocorre, geralmente, na etapa de beneficiamento secundário. De acordo com as características das fibras, o corante pode ser uniformemente absorvido ou não, nesse último caso provoca alterações na intensidade da cor em diferentes zonas do material. Esse processo pode ser dividido em três etapas fundamentais: migração do corante no banho de tingimento para a superfície da fibra, adsorção do corante na superfície da fibra e migração do corante da superfície da fibra para o seu interior (ALCÂNTARA; DALVIN, 1996; CENTENARO, 2017; GOMES, 2007).

A substantividade ou afinidade de um corante é a capacidade de se deslocar do banho de tingimento para a fibra, a qual vai diminuindo à medida que o corante vai se fixando na fibra. A afinidade chega à nulidade quando a concentração de corante na solução é igual a concentração de corante na fibra, atingindo o equilíbrio. Do mesmo modo, a reatividade é a capacidade de reagir com a fibra, avaliada pela velocidade da reação em função da concentração de álcali e da temperatura. Quanto maior a concentração alcalina ou a temperatura que o corante necessita para reagir, menor a sua reatividade (GOMES, 2007).

No método de tingimento por esgotamento, todo o material a ser tingido encontra-se disponível no banho, no qual a solução de corante é continuamente redistribuída por meio do movimento de material. Para garantir a uniformidade de cor, visto que os materiais apresentam zonas não homogêneas, deve-se controlar a substantividade do corante, a fim de

que na fase inicial esta seja baixa e aumente à medida que ocorre o tingimento (ALCÂNTARA; DALTIM, 1996; GOMES, 2007).

A fixação do corante na fibra têxtil está associada à interação fibra/corante, determinando o grau de esgotamento no final do processo. É extremamente importante que em todos os processos de tingimento o grau de esgotamento seja tal que a solidez final do artigo esteja dentro de normas internacionalmente aceitas e reconhecidas.

Qualquer que seja o sistema corante/fibra atinge-se por esgotamento um estado estacionário de equilíbrio no qual resta sempre uma dada quantidade de corante no banho. Diz-se então que o banho está esgotado. O estado de equilíbrio é afetado pela temperatura, bem como pela presença de certas substâncias, como sais com comportamento de eletrólito (LANGE, 2005). No processo de esgotamento o tecido fica longo tempo em contato com o banho de tingimento e a relação de banho é alta - até 1:30, ou seja, 30 litros de água por quilo de tecido. Segundo Beltrame (2000), a solução de corante entra em contato com o tecido, que tem sua tensão superficial reduzida e dependendo da afinidade com a fibra, reage ou se liga a esta de outra forma.

No tingimento por exaustão, o corante, que é total ou parcialmente solúvel no banho de tingimento, é transportado para a superfície da fibra pelo movimento do banho de tingimento ou pelo movimento do substrato sendo tingido. O tingimento é, usualmente, conduzido usando soluções diluídas de corantes, com razões de substrato para banho de 1:8 até 1:30. O efeito da relação de banho sobre a uniformidade obtida em um tingimento é bastante significativo, obtendo-se uma percentagem de esgotamento do corante maior para baixas relações de banho, pois favorece o fator de renovação do banho devido a um maior grau de circulação da solução através do substrato (REVELLO, 2002; CLARK, 2011).

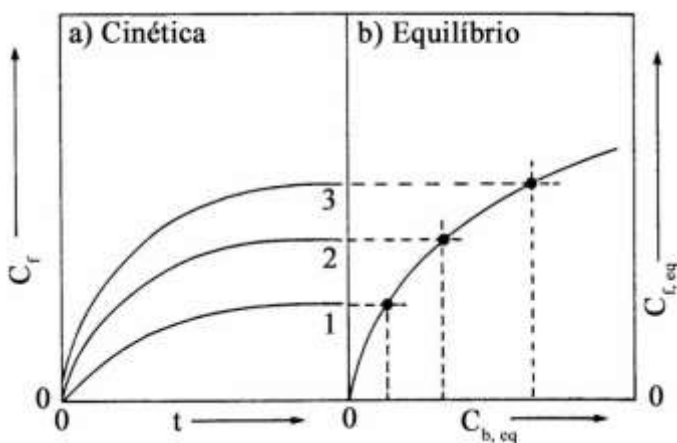
### **2.1.3 Cinética e Termodinâmica de tingimento**

A cinética é a fase em que se determina a velocidade de deslocamento do corante para a superfície da fibra, a sua velocidade de adsorção e de difusão dentro dela e as influências de concentração de corante e eletrólitos, pH, temperatura e relação de banho sobre essas velocidades. Nesta etapa ocorre a transferência do corante do banho para a fibra, adsorção do corante na superfície da fibra, difusão do corante para o interior da fibra; enquanto na etapa termodinâmica são estudados os fatores que influenciam a fixação do corante na fibra (SALEM, 2010).

As etapas de um processo de tingimento podem ser descritas como: desagregação das moléculas do corante; difusão de corante no banho em direção à superfície da fibra; absorção do corante na superfície da fibra; difusão do corante dentro da fibra e fixação do corante na fibra (SALEM, 2010).

A relação entre a taxa de tingimento de uma fibra em uma solução de corante com concentração constante e temperatura, além da absorção de equilíbrio de corante é mostrada na Figura 2.

Figura 2 - Taxa de curvas de tingimento (a) e isotermas de equilíbrio (b).



Fonte: Adaptado de Vigo (1994).

A eficiência de adsorção do substrato têxtil é dada por meio das cinéticas de adsorção. Os modelos mais conhecidos para examinar o mecanismo de controle do processo são a cinética de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula (DIAS, 2010).

O modelo de pseudo-primeira ordem assume que a taxa de adsorção do soluto com o tempo é diretamente proporcional à diferença de concentração de saturação e a quantidade de sólido adsorvido com o tempo. A equação desse modelo é expressa pela Equação 1 (LAGERGREN, 1898).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_c - q_t) \quad (1)$$

Sendo  $q_t$  e  $q_e$  são a quantidades adsorvidas ( $\text{g} \cdot \text{g}_{\text{substrato}}^{-1}$ ) no tempo  $t$  e no tempo de equilíbrio, respectivamente,  $t$  é o tempo de adsorção (min),  $K_1$  é a constante da velocidade de adsorção ( $\text{min}^{-1}$ ).

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem, baseado na adsorção de equilíbrio, pode ser expresso pela Equação 2, na qual  $K_2$  é a constante de velocidade de adsorção em ( $\text{g} \cdot \text{g}_{\text{substrato}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) (HO; MCKAY, 1999).

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

A difusão intrapartícula é a segunda etapa da transferência de massa, associada com a adsorção do soluto pelo adsorvente e esse modelo é representado pela Equação 3, no qual, a constante da velocidade para difusão dentro da partícula ( $K_{in}$ ) é dada em ( $\text{g} \cdot \text{g}_{\text{substrato}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ ) (WEBER; MORRIS, 1963).

$$qt = K_{in} t^{1/2} \quad (3)$$

Após a fase cinética, o corante entra em equilíbrio entre fibra e banho, o que constitui a fase de equilíbrio termodinâmico. No estado de equilíbrio, a relação de concentração de corante na fibra e concentração de corante no banho é expressa por uma constante de equilíbrio  $K$ . As isotermas de adsorção apresentam modelos como Langmuir, Freundlich e Nernst.

A Isoterma de Langmuir apresenta a hipótese de que o corante é adsorvido pela fibra em zonas amorfas, assim as moléculas vão ocupando os sítios dentro da fibra e a adsorção do corante vai diminuindo com o tempo, devido à saturação da fibra. A concentração de corante na fibra ( $C_f$ ) em equilíbrio com a concentração de corante no banho ( $C_s$ ) é representada pela Equação 4.

$$C_f = \frac{S K_L C_s}{1 + K_L C_s} \quad (4)$$

Sendo  $C_f$  (g de corante/g de fibra),  $C_s$  (g de corante/L de banho),  $S$  é a concentração de saturação e  $K_L$  é a constante de afinidade de Langmuir.

A Isoterma de Freundlich (Equação 5) assume que, como a concentração do corante aumenta, a concentração do corante na superfície

da fibra aumenta proporcionalmente e que a energia de adsorção diminui exponencialmente após todos os sítios ativos estarem ocupados. Na curva isotérmica de Freundlich, o corante e a fibra têm a mesma polaridade e as interações corante/fibra são fracas, dadas por ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals.

$$C_f = K_F C_s^n \quad (5)$$

$K_F$  é a constante de afinidade de Freundlich e  $n$  é um indicador de intensidade de adsorção ou heterogeneidade de superfície.

A Isoterma de Nernst (Equação 6) apresenta uma relação entre a concentração de corante na fibra e a concentração de corante na fase líquida linear, e finaliza exatamente no ponto de saturação da fibra.

$$C_f = K C_s \quad (6)$$

## 2.2 CORANTES

Os corantes são compostos orgânicos capazes de colorir substratos, têxteis e não-têxteis, de forma que a cor seja relativamente resistente à luz e tratamentos úmidos. Dessa forma, os corantes possuem algumas propriedades como: cor intensa, relacionada à quantidade de energia absorvida; afinidade ou reatividade do corante em absorver ou reagir quimicamente com a fibra; difundibilidade na fibra. Entretanto, ainda é importante ressaltar a solidez, que é a resistência da cor dos produtos têxteis em exposição a diferentes agentes durante a manufatura e o uso subsequente (SALEM, 2010).

A estrutura dos corantes inclui dois componentes principais: o grupo cromóforo, responsável pela cor que absorve luz solar; e o grupo funcional que permite a fixação nas fibras do tecido. A fixação do corante à fibra pode ocorrer via reações químicas, insolubilização do corante ou derivados e, comumente, em diferentes etapas durante a fase de montagem e fixação. Por fim, todo processo de tingimento abrange uma etapa de lavagem em banhos correntes para retirada do excesso de corante original ou corante hidrolisado não fixado à fibra nas etapas precedentes (MORAES; FREIRE; DURÁN, 2000; GUARATINI; ZANONI, 2000).

Os corantes sintéticos são descartados em grande quantidade nos efluentes têxteis, os quais são caracterizados pela baixa biodegradabilidade, provocando, além da poluição visual, alterações em ciclos biológicos, prejudicando, assim, a biota aquática quando despejados em águas receptoras sem tratamento prévio adequado. Em

geral um efluente típico de uma indústria têxtil de algodão é caracterizado por altos volumes de Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), cor e pH (PEIXOTO; MARINHO; RODRIGUES, 2013).

Nesse sentido, a vantagem dos corantes naturais é ecológica, ou seja, são menos prejudiciais ambientalmente na fase de produção ou uso, mantendo o equilíbrio ecológico. Os corantes naturais podem ser derivados tanto de plantas, minerais e até mesmo de alguns insetos, sendo nas plantas a maioria das tintas encontradas em raízes, cascas, flores e folhas (SIVAKUMAR; VIJAEESWARRI; ANNA, 2011).

### **2.2.1 Corantes Sintéticos**

A classificação dos corantes sintéticos pode ser exibida tanto pelo nome, composição química, método de aplicação e origem. De acordo com o método de aplicação e seguindo a ordem cronológica de desenvolvimento tem-se os corantes: básico, ácido, direto, mordente/complexo metálico, azoico, enxofre e cuba (BARNETT, 2007).

Os corantes reativos formam ligações covalentes com grupos hidroxila das fibras da celulose e também com grupos amino das poliamidas. Os principais representantes dessa classe são aqueles que possuem como grupos cromóforos as funções azo e antraquinona e como grupos reativos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila. O tingimento é realizado com aquecimento lento até a fervura e, posteriormente, a migração é feita por um período de 45 a 60 minutos, em temperatura constante. Os corantes que apresentam maior reatividade são denominados corantes a frio, cujas temperaturas de tingimento variam de 30 a 80°C, enquanto os de menor reatividade são chamados de corantes a quente e tingidos por esgotamento em temperaturas acima de 80 °C (GOMES, 2007).

Os corantes diretos são conhecidos como corantes substantivos, pois apresentam grande substantividade em relação à fibra celulósica, solúveis em água. Este corante confere baixa solidez e sua afinidade é aumentada pelo uso de eletrólitos, pela planaridade na configuração da molécula do corante ou a dupla-ligação conjugada que aumenta a adsorção do corante sobre a fibra. A classe é constituída principalmente por corantes contendo mais de um grupo azo ou pré-transformados em complexos metálicos (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Os corantes à cuba são os mais antigos, insolúveis em água, necessitando de uma redução em meio alcalino para se converterem em substâncias chamadas leuco-derivados antes de serem aplicados sobre as

fibras. São divididos em três grupos, conforme sua constituição química: os indigóides, antraquinóides e os derivados de carbazol (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Os corantes sulfurosos se caracterizam por compostos macromoleculares com ligações de polissulfetos (-Sn<sup>-</sup>), altamente insolúveis em água. São utilizados principalmente na tintura de fibras celulósicas, apresentam custo interessante e boa solidez às lavagens com água, inclusive sobre tintura. No entanto, a solidez à luz é média e usualmente geram resíduos altamente tóxicos. Devido ao preço econômico e o alto rendimento, o corante mais consumido desta gama é o genericamente chamado preto enxofre (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Os corantes dispersos apresentam baixa solubilidade em água, foram desenvolvidos para tingir acetato e principalmente poliéster. Os corantes ácidos são solúveis em água, tingem fibras proteicas (lã e seda) e poliamidas, sendo caracterizados quimicamente pela presença de um ou mais grupamentos sulfônicos (-SO<sub>3</sub>H). Os corantes básicos apresentam carga positiva e são aplicados em fibras acrílicas (SALEM, 2010; VASQUES, 2008).

Portanto, segundo Phugare e colaboradores (2011), os principais problemas ambientais relacionados com as indústrias têxteis e de tingimento devem-se à utilização de corantes reativos, principalmente os azo-corantes, os quais são bastante resistentes à degradação natural e de comprovado caráter carcinogênico e mutagênico.

Os corantes absorvem seletivamente radiações de comprimento de onda correspondente à região visível (400 a 700 nm), esta absorção está relacionada a um estado de insaturação da molécula. Um objeto visto em luz branca aparecerá colorido se houver absorção seletiva de alguns comprimentos de onda e reflexão ou transmissão de outros. O Quadro 1 lista as cores que um observador vê quando o corante absorve uma única faixa de comprimentos de onda da luz branca (BROADBENT, 2001).

Quadro 1 - Cores de bandas espectrais típicas e cores percebidas após sua absorção por um material visto em luz branca.

Comprimento de onda (nm)	Cor da luz absorvida	Cor percebida da luz refletida
400-440	Violeta	Amarelo-esverdeado
440-480	Azul	Amarelo
480-510	Azul-verde	Laranja
510-540	Verde	Vermelho
540-570	Verde-amarelado	Magenta
570-580	Amarelo	Azul
580-610	Laranja	Azul- esverdeado
610-700	Vermelho	Azul-verde

Fonte: Broadbent (2001).

### 2.2.2 Corantes Naturais

Os rigorosos padrões ecológicos têm aumentado o interesse no uso de corantes naturais na coloração têxtil. Os corantes naturais apresentam particularidades que os colocam em vantagem aos corantes sintéticos, como biodegradabilidade, não-toxicidade, não-alergenicidade e algumas propriedades antibacterianas, além de serem renováveis por serem derivados de plantas, enquanto os corantes sintéticos são derivados do petróleo, que é uma fonte não-renovável de energia (ARORA; AGARWAL; GUPTA, 2017).

Os corantes naturais podem ser classificados de acordo com a sua tonalidade, segundo o Colour Index. A cor vermelha é originada, geralmente, das cascas ou raízes de plantas, como o pau-Brasil ou do inseto, cochonilha. A cor azul é representada por apenas quatro corantes naturais, incluindo, especialmente o índigo natural. Por conseguinte, amarelo é a cor mais comum e abundante da classe de corantes naturais, com 28 cores listadas (BECHTOLD; MUSSAK, 2009).

No tocante à composição química, os corantes naturais abrangem uma ampla gama de classes químicas, como antraquinonas, índigos, naftoquinonas, carotenoides, flavonas, antocianidinas. Os carotenoides compreendem o grupo derivado do pigmento laranja das cenouras, sua cor característica é devida à ligação dupla conjugada (BECHTOLD; MUSSAK, 2009).

Os pigmentos naturais de plantas são encontrados em muitas formas, algumas de alta complexidade. Considerando uma base estrutural comum e sua base biossintética, Davies (2004) agrupou os principais



pigmentos encontrados nas plantas em quatro grupos: betalaínas, carotenoides, clorofila e flavonoides. O Quadro 2 apresenta algumas fontes desses pigmentos.

Quadro 2 - Principais pigmentos em plantas e suas ocorrências.

<b>Pigmento</b>	<b>Derivados</b>	<b>Ocorrência</b>
Betalaínas	Betacianinas Betaxantinas	Beterraba vermelha ( <i>Beta vulgaris L.</i> ), pitaya vermelha ( <i>Hylocereus polyrhizus</i> ) e alguns fungos.
Carotenoides	Carotenos Xantofilas	Frutas, vegetais (cenoura) e flores ( <i>Tagetes erecta</i> e <i>Calendula officinalis</i> ), bactérias fotossintéticas, algas e fungos.
Clorofilas	Clorofilas	Todas as plantas fotossintéticas.
Flavonoides	Antocianinas Auronas Chalconas Flavonois Proantocianidinas	Flores ( <i>Hibiscus sabdariffa L.</i> ), frutas de coloração vermelha a azul (uva e amora), plantas (milho, trigo, feijão, pinheiros e samambaias).

Fonte: adaptado de Davies (2004).

A flor de *Hibiscus mutabilis* pertencente à família *Malvaceae* é uma das fontes de corante natural. Shanker e Vankar (2007) maceraram as flores e dissolveram em água destilada, deixando-as ferver em banho-maria para extração rápida por 3 h, sendo todas as cores extraídas das flores nesse tempo. O extrato aquoso produz tons com boas propriedades de resistência no tingimento de algodão, seda e lã, é termostável, sendo assim adequado na tintura convencional onde a temperatura do banho varia de 60 a 90 °C. Enquanto Haddar e colaboradores (2014), estudaram a aplicação do extrato aquoso de flores de hibisco em algodão cationizado, levando a boas propriedades de solidez sem a aplicação de mordente. Os melhores parâmetros de tingimento foram pH do banho de 5,6, tempo de tingimento de 107 min e temperatura de 89°C.

Arora e colaboradores (2017), empregaram diferentes extratos de plantas, como açafrão, sândalo, cúrcuma, índigo, eucalipto e hibisco, para criar um arco-íris de corantes naturais, variando o tipo de mordente e a

técnica de tingimento. Percebeu-se nesse estudo que a intensidade da cor do corante extraído do mesmo material vegetal varia com o pH do meio, mordentes e técnicas de tingimento. As melhores cores foram obtidas no tecido de seda seguido pela lã e, finalmente, algodão.

Jothi (2008) realizou um estudo no qual os pigmentos coloridos foram isolados a partir de *Tagetes erecta* e estudados de modo a compreender os processos que ocorrem durante o seu uso na coloração de têxteis. O tingimento de algodão e seda com flor de tagete foi realizado em quatro estágios: pré-tratamento, extração dos corantes, mordentes e tingimento, comprovando-se a utilização deste extrato como um corante natural.

### 2.2.3 Extração de Corantes Naturais

Os principais métodos de extração do corante natural são fundamentados em água, solventes orgânicos, fluido supercrítico e técnicas ultrassônicas. Para otimizar o método de extração aquosa, a matéria-prima é seca e cortada, geralmente, transformada em pó e o corante é extraído com água fervente por tempo determinado, seguida de resfriamento para posterior aplicação. As condições do processo são variáveis e o rendimento é influenciado pela temperatura do banho, tempo, pH, concentração do material e razão de diluição. A tintura extraída deve apresentar máxima absorvância a um comprimento de onda idêntico ao controle, a qual pode ser estimada usando espectrofotômetro de absorção UV-Vis (SAMANTA *et al.*, 2011).

Para utilizar sistemas solventes complexos, o material deve ser seco e moído em partículas finas, e então extraído por meio de aparelho Soxhlet, extração com vapor aquecido. Neste caso, são utilizados diferentes solventes como acetona, clorofórmio, éter, hexano, álcool, entre outros; os quais são evaporados até a secura após o término do processo, obtendo assim o extrato de corante (BHUTE, 2015).

O etanol é um solvente amplamente utilizado na indústria devido ao seu baixo custo, disponibilidade, segurança e biodegradabilidade, sendo considerado um solvente ecológico, que é obtido a partir de fontes naturais, como a madeira, frutas e óleos vegetais (CHEMAT; VIAN; CRAVOTTO, 2012).

Os métodos de extração de carotenoides vêm sendo continuamente melhorados, entretanto a recuperação de matrizes alimentares complexas permanece baixa, uma vez que a transferência de massa dos carotenoides durante a extração é dificultada. Outro fator que interfere é a presença de conjuntos de carotenoides com diferentes

polaridades além da propriedade oxidativa que limita a exposição ao excesso de calor, luz, ácidos e longos tempos de extração. Em contrapartida, surge a extração assistida por ultrassom, na qual ondas de ultrassom são aplicadas para a desintegração das células, o que facilita a liberação de carotenoides intracelulares (SAINI; KEUM, 2018).

Deve-se avaliar alguns critérios na escolha do melhor solvente para extração, como: custo, toxicidade e solubilidade dos carotenoides no solvente. Geralmente, os carotenoides esterificados são extraídos com solventes apolares (hexano), enquanto as xantofilas são extraídas com solventes polares (etanol e acetona) (BECHTOLD; MUSSAK, 2009).

Guzman, Yousef e Brown (2012) desenvolveram um método para extrair e quantificar carotenoides, clorofilas e tocoferóis em brócolis e couve-flor. Assim, a amostra liofilizada e triturada foi extraída por três ciclos de 20 minutos em etanol seguidos de centrifugação. O teor de carotenoides totais variou entre  $36,5 \pm 0,4 \mu\text{g/g}$  para couve-flor roxa e  $367,6 \pm 15,7 \mu\text{g/g}$  para brócolis.

Derrien e colaboradores (2017) realizaram experimentos para identificar os parâmetros ótimos para a extração com etanol/água da luteína e da clorofila, de uma amostra liofilizada de espinafre (0,5 g), incluindo proporção de solvente para matéria-prima (1/33 a 1/100 v/m), concentração de etanol (0 a 95%, v/v), tempo (1-7 h) e temperatura (20 a 60 °C). Os sobrenadantes das extrações, realizadas em triplicata, sob agitação constante, foram evaporados sob nitrogênio e os resíduos foram armazenados a -80 °C até a análise. Neste caso, os parâmetros ótimos de extração foram concentração de etanol 93%, tempo de 4,3 h a 43°C e razão de solvente para matéria-prima de 1/66 (v/m).

Surendranath e colaboradores (2016) utilizaram 15 solventes diferentes para avaliar a eficiência de extração e a estabilidade relativa da luteína das pétalas em pó de *T. erecta*, entre os quais hexano, acetona, xileno, tetraidrofurano e clorofórmio foram adequados para a extração.

Farooq e colaboradores (2013) estudaram a otimização de parâmetros de extração e tingimento de algodão com tagete, sendo as condições de extração otimizadas: razão M: L 1:20, tempo de extração de 90 min e temperatura 100 °C, usando o aparelho soxhlet e água como solvente.

### 2.3 FLOR DE TAGETE (*Tagetes erecta* L.)

No Brasil, a espécie *Tagetes erecta* L. é conhecida popularmente por “cravo de defunto”, pertence à família *Asteraceae* e é uma das

espécies anuais mais cultivadas como ornamentais, além de apresentar-se como planta medicinal (MENDES, 2006).

As pétalas das flores de *Tagetes erecta*, apresentada na Figura 3, são uma fonte significativa de xantofilas e apresentam alta concentração desse pigmento em comparação com outros materiais vegetais. Dessa forma, apenas as pétalas são usadas para o isolamento da oleoresina. O principal componente de coloração da flor é a luteína ( $C_{40}H_{56}O_2$ ) (PRATHEESH; BENNY; SUJATHA, 2009).

O estudo da constituição química do óleo essencial de *Tagetes erecta* L. permitiu a identificação de onze constituintes voláteis, sendo a piperitona o majoritário, além de terpenoides como Limoneno, Z-Ocimeno, E-Ocimeno e terpinoleno, entre outros. Ainda, mostrou-se o potencial antibacteriano do óleo essencial de *Tagetes erecta* contra enterobactérias, e atividade contra as larvas do *Aedes aegypti* (MENDES, 2006).

Figura 3 - Flor da espécie *Tagetes erecta* L.



Fonte: Autora (2018).

Os carotenoides, comumente, são responsáveis pelas cores das pétalas no intervalo amarelo a vermelho e a ampla gama de cores de pétalas em variedades de *Tagetes* origina-se, principalmente, da combinação destes pigmentos. Tendo em vista que muitos carotenoides são usados como corantes alimentares em indústrias, a flor de *Tagetes*

*erecta* torna-se promissora para este fim (SAUSSERDE; KAMPUSS, 2014).

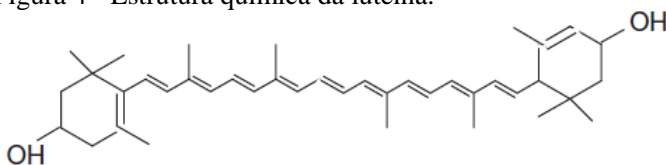
Siriamornpun (2012), identificou a composição de carotenoides em flores de *Tagetes* frescas, como licopeno: 38,1;  $\beta$ -caroteno: 9,8 e luteína: 53,8 mg.100 g<sup>-1</sup> peso seco. Do mesmo modo, as flores secas a 60°C por 4 horas apresentaram composição de licopeno: 51,2;  $\beta$ -caroteno: 15,5 e luteína: 110,4 mg.100 g<sup>-1</sup> peso seco.

### 2.3.1 Luteína

A luteína, carotenoide diidroxilado pertencente a classe das xantofilas de coloração amarela, atua como antioxidante protegendo as células dos danos oxidativos. Além das evidências na redução do risco de desenvolvimento da DMRI (degeneração macular relacionada à idade), destacam-se os efeitos benéficos na proteção contra a aterosclerose, a catarata, o câncer e outras doenças. A luteína é encontrada principalmente em vegetais de folhas verdes escuras como espinafre, couve, agrião e brócolis, mas a fonte mais importante de ésteres de luteína é a espécie *Tagetes*, onde a luteína é quimicamente ligada a vários tipos de ácidos graxos, como ácidos láurico, mirístico e palmítico em forma de éster (BHATTACHARYA; SHAH, 2006).

A Figura 4 apresenta a estrutura química da luteína,  $\beta,\epsilon$ -carotene-3,3'-diol, com a presença de oito ligações duplas conjugadas, o que a torna uma molécula instável. É sensível à luz, ao calor e ao oxigênio (NACHTIGALL *et al.*, 2007).

Figura 4 - Estrutura química da luteína.



Fonte: BECHTOLD; MUSSAK (2009).

A concentração de éster de luteína em flores frescas de *Tagetes* varia de 4 mg kg<sup>-1</sup> em flores amarelo-esverdeadas a 80 mg.100 g<sup>-1</sup> em flores marrons-alaranjadas. A luteína é estável na faixa de pH 3 a 9, em pH extremo e na presença de luz, a luteína sofre isomerização resultando em perda de cor. A estrutura da luteína consiste em ligações conjugadas que, quando reagem com o oxigênio presente no ar, causam a oxidação e levam à perda de cor. Os produtos da oxidação das xantofilas são mono e di-epóxidos, carbonilas, álcoois, etc. e extensos resultados de oxidação no

branqueamento de pigmentos carotenoides. Temperatura, pH, luz, atividade na água são fatores que afetam a estabilidade do pigmento (SOWBHAGYA; SAMPATHU; KRISHNAMURTHY, 2004).

Nachtigall (2007) avaliou o teor de luteína e a caracterização do perfil cromatográfico das flores de *Tagetes patula* L., bem como das flores de *Calendula officinalis* L.. Nas quais as *Tagetes* marrom apresentaram o maior teor de luteína (1230,6 mg.100 g<sup>-1</sup>), enquanto a concentração de calêndula é de 29,80 mg.100 g<sup>-1</sup>, sendo assim confirmada a aplicação dessas flores como fonte de luteína.

O estudo de Adeel e colaboradores (2017) diz respeito à extração de corante de luteína de flores de *Tagetes erecta* L. e ao papel da radiação gama na melhoria da resistência de cor e das características de resistência do corante extraído. Obteve-se uma boa resistência de cor quando o algodão irradiado (30 kGy) foi tingido com extrato de pó de flor de calêndula irradiada a 70 °C durante 85 minutos, mantendo relação de massa para volume de 1:50 usando banho de corante de pH 5,0. Verificou-se que a extração induzida por raios gama de luteína de flores de calêndula teve potencial para ser utilizada como corantes naturais no setor têxtil para produzir tons verdes amarelados. Assim, esta ferramenta pode ser aplicada com sucesso para a exploração de novas plantas que produzem corantes, bem como para ajustar a superfície de outros tecidos naturais.

### 2.3.2 Estabilidade dos corantes naturais

Os corantes naturais, apesar de superiores em relação à proteção ambiental em comparação aos corantes sintéticos, são menos estáveis. A perda da coloração desses compostos é explicada por um processo conhecido como foto-oxidação, que é irreversível e envolve diretamente os pigmentos receptores de luz, os quais, ao absorverem a luz ficam muito tempo excitados e interagem com o O<sub>2</sub> produzindo radicais livres, podendo destruir os pigmentos (TAIZ et al., 2005; DIAS, 2010).

Como corantes, os carotenoides naturais geralmente não são utilizados na forma de pigmentos purificados e sim como materiais secos ou extraídos com solventes, e depois concentrados fornecendo assim um extrato bruto. Quando encontrados nas flores e frutos, os carotenoides apresentam cor amarela, laranja e vermelha (HENRY, 1996).

A principal característica dos carotenoides é possuir um sistema de ligações duplas conjugadas, que corresponde ao cromóforo, e que permite a estes compostos absorverem luz na região do visível. Os carotenoides são inicialmente divididos em dois grandes grupos, os carotenos, formados apenas de C e H, e as xantofilas que são derivados

oxigenados, que podem apresentar hidroxilas, carbonilas, ácidos carboxílicos ou epóxidos nas suas estruturas (SHIOZER; BARATA, 2007).

Os carotenoides podem ser usados como substitutos de corantes sintéticos nos produtos alimentícios, pois esses compostos são mais aceitos pelos consumidores. No entanto, deve-se atentar às desvantagens, como sua natureza hidrofóbica e a instabilidade a altas temperaturas, à luz e com oxigênio e outros componentes químicos (PAZ et al., 2013; LERFALL, 2016; CAMPARDELLI et al., 2012).

Um estudo de Giménez (2015) monitorou a degradação da cor de corantes amarelos naturais que são utilizados em alimentos, incluindo a luteína e  $\beta$ -caroteno, sob tratamento térmico variável (30, 50, 70 e 90 °C) durante 6 h. De acordo com este estudo, a taxa de degradação da cor aumentou com o aumento da temperatura em todos os casos. Portanto, alguns corantes, como carotenoides livres, são instáveis quando submetidos a tratamentos térmicos, ainda que a temperatura esteja abaixo de 100 °C.

## 2.4 MORDENTES

O tingimento com corantes naturais conduz, geralmente, a um problema muito comum como baixa solidez da cor dos têxteis tingidos. Dessa forma, procura-se melhorar a afinidade entre o corante e a fibra através da adição de mordentes. Entretanto, uma pequena variação no mordente utilizado, meio de extração ou técnica de tingimento pode causar uma drástica mudança na cor final da fibra tingida (ARORA; AGARWAL; GUPTA, 2017; SHAHID; SHAHID-UL-ISLAM; MOHAMMAD, 2013).

Os mordentes são elementos que auxiliam na reação química entre corante e fibra, garantem a fixação das cores e permitem a obtenção de várias nuances com um único corante. Inicialmente, o tecido é imerso em uma solução que não confere cor, porém ao ser imerso no banho de tintura, é tingido em pouco tempo, garantindo cores mais resistentes à lavagem (BONET-ARACIL *et al.*, 2016).

Os sais metálicos geralmente são usados como mordentes na maioria dos processos de tingimento, pois os íons metálicos atuam como receptores de elétrons para formar ligações coordenadas com a molécula de corante, tornando-a insolúvel em água. Os mordentes mais utilizados no tingimento natural são: sulfato de alumínio e potássio ( $KAl(SO_4)_2$ ), dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ), cloreto estanhoso ( $SnCl_2$ ), sulfato ferroso ( $FeSO_4$ ) e sulfato de cobre ( $CuSO_4$ ). O desenvolvimento das

técnicas mordentes visa a substituição dos íons de metais pesados por mordentes naturais (MONGKHOLRATTANASIT, 2011; SAMANTA; AGARWAL, 2009; SHAHID-UL-ISLAM; SHAHID; MOHAMMAD, 2013).

Os mordentes naturais podem cumprir com excelência a função de mordentes convencionais e realmente darem ao produto no qual forem aplicados o status de sustentável pela sua condição natural ou orgânica e, portanto, com uma formulação livre de substâncias prejudiciais ao meio ambiente. As fontes biomordentes são plantas com alto teor de tanino. Os taninos vegetais são compostos polifenólicos solúveis em água encontrados em partes de plantas, como casca de madeira, frutas, folhas e raízes. Grupos hidroxílicos fenólicos de taninos permitem que eles formem ligações cruzadas eficazes com diferentes tipos de fibras e corantes e ajudem na fixação da cor. Os mordentes à base de tanino foram encontrados mais eficazes no caso da fibra de algodão, que tem uma afinidade muito baixa para a maioria dos corantes naturais (PAUL; *et al.*, 2010; PRABHU; TELI, 2014).

Mongkhorrattanasit e colaboradores (2013) estudaram o efeito do mordente sulfato ferroso no tingimento de seda com extrato de folhas de eucalipto, quercetina, rutina e tanino. Os resultados de solidez foram razoáveis a bons, considerando-se uma técnica adequada para a indústria de pequena escala. Uddin (2014) aplicou a técnica pré-mordente em tecidos de seda tingidos com extrato de casca de cebola, utilizando diferentes mordentes, como alúmen, sulfato ferroso, estanho, ácido tânico, ácido tartárico e suas combinações. A ordem de rendimento de cor encontrado foi sulfato ferroso > ácido tartárico > estanho > ácido tânico > alúmen. Adeel e colaboradores (2017) avaliaram o tingimento de algodão irradiado com corante de flores de *Tagetes* e diferentes concentrações de pré e pós-mordente utilizando  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e ácido tânico. Os experimentos revelaram que 7% de ácido tânico como pré-mordente e 5% de cobre como pós-mordente foram os melhores tratamentos para melhorar a força colorística.

Por meio do levantamento bibliográfico dos principais trabalhos na área, ressaltou-se o uso de flores como fonte de corantes naturais. Dessa forma, a utilização da flor de *Tagetes erecta* em processos químicos têxteis contribui para a diminuição dos impactos ambientais gerados pelos corantes sintéticos. Os principais resultados obtidos cooperaram com o avanço na ampliação do uso de corantes naturais em substratos têxteis.



### 3 MATERIAL E MÉTODOS

Os procedimentos experimentais deste trabalho foram desenvolvidos no Laboratório de Transferência de Massa – LABMASSA, situado no Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina. A descrição dos procedimentos será exposta nessa seção, bem como os reagentes e equipamentos utilizados.

#### 3.1 MATERIAIS

##### 3.1.1 *Tagetes erecta*

As mudas de flores da espécie *Tagetes erecta* foram adquiridas em comércio local e plantadas em espaço cedido pelo Horto Florestal da UFSC.

##### 3.1.2 Substrato Têxtil

O substrato têxtil utilizado foi uma malha 100% algodão, cuja caracterização realizada anteriormente por Silva (2013) consta na Tabela 1.

Tabela 1 - Caracterização do Substrato Têxtil.

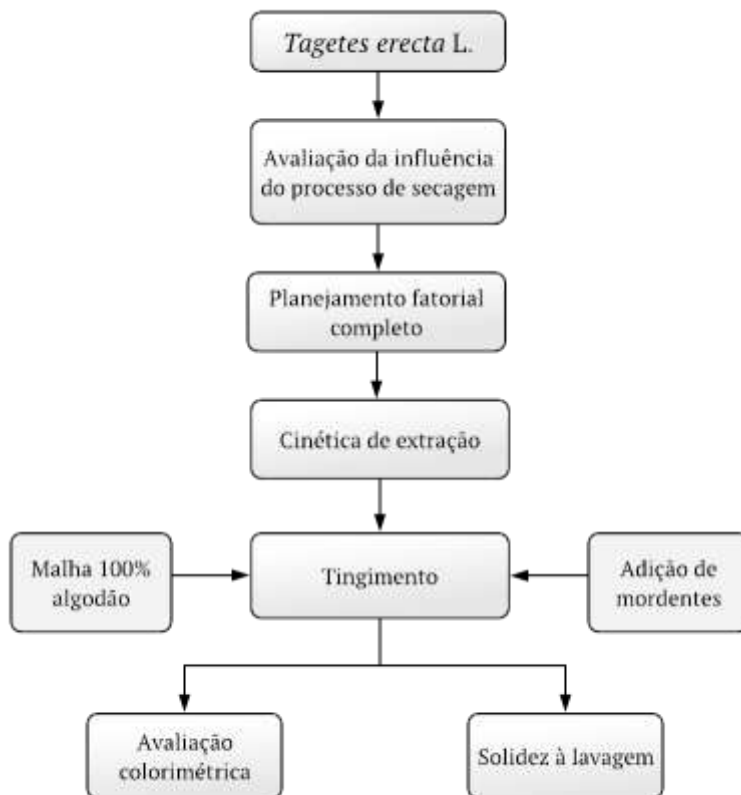
<b>Ensaio</b>	<b>Norma</b>	<b>Resultado</b>
Composição	NORMA 20/05 e 20A/05 DA AATCC	100% Algodão
Gramatura	NBR 10591/08	146,50 g/m <sup>2</sup>
Título	NBR 13216/94	Ne: 29,27 CV%: 4,55
Hidrofilidade	NBR 13000	Maior que 5 min

Fonte: Silva (2013).

As amostras de malha utilizadas nos ensaios deste trabalho são provenientes de um mesmo lote, de modo a garantir a padronização dos corpos de prova quanto ao tipo de fio, gramatura, cor e hidrofilidade.

## 3.2 MÉTODOS

Figura 5 - Diagrama referente às metodologias aplicadas.



Fonte: Autora (2018)

### 3.2.1 Obtenção do extrato corante

Inicialmente, avaliou-se a preparação das flores para extração, flores frescas, secas ou secas e moídas. Esse ensaio foi realizado baseado em Surendranath (2016), no qual adicionou-se 0,5 g de cada amostra a 15 mL de álcool etílico (95% P.A. – NEON). A solução foi inicialmente agitada por 20 minutos e em seguida deixada em repouso por 1 hora a temperatura de 25°C.

Após a extração, as amostras foram centrifugadas e filtradas para remoção das partículas menores. As absorbâncias foram lidas em espectrômetro UV-Vis (FEMTO) para fins de comparação e a concentração de luteína extraída em cada amostra foi determinada pela Equação 7.

$$\text{Concentração de luteína } [\mu\text{g eq luteína/g}] = \frac{A.V.D}{\varepsilon.m} \quad (7)$$

Onde A é a absorbância medida em cada comprimento de onda, V é o volume inicial (mL), D é o fator de diluição,  $\varepsilon$  é a absorvidade e m é a massa inicial de amostra (g). De acordo com Rodriguez (2001), a absorvidade da luteína em etanol no comprimento de onda de 445 nm é igual a 2550 cm<sup>-1</sup>.

Amostras de flores foram colhidas e realizou-se a secagem em secador com circulação de ar (MA-035, Marconi), a 60°C por 3 horas, mesmo método adotado por Nachtigall (2007). Em seguida, as flores foram moídas manualmente até atingir granulometria de 1mm e armazenadas em congelador convencional, em temperatura média -6°C.

### 3.2.2 Planejamento experimental da extração

As condições de extração do processo foram determinadas por meio de um planejamento fatorial completo com ponto central (2<sup>n</sup>), para obtenção do possível agente corante natural. As variáveis do ensaio foram: agitação, proporção amostra/solvente e temperatura de extração, as quais foram definidas para fins de avaliação da influência no processo de extração do corante das amostras, conforme descrito na Tabela 2. Também foram extraídas três amostras nas condições medianas das variáveis, denominadas de ponto central. Para os ensaios, os parâmetros de tempo e solvente foram fixados em 4 horas e etanol, respectivamente.

A análise estatística dos dados foi realizada utilizando o software STATISTICA® 7.0. Os efeitos estimados foram avaliados considerando um nível de significância ( $\alpha$ ) de 5%. Obteve-se, também, o perfil de desejabilidade que permite determinar o ponto ótimo dos fatores avaliados para cada variável resposta (CALADO; MONTGOMERY, 2003), neste caso visando maximizar a extração de corante das amostras.

Tabela 2 - Fatores e níveis para realização do planejamento.

Fatores	Níveis	
A: Agitação	+	90 rpm
	-	0 rpm
B: Amostra/ solvente	+	1:50 (g/mL)
	-	1:20 (g/mL)
C Temperatura	+	60°C
	-	25°C

Fonte: Autora (2018)

### 3.2.3 Cinética de extração

De acordo com os fatores otimizados, realizou-se uma cinética de extração para avaliar o tempo máximo de extração necessário para atingir a concentração máxima de luteína. Os ensaios foram realizados em triplicata, durante 24 horas.

### 3.2.4 Ensaios de tingimento

Primeiramente, foi realizado um pré-alvejamento do algodão para remoção de óleos e gorduras pela adição de 2 g.L<sup>-1</sup> de emulgador COLORSWET DTU-M (Color química do Brasil), 1,5 g.L<sup>-1</sup> de hidróxido de sódio perolado P.A. (Cromato Produtos Químicos) e 3g.L<sup>-1</sup> de peróxido de hidrogênio 130V (Lafan). A relação de banho foi mantida em 1:20, temperatura de 95°C por 45 minutos e resfriada até 60°C. Em seguida, lavou-se abundantemente em água corrente e secou-se em estufa a 40°C.

O banho de tingimento foi composto, inicialmente, pelo extrato corante concentrado e água. A relação de banho usada foi de 1:20, isto é, 1 g de tecido para 20 mL de solução de tingimento com base no método utilizado por Bechtold (2003). Optou-se pelo tingimento por esgotamento, no qual o corante é dissolvido no banho ou solução de tingimento e absorvido pelas fibras, fixando-se nestas. Para tanto, utilizou-se o equipamento de canecos Mathis ALT-B 9306 com microprocessador Datex Pico II, com aquecimento de resistências infravermelhas, semelhante ao da Figura 6.

Os ensaios de tingimento foram seguidos como propõe Bechtold (2003), com aquecimento até 95°C, razão de aquecimento de 3°C.min<sup>-1</sup>, patamar de 50 minutos nessa temperatura e posterior resfriamento até 60°C, como pode ser observado na Figura 7. Após o tingimento, os

tecidos foram lavados em água corrente durante 1 minuto, e secos em estufa à 40°C.

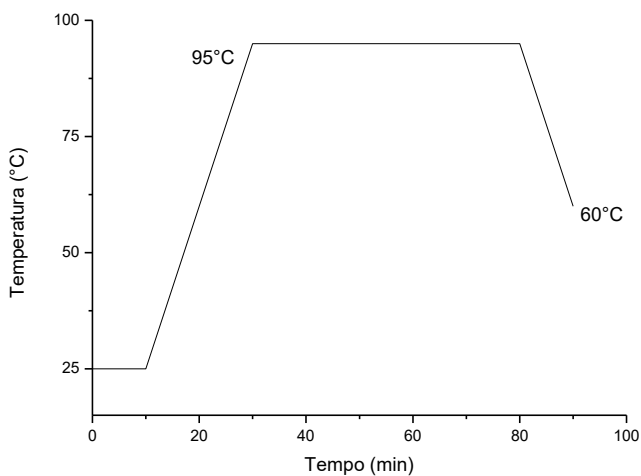
A concentração de corante foi medida com base na curva de calibração do extrato corante, realizada de 0 a 0,02 g.mL<sup>-1</sup>.

Figura 6 - Equipamento de laboratório para tingimento de amostras têxteis.



Fonte: MATHIS (2018).

Figura 7 - Curva de montagem do tingimento em banho único.



Fonte: adaptado de Bechtold *et al.* (2003).

A absorvância da solução de banho foi examinada antes e após cada processo de tingimento, no comprimento de onda de máxima absorção do corante, usando espectrofotômetro UV-Vis (FEMTO). A porcentagem de exaustão (%E) pode ser calculada usando a Equação 8.

$$\%E = \frac{A_0 - A_1}{A_0} * 100 \quad (8)$$

No qual,  $A_0$  e  $A_1$  são a absorvância do banho corante antes e depois do tingimento, respectivamente.

### 3.2.5 Cinéticas de Adsorção

Para a realização da cinética, adicionou-se uma concentração inicial de corante igual a  $6,5 \text{ g.L}^{-1}$ , numa relação de banho 1:20, com 2 g de substrato têxtil e 40 mL de solução de tingimento, a  $95^\circ\text{C}$ . O tempo foi avaliado em 0, 5, 10, 20, 40, 60 e 80 minutos, para cada tempo utilizou-se um caneco de “sacrifício”.

A concentração de corante adsorvida (qt) foi calculada por meio da Equação 9, sendo  $C_0$  e  $C_t$  ( $\text{g.g}_{\text{subs}}^{-1}$ ) são as concentrações inicial e no tempo t, V é o volume de banho (mL) e W é a massa do substrato têxtil (g).

$$qt = \frac{(C_0 - C_t) * V}{W} \quad (9)$$

Os modelos citados anteriormente foram linearizados e assim os devidos parâmetros foram calculados ( $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_{in}$ ).

### 3.2.6 Isotermas de Adsorção

Os tingimentos foram executados em diferentes concentrações (3,5; 4,0; 4,5; 7,5; 9,0; 10 e  $10,5 \text{ g.L}^{-1}$ ), com relação de banho 1:20, temperatura de  $95^\circ\text{C}$  durante 50 minutos.

Admitiu-se que após o tempo do processo de tingimento, a concentração do corante adsorvido no tecido e a concentração do corante presente no banho estão em equilíbrio. Assim, foi coletado cada banho de tingimento correspondente a uma concentração diferente de corante e foi quantificada a concentração de corante residual no banho através de leitura em espectrofotômetro UV-Vis (FEMTO).

Os dados obtidos foram plotados em gráficos e ajustados conforme as isothermas de equilíbrio de Langmuir, Freundlich e Nernst, de acordo com as Equações 4, 5, e 6, respectivamente.

### 3.2.7 Adição de Mordentes

Para a avaliação dos mordentes, foram selecionados três tipos de mordentes: Ácido Tânico (NEON), Sulfato de Ferro II Heptahidratado (NEON) e Sulfato de Alumínio e Potássio Dodecahidratado (NEON) – reagentes analíticos P.A. Dois métodos foram testados, pré-mordente, no qual é realizado um pré-tratamento do substrato têxtil com esses mordentes, a 95°C e 50 minutos, e mordente simultâneo, onde os mordentes são adicionados junto ao extrato corante.

Os tecidos foram submetidos às leituras de colorimetria por meio da técnica CIELAB em espectrofotômetro de remissão com lâmpada padrão modelo CM-3600d, marca Minolta. As condições de operação do equipamento foram: varredura de 400 a 700 nm, iluminante CIE D65 e ângulo observador de 10°.

A intensidade de cor (K/S) é uma função da profundidade de cor e é calculada pela equação de Kubelka-Munk, representada pela Equação 10.

$$K/S = (1-R) \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (10)$$

Onde R é a refletância, K é o coeficiente de sorção e S é o coeficiente de dispersão.

O método CIELAB considera um espaço tridimensional com as coordenadas L\*, a\* e b\*. A coordenada L\* se refere à luminosidade, assumindo valores de 0 (preto) a 100 (branco), enquanto as coordenadas a\* e b\* estão relacionadas às cores onde a\* negativo aponta uma tendência para o verde e a\* positivo para o vermelho, b\* negativo apresenta uma tendência para o azul e o b\* positivo para o amarelo. A diferença de cor ( $\Delta E^*_{ab}$ ) corresponde à distância entre uma amostra e a referência (padrão) neste espaço tridimensional.

Essas propriedades são dependentes da natureza química dos mordentes e fibras, além da capacidade de formação do complexo de íons metálicos com o corante e a fibra (TANG et al, 2010).

### 3.2.8 Ensaios de solidez de cor à lavagem

Os ensaios de solidez à lavagem foram realizados no LABENE (UFSC Blumenau), com a máquina de tingimento HT-IR Dyer - TC 2200 (TEXCONTROL).

O procedimento foi realizado com adaptação da norma NBR ISO 105-C06, porém foi utilizado detergente em pó comercial, pois em

resultados obtidos por Salvi (2018), a lavagem dos substratos com o detergente padrão não mostrou diferenças significativas quando comparado com os detergentes comerciais. A concentração de detergente foi preparada com  $4\text{g.L}^{-1}$ , foram adicionados 150 mL dessa solução em cada caneco e 10 esferas de aço inoxidável. As condições de operação foram:  $40^{\circ}\text{C}$ , 45 minutos e rotação de  $40\text{ min}^{-1}$ .

Após o procedimento, as amostras de tecido seco foram novamente submetidas a leituras de colorimetria por meio da técnica CIELAB e a alteração de cor ( $\Delta E$ ) comparada com a amostra não lavada.



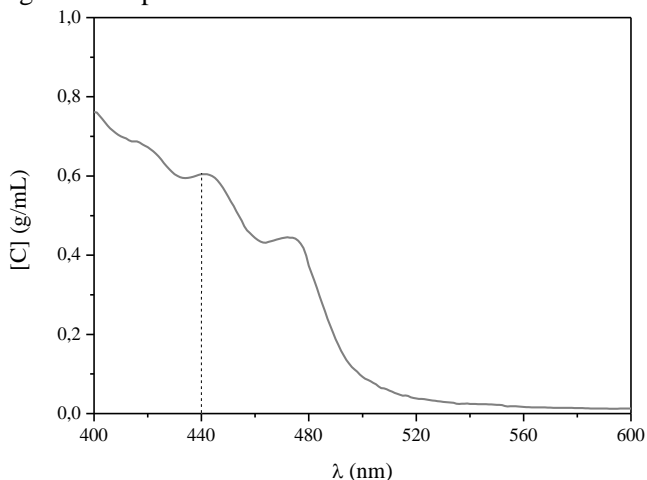
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os principais resultados obtidos nos ensaios de acordo com os objetivos propostos. Inicialmente, são expostos os resultados referentes à extração dos ésteres de luteína, seguida da sua aplicação em malha de algodão.

### 4.1 OBTENÇÃO DO EXTRATO CORANTE

Visando comprovar a presença de luteína nas flores de *Tagetes erecta*, foi realizada a análise espectrofotométrica UV-Vis da luteína comercial, a qual está representada na Figura 8.

Figura 8 - Espectro visível da luteína comercial.

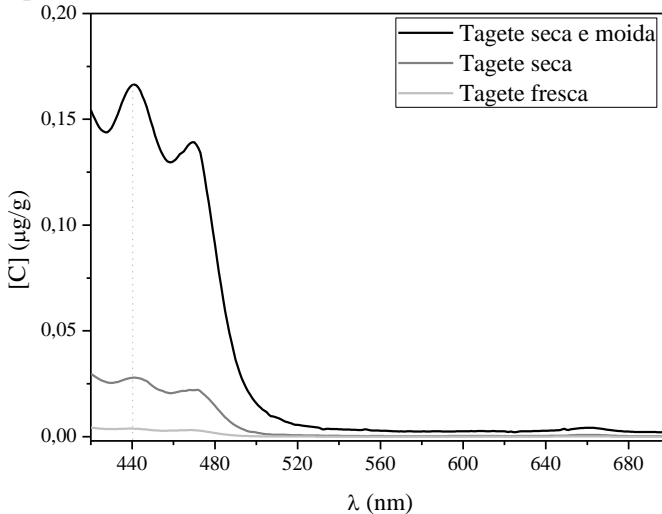


Fonte: Autora (2018).

Conforme a Figura 8, observou-se o comprimento de onda característico da luteína em 440 nm. Dessa forma, a absorbância das amostras foi medida nesse comprimento de onda e a concentração de luteína calculada pela Equação 7.

Inicialmente, foi avaliada a influência da preparação do material vegetal a ser extraído, levando em conta o teor de luteína extraído. Na Figura 9, estão expostos os espectros UV-Vis das amostras estudadas.

Figura 9 - Espectros visíveis do extrato de tagetes em diferentes preparações.



Fonte: Autora (2018).

A amostra de tagete seca e moída apresentou maior concentração de luteína no comprimento de onda de 440 nm, quando comparada à amostra seca e à amostra fresca. Num processo extrativo o grau de divisão do material vegetal irá influenciar diretamente na eficiência do método. A diminuição do tamanho das partículas é uma das etapas imprescindíveis no processo extrativo, pois partículas com diâmetros menores aumentam a área de contato entre o material vegetal e o líquido extrator, assim, podendo aumentar a eficiência da extração. Entretanto, partículas muito pequenas tendem a formar uma camada compacta de pó, dificultando a penetração do solvente (VASCONCELOS *et al.*, 2005).

Tanto amostras frescas quanto secas são usadas em estudos de extração, contudo, na maioria dos casos, a amostra seca é desejada considerando que as amostras frescas são frágeis e tendem a deteriorar-se mais rapidamente. Siriamornpun e coautores (2012) avaliaram o teor de carotenoides da flor de *Tagetes erecta* por diferentes métodos de secagem. A secagem com ar quente é a técnica comercial mais comumente usada e quando comparada com a flor fresca praticamente duplicou a concentração de luteína, passando de 54 para 110 mg.100g<sup>-1</sup> peso seco.

A Figura 10 demonstra, visualmente, a maior concentração de extrato com as flores secas e moídas.

Figura 10 - Extrato etanoico das flores frescas, secas e secas/moídas, respectivamente.



Fonte: Autora (2018).

#### 4.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DO EXTRATO

Nesta seção são apresentados os dados do planejamento fatorial completo  $2^3$ , com a finalidade de definir condições que maximizem a concentração de luteína na solução extraída. A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de extração com etanol.

Tabela 3 - Ensaios de extração.

Ensaio	Agitação (rpm)	Amostra/Solvente (g.mL <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)	Concentração de luteína (µg.g <sup>-1</sup> )
1	0	0,02	25	0,1343
2	90	0,02	25	0,1412
3	0	0,05	25	0,0973
4	90	0,05	25	0,0835
5	0	0,02	60	0,5382
6	90	0,02	60	0,4353
7	0	0,05	60	0,4290
8	90	0,05	60	0,4156
9 (C)	45	0,035	42,5	0,2493
10 (C)	45	0,035	42,5	0,3216
11 (C)	45	0,035	42,5	0,3423

Fonte: Autora (2018).

Na Tabela 3 verifica-se que a menor concentração de luteína foi de  $0,0835 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de amostra obtida no ensaio 4 (com agitação, proporção amostra/solvente de  $0,05 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$  e temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$ ). A maior concentração de luteína extraída foi de  $0,5382 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de amostra nas condições: sem agitação, proporção amostra/solvente de  $0,02 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$  e temperatura de  $60^{\circ}\text{C}$  obtida no ensaio 5.

Na análise estatística, foram calculados os efeitos das variáveis independentes sobre as respostas estudadas, assim como o erro, o coeficiente t de Student e o nível p. Os valores dos efeitos estimados indicam quanto cada fator influencia na resposta estudada, quanto maior esse valor, maior é a sua influência. O valor de t indica o quão grande é a variável em relação ao seu desvio, ainda, o valor p está relacionado ao nível de significância da variável independente sobre a resposta em estudo. Normalmente, é escolhido como intervalo de confiança o valor de 95% (TONON, 2009).

Na Tabela 4, apresentam-se os valores obtidos para os efeitos referentes aos fatores Agitação (rpm), proporção Amostra/Solvente (g/mL) e Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ), utilizando a flor de *Tagetes erecta* e seus respectivos índices estatísticos.

Tabela 4 - Efeitos estimados e índices estatísticos para a extração da luteína.

Fatores	Efeitos estimados	Erro padrão	t	p
Média/Interações	0,289782	0,012759	22,71196	0,000022
1 Agitação	-0,030804	0,029922	-1,02946	0,361439
2 Proporção	-0,055902	0,029922	-1,86823	0,135108
3 Temperatura	0,340471	0,029922	11,37843	0,000340
1 e 2	0,017235	0,029922	0,57600	0,595473
1 e 3	-0,027373	0,029922	-0,91478	0,412062
2 e 3	-0,008549	0,029922	-0,28571	0,789288

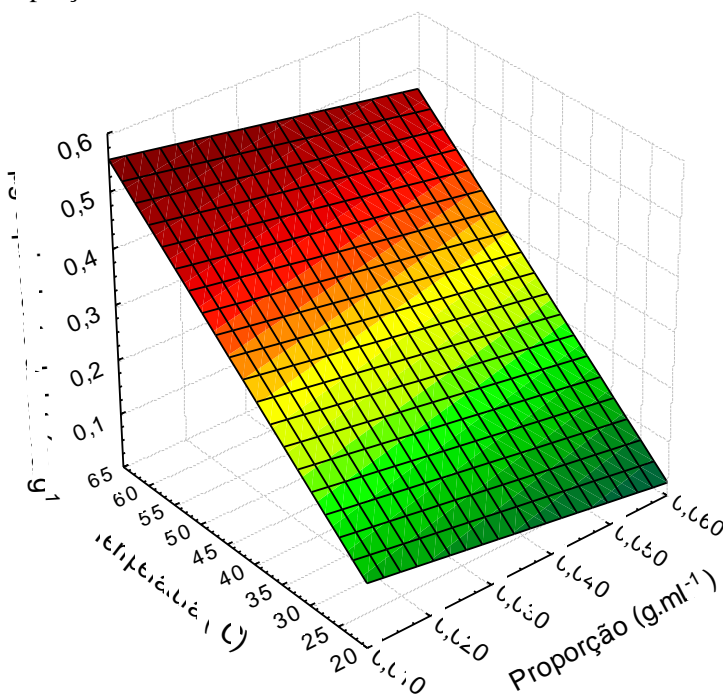
Fonte: Autora (2018).

Através da análise dos efeitos, foi constatado que somente a variável temperatura teve influência significativa na extração da luteína, para um intervalo de confiança de 95%, sendo que o sinal positivo do efeito denota que a elevação da temperatura melhora o processo de extração. Tal fato pode estar associado ao grau de saturação do solvente. Lembrando que quanto maior o valor de t, maior é a probabilidade de a variável ser estatisticamente significativa. Neste caso, somente a variável temperatura apresentou valor de p inferior a 0,05; assim é considerada

estatisticamente significativa, enquanto as outras não são significativas. Observou-se ainda, que o efeito de interação entre os fatores não exerceu influência significativa.

A Figura 11 representa a superfície de resposta gerada pelos fatores temperatura e proporção de amostra/solvente, resultante dos dados experimentais.

Figura 11 - Superfície de resposta para as variáveis temperatura *versus* proporção.

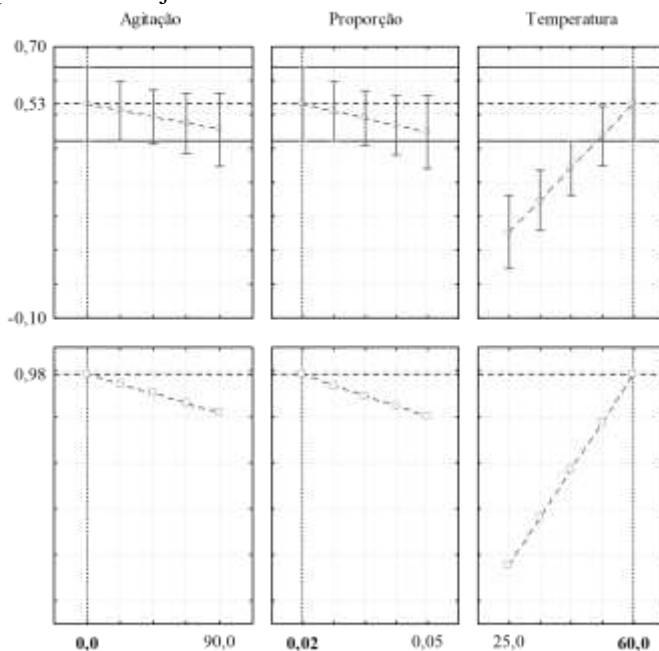


Fonte: Autora (2018)

Por meio da análise das superfícies de respostas pode-se definir a região de interesse para otimização do processo. As superfícies de respostas representam o efeito de duas variáveis independentes sobre a resposta, onde o valor da terceira variável é fixado em seu valor central. Neste caso, a superfície gerada ilustra os efeitos de interação entre as variáveis temperatura e proporção de amostra/solvente, observando-se então o efeito temperatura como sendo o mais significativo para o processo.

O perfil de desejabilidade indica o ponto ótimo entre as variáveis para maximizar a variável resposta. Neste contexto, analisando os ensaios e observando a Figura 12, com o aumento da temperatura é possível maximizar a concentração de luteína, enquanto a agitação e a proporção de amostra/solvente não se mostraram significativas, porém é possível notar a tendência de que o acréscimo dessas variáveis reduz a resposta.

Figura 12 - Avaliação do efeito da agitação (rpm), proporção (g.mL<sup>-1</sup>) e temperatura (°C) na concentração de luteína (μg.g<sup>-1</sup>) do perfil para valores preditos e desejabilidade.



Fonte: Autora (2018).

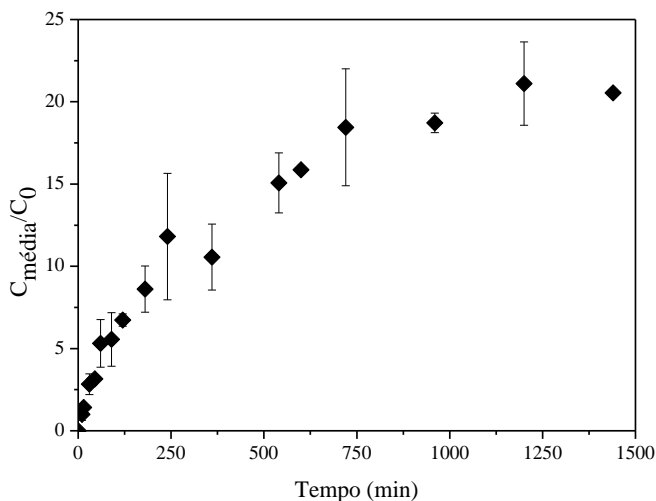
Diante do exposto, os fatores otimizados nesse estudo para os próximos ensaios são: sem agitação, para atenuar gastos energéticos; proporção de flor mínima de 0,02 g/mL de solvente e temperatura máxima de 60°C, que seria a mesma temperatura usada na secagem das flores a fim de evitar a degradação das xantofilas. Segundo Ahmad e coautores (2013), a temperatura ótima para a síntese máxima de ésteres de luteína com degradação mínima é entre 30°C e 60°C.

### 4.3 CINÉTICA DE EXTRAÇÃO

Visando ainda, garantir o máximo de concentração de corante no extrato, realizou-se um estudo de cinética de extração, com os fatores otimizados previamente, conforme apresentado na Figura 13.

Em estudos anteriores, Nachtigall (2007) realizou extração a frio dos carotenoides totais de *Tagetes patula* com diferentes solventes como etanol, hexano e tetraidrofurano durante 24 horas, enquanto Danielski (2007) usou o método de maceração a frio de flores de calêndula, com metanol durante 5 dias. Notou-se, então que a variação da concentração média, pela concentração inicial não apresentou incremento expressivo a partir de 720 minutos.

Figura 13 - Cinética de extração etanoica da luteína das flores de *Tagetes erecta*.



Fonte: Autora (2018).

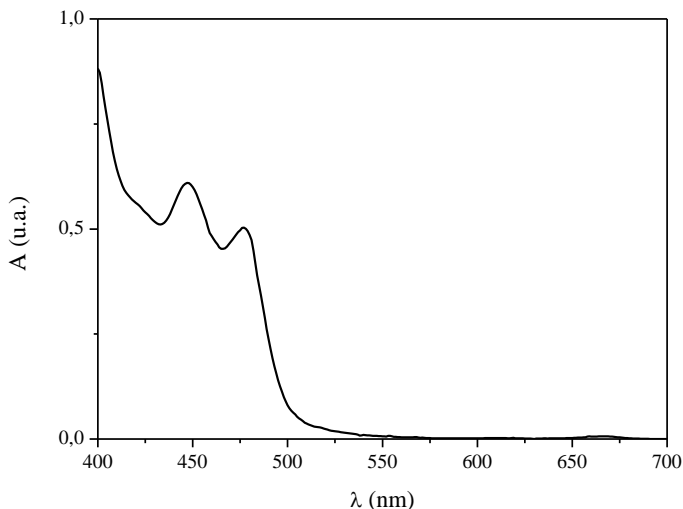
Por conseguinte, a variável tempo foi padronizada em 720 minutos, considerando que, após este período, tem-se um gasto energético adicional sem obter quantidades consideráveis de extrato.

### 4.4 ENSAIOS DE TINGIMENTO

Para os ensaios de tingimento, o extrato corante foi evaporado até a secura e a solução preparada conforme a concentração desejada,

seguinto uma relação de banho de 1:20. A Figura 14 apresenta o espectro de absorção do extrato corante no qual o comprimento de onda característico mostrou-se em 450 nm. A partir disso, as seguintes absorbâncias dos banhos de tingimento foram analisadas nesse comprimento de onda.

Figura 14 - Espectro de absorção do banho de tingimento contendo extrato corante de luteína.



Fonte: Autora (2018)

Primeiramente, avaliou-se o esgotamento do banho de tingimento, nas concentrações de 10 e 20% de extrato, com base na massa de tecido. Com a adição de 10% (m/m) extrato, esgotamento encontrado foi de  $41,75 \pm 3,01\%$ ; enquanto com a adição de 20% (m/m) o esgotamento foi de  $35,12 \pm 0,86\%$ .

O percentual de esgotamento, nesse caso, mostrou-se inversamente proporcional à concentração de corante no banho. Segundo Revello (2002), um maior esgotamento do corante é alcançado para baixas relações de banho, uma vez que a proporção de diluição controla a quantidade de água disponível para a dispersão de corante. Portanto, a proporção de diluição conduz a transferência de corante do banho aquoso para a fibra, sendo favorecido pelo gradiente de concentração do corante existente na solução do banho de tingimento.



Quando é aumentado o volume do extrato com o qual o tecido deve ser tingido, também se disponibiliza mais corante para tingir a mesma massa de tecido. Entretanto, com uma maior porcentagem de corante disponível, as moléculas colidem mais umas com as outras, o que aumenta a afinidade das moléculas de corante entre si e diminui sua afinidade com o tecido. Devido a isso, a diminuição do esgotamento do banho pode ser explicada (IRFAN *et al.*, 2018; FAROOQ *et al.*, 2013).

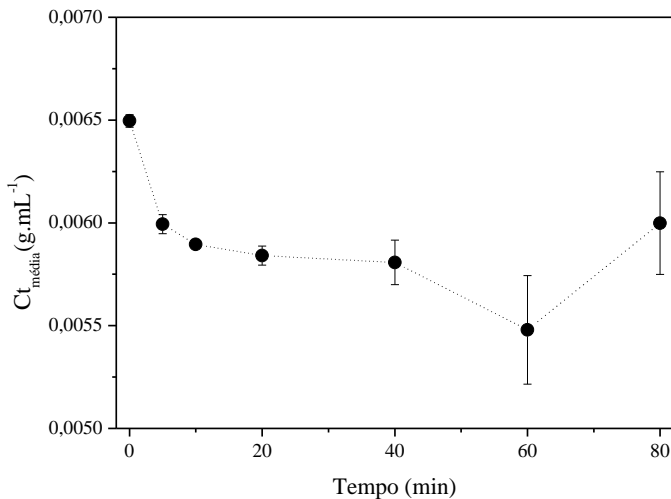
Outra forma de aumentar a exaustão do corante é através da adição de eletrólitos, visto que, fibras celulósicas assumem carga negativa quando imersas em água repelindo os íons negativos do corante, dessa forma, os eletrólitos neutros fornecem íons positivos que reduzem ou neutralizam a carga negativa das fibras celulósicas em dissolução. Portanto, facilitam a aproximação dos íons de corante, permitindo que ligações de hidrogênio ou forças de Van der Waals se tornem efetivas (PICOLLI, 2009).

Resultados experimentais, de Ali e colaboradores (2009), demonstraram que a quantidade de sal está diretamente relacionada à exaustão do corante por fibra, e uma maior exaustão foi obtida com uma maior concentração de sal.

#### **4.4.1 Cinética de tingimento**

A Figura 15 representa a concentração de corante no banho de tingimento em cada tempo. Percebeu-se que de 10 a 40 minutos a concentração de corante no banho permaneceu constante, porém em seguida apresentou alterações. Tal fato pode estar relacionado com a degradação do extrato corante, devido à alta temperatura de processo e tempo de contato excessivo. Dessa forma, para análise dos modelos cinéticos, a cinética foi considerada no tempo máximo de 40 minutos.

Figura 15 - Cinética de tingimento de algodão com extrato corante de luteína.



Fonte: Autora (2018)

Com o objetivo de analisar o comportamento do banho de tingimento, os modelos cinéticos foram estudados e determinou-se aquele que mais se aproxima dos dados experimentais. Os dados calculados encontram-se na Tabela 6, para os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.

Tabela 5 - Parâmetros cinéticos para a adsorção do extrato corante *Tagetes erecta* em substrato de algodão.

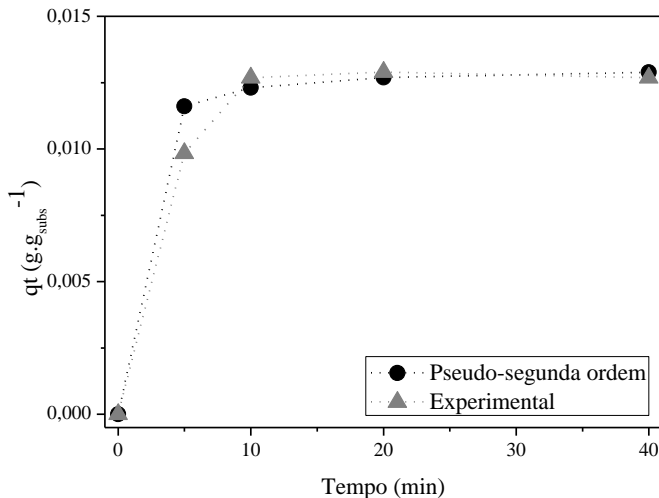
Modelo cinético	Parâmetro		R <sup>2</sup>
Pseudo-primeira ordem	$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,2080	0,7712
	$q_e \text{ (g.g}_{\text{subs}}^{-1}\text{)}$	0,0073	
Pseudo-segunda ordem	$k_2 \text{ (g.g}_{\text{subs}}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$	118,52	0,9985
	$q_e \text{ (g.g}_{\text{subs}}^{-1}\text{)}$	0,0131	
Difusão intrapartícula	$k_{1/2} \text{ (g.g}_{\text{subs}}^{-1}\text{.min}^{-1/2}\text{)}$	0,0020	0,7227

Fonte: Autora (2018)

De acordo com os parâmetros obtidos e observando o coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>), notou-se que dentre os modelos propostos o que satisfaz a cinética de tingimento com extrato de *Tagetes erecta* é o modelo de pseudo-segunda ordem. Ainda, com o auxílio da Figura 16, é possível

compreender o ajuste dos modelos sugeridos à cinética de tingimento proposta.

Figura 16 - Comparação entre os modelos cinéticos e o experimental



Fonte: Autora (2018)

Como a Figura 16 demonstra a multilinearidade da cinética experimental, sugere-se que duas ou mais etapas podem ocorrer. Na primeira etapa ocorre a fase de adsorção instantânea, na segunda há adsorção gradual com a difusão intrapartícula limitada e a terceira fase é a de equilíbrio pela menor quantidade de sítios adsorptivos disponíveis (CARDOSO, 2010; SIMONIN; BOUTÉ, 2016).

A equação de pseudo-segunda ordem também descreve a adsorção de corante natural de *A. vasica* em fios de lã, indicando que a etapa de limitação de taxa do processo de adsorção pode ser quimissorção. O mesmo modelo, igualmente, foi o que melhor representou a adsorção de madressilva em lã e o tingimento de fibras de algodão e seda com corante de goma-laca (RATHER *et al.*, 2016; RATTANAPHANI *et al.*, 2007; SUN; TANG, 2011).

#### 4.4.2 Determinação dos parâmetros de isoterma de adsorção

A fim de encontrar o modelo mais apropriado para descrever os comportamentos de adsorção do corante natural de *Tagetes erecta* sobre o algodão, as isotermas foram ajustadas e os coeficientes de determinação

(R<sup>2</sup>) comparados. Os parâmetros das isotermas estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 6 - Parâmetros para isotermas de adsorção do extrato corante *Tagetes erecta* em substrato de algodão.

Modelo Isoterma	Parâmetro		R <sup>2</sup>
Langmuir	$k_L$ (L.g <sup>-1</sup> )	171,56	0,951
	$S$ (g.g <sub>subs</sub> <sup>-1</sup> )	0,096	
Freundlich	$k_F$ (g.g <sub>f</sub> <sup>-1</sup> (g <sub>subs</sub> .L <sup>-1</sup> ) <sup>-1/n</sup> )	16,80	0,949
	$n$	1,35	
Nerst	$k_N$ (L.g <sup>-1</sup> )	16,80	0,949

Fonte: Autora (2018).

Analisando os coeficientes de correlação, nota-se que o ajuste aos dados experimentais foi praticamente o mesmo, R<sup>2</sup> ≈ 0,95. Entretanto, os modelos possuem diferenças nos fenômenos que acontecem. A isoterma de Freundlich indica que a interação entre corante e fibra é fraca, devido a mesma polaridade, então as ligações corante/fibra são por ligações de hidrogênio e por forças de van der Waals, assim representa o equilíbrio entre as fibras celulósicas e corantes diretos. Enquanto a isoterma de Langmuir sugere interação forte entre o corante e a fibra, com polaridade oposta, os corantes possuem afinidade específica e limite de saturação, devido aos sítios limitados da fibra. É usual no equilíbrio entre corantes ácidos e lã, corantes ácidos e poliamida e corantes catiônicos e fibras acrílicas. Ainda, a curva isotérmica de Nerst é a curva de equilíbrio de corantes e fibras não-iônicas, como nos corantes dispersos em fibra de poliéster, onde a distribuição é por solubilidade do corante na fibra (SALEM, 2010).

A equação de Langmuir se ajustou bem com a isoterma de equilíbrio da clorofilina de cobre e sódio em seda para as temperaturas de tingimento. A afinidade de adsorção e a mudança de entalpia do corante mostraram que o processo de adsorção foi um processo exotérmico e espontâneo (HOU *et al.*, 2012).

Estudos de equilíbrio mostraram que a adsorção de corante de laca em algodão pré-tratado com quitosana pode ser descrita pela isoterma de Langmuir. Enquanto, o modelo Langmuir-Nernst interpretou com sucesso a adsorção do extrato de madressilva em lã (RATTANAPHANI *et al.*, 2007; SUN; TANG, 2011).

### 4.4.3 Adição de Mordentes

A adição de mordentes foi avaliada por dois métodos: pré-mordente e mordente simultâneo. A Tabela 8 expõe os dados CIELAB para ambos tingimentos, respectivamente, com os mordentes ácido tânico ( $C_{76}H_{52}O_{46}$ ), sulfato de alumínio e potássio ( $KAl(SO_4)_2$ ) e sulfato ferroso ( $FeSO_4$ ).

Tabela 7 - Dados CIELAB e K/S.

Mordentes	K/S	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$	$h^\circ$	$\Delta E$
Sem mordente	1,04	77,47	4,89	33,46	33,82	81,68	-
<b>Pré-mordente</b>							
$C_{76}H_{52}O_{46}$ (3%)	1,09	77,06	2,07	35,51	35,57	86,66	3,51
$C_{76}H_{52}O_{46}$ (5%)	0,62	82,21	-1,73	31,83	31,88	93,11	8,30
$KAl(SO_4)_2$ (3%)	12,61	60,25	6,25	58,98	59,31	83,95	30,82
$KAl(SO_4)_2$ (5%)	9,23	72,12	5,04	70,71	70,89	85,92	37,63
$FeSO_4$ (3%)	7,56	39,61	0,38	17,16	17,16	88,71	41,46
$FeSO_4$ (5%)	6,81	42,04	0,44	19,02	19,02	88,68	38,52
<b>Mordente Simultâneo</b>							
$C_{76}H_{52}O_{46}$ (3%)	1,38	73,15	4,12	32,80	33,06	82,84	4,44
$C_{76}H_{52}O_{46}$ (5%)	1,12	74,29	3,23	30,17	30,35	83,89	4,87
$KAl(SO_4)_2$ (3%)	6,02	64,39	11,15	51,50	52,69	77,78	23,14
$KAl(SO_4)_2$ (5%)	4,37	67,97	9,50	49,81	50,71	79,20	19,47
$FeSO_4$ (3%)	3,64	46,17	0,76	11,14	11,17	86,08	38,66
$FeSO_4$ (5%)	3,65	49,45	2,60	16,75	16,95	81,17	32,71

Fonte: Autora (2018).

O rendimento de cor dos tecidos tingidos foi avaliado pelo valor de K/S, tomando como padrão a amostra tingida sem mordente, visto que nessa amostra valor de K/S é igual a 1,04. Os tecidos mordentados exibiram rendimento de cor acima da amostra padrão; somente o ácido tânico, método pré-mordente, na concentração de 5% apresentou rendimento de cor inferior, com  $K/S=0,62$ , ao mesmo tempo que esse mordente no outro método e concentração 5% apresentou  $K/S=1,38$ , resultando na força colorística dessa amostra igual a 133,10%.

O sulfato de alumínio e potássio mostrou-se o mordente com maior intensidade de cor, dentre as concentrações e métodos avaliados. Contudo, a intensidade de cor máxima foi alcançada na concentração de 3% e método pré-mordente, com  $K/S=12,61$ , consequentemente, a força

colorística foi aumentada em 1215%. A mesma concentração, no método simultâneo, resultou numa diminuição aproximada de metade do rendimento, de 12,61 para 6,02 e 9,23 para 4,37, concentrações superior e inferior, respectivamente.

Para o sulfato de ferro, a maior intensidade de cor foi obtida em 3% de concentração, no método pré-mordente, com K/S=7,56 e força colorística de 728,91%.

De forma geral, o método pré-mordente foi aquele que apresentou valores superiores de intensidade de cor, em ambas concentrações, confirmando que, segundo Bechtold e Mussak (2009), o método pré-mordente leva a tons mais escuros quando comparado com o mordente simultâneo, na maior parte dos casos.

O aumento dos valores de K/S dos mordentes metálicos revela a formação de complexo entre as moléculas corantes e os íons carregados positivamente, formam complexos de coordenação fortes com a fibra de algodão e as moléculas de corante (BHATTI *et al.*, 2010; UDDIN; UDDIN, 2014).

Alguns estudos apontam o sulfato de ferro como melhor mordente para o aumento da intensidade de cor. Rather e colaboradores (2016), por exemplo, estudaram o tingimento natural de fios de lã, no qual o sulfato ferroso apresentou uma maior intensidade de cor (8,81) em comparação com alúmen (4,10) e o padrão (4,01). No método pré-mordente avaliado por Jothi (2008), o sulfato ferroso apresentou maior K/S para a seda e o sulfato de cobre exibiu o maior valor de K/S para o algodão. Assim como, Farooq (2013) avaliou a utilização de alúmen como pré-mordente e sulfato ferroso como pós-mordente no tingimento de algodão com extrato aquoso de *Tagetes erecta*. Na concentração de 10%, o mordente de ferro apresentou maior valor de K/S e melhor solidez à lavagem. Tal fato pode ser explicado pela forte tendência de coordenação do ferro.

O número máximo de ligantes que podem se ligar ao íon metálico é o número de coordenação, o ferro apresenta número de coordenação igual a 6. Logo, alguns locais de coordenação permanecem desocupados quando interagem com a fibra, o que permite que grupos funcionais, como amino e ácido carboxílico, sobre a fibra ocupem esses locais. Assim, o ferro pode formar um complexo heterogêneo em um local com a fibra e em outro local com o corante, aumentando a interação entre a fibra e o corante e resultando em alta absorção de corante (BHATTACHARYA; SHAH, 2006).

Os valores de saturação de cor (C\*) encontrados foram menores em amostras de sulfato ferroso no método mordente simultâneo (11,17 e

16,95 para concentrações de 3 e 5%), enquanto os valores máximos foram encontrados em amostras de sulfato de alumínio e potássio (59,31 e 70,89). Além disso, os ângulos de matiz situam-se entre 83,95° e 93,11° no método pré-tingimento e 77,78° e 86,08°.

Em relação à diferença de cor ( $\Delta E$ ) entre as amostras e a padrão, o mordente que apresentou efeito mais significativo foi o sulfato ferroso, na concentração de 3%, para ambos os métodos. A mínima diferença de cor  $\Delta E = 3,51$  foi observada na amostra de ácido tânico na concentração de 3%. Sendo assim, a amostra de tecido não metálica apresentou menor diferença de cor para o padrão do que as amostras metálicas.

A Figura 17 exhibe avaliação mais detalhada para luminosidade ( $L^*$ ), tons verde-avermelhados ( $a^*$ ) e tons azul-amarelados ( $b^*$ ). Os valores  $\Delta L^*$  das amostras, como mostrado na Figura 17a, indicaram que o mordente sulfato ferroso resultou em cores mais escuras, visto que os valores de luminosidade foram mais baixos em relação ao padrão. O mordente ácido tânico, em ambas concentrações, revelou luminosidade próxima ao padrão, ainda a concentração de 5% foi a única a apresentar valor positivo, demonstrando assim, mais clara que o padrão.

Os valores  $\Delta a^*$  das amostras, indicaram que o sulfato de alumínio e potássio (alúmen) apresentou tons mais próximos ao padrão, enquanto a adição de ácido tânico e o sulfato ferroso aumentaram a tonalidade esverdeada.

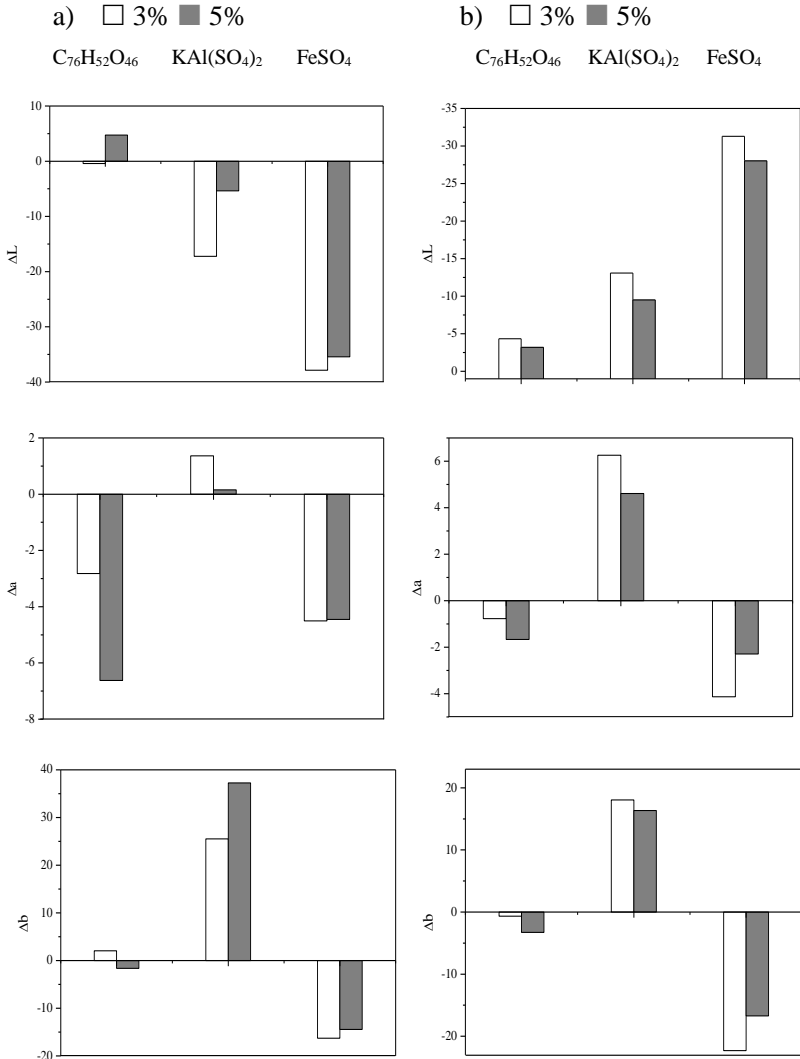
Os valores  $\Delta b^*$  das amostras, indicaram que as amostras com sulfato ferroso são mais azuis que o padrão, as amostras com ácido tânico são as mais semelhantes ao padrão e as amostras com alúmen aumentaram significativamente o tom amarelo dos tecidos, cerca de 76,27% e 111,32%, para as amostras com concentração de 3 e 5%, respectivamente.

Para o tingimento com mordente simultâneo, representado pela Figura 17b, os valores  $\Delta L^*$  das amostras apontam que todos os mordentes apresentaram tonalidades mais escuras que o padrão, sendo que as amostras com sulfato de ferro tendem ao preto.

Os valores  $\Delta a^*$  indicam que as amostras tingidas com sulfato de alumínio e potássio são mais avermelhadas que o padrão, aumentando em 127,89% e 94,25%, as amostras com 3 e 5% de mordente, enquanto o sulfato de ferro aponta para tons esverdeados.

Os valores  $\Delta b^*$  indicam que as amostras tingidas com sulfato de alumínio e potássio são mais amareladas que o padrão, enquanto o sulfato de ferro aponta para tons azulados.

Figura 17 - Valores  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$  para as amostras a) pré-mordente e b) mordente simultâneo.



Fonte: Autora (2018).



Devido à oxidação da forma ferrosa a férrica, reagindo com o oxigênio atmosférico, os sais de ferro produziram sombras escuras. As formas ferrosa e férrica coexistem na fibra e seus espectros se sobrepõem, o que resulta em mudança de cor para um tom mais escuro. Pelo contrário, os sais de alumínio como mordentes intensificam o brilho da cor obtido, mas não influenciam a tonalidade de cor na mesma extensão (BECHTOLD, 2009).

Em suma, percebe-se que a cor e a tonalidade dos complexos dependem do íon metálico envolvido, conforme pode ser observado nas Figuras 18 e 19, as quais demonstram as amostras tingidas com adição de mordente.

Figura 18 - Amostras tingidas pelo método pré-mordente. a) Ácido Tânico 3% b) Ácido Tânico 5% c) Sulfato de Alumínio e Potássio 3% d) Sulfato de Alumínio e Potássio 5% e) Sulfato de Ferro 3% f) Sulfato de Ferro 5%

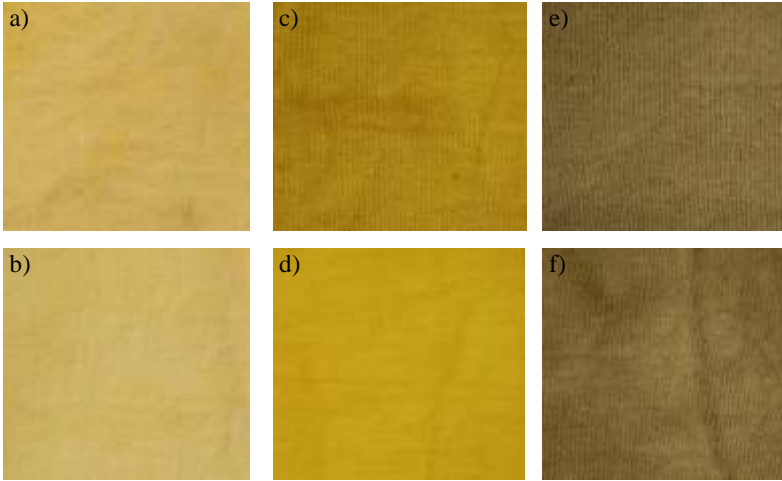
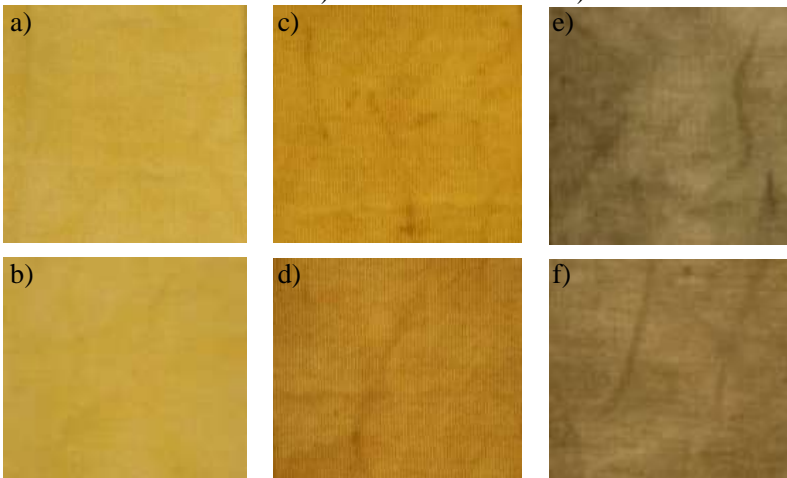


Figura 19 - Amostras tingidas pelo método simultâneo. a) Ácido Tânico 3% b) Ácido Tânico 5% c) Sulfato de Alumínio e Potássio 3% d) Sulfato de Alumínio e Potássio 5% e) Sulfato de Ferro 3% f) Sulfato de Ferro 5%



#### 4.4.4 Ensaio de solidez à lavagem

A alteração de cor ( $\Delta E$ ) foi comparada tomando como padrão cada amostra não lavada e foi dada uma nota entre 1 e 5, sendo que 1 significa baixa solidez e 5 corresponde a alta solidez, de acordo com o Quadro 3. Os dados de alteração da cor estão expostos na Tabela 9, enquanto as Figuras 20 e 21 exibem as amostras tingidas após o ensaio de solidez à lavagem.

Quadro 3 - Avaliação da escala de alteração da cor.

$\Delta E$	Nota
$< 0,40$	5,0
$0,40 \leq \Delta E < 1,25$	4,5
$1,25 \leq \Delta E < 2,10$	4,0
$2,10 \leq \Delta E < 2,95$	3,5
$2,95 \leq \Delta E < 4,10$	3,0
$4,10 \leq \Delta E < 5,80$	2,5
$5,80 \leq \Delta E < 8,20$	2,0
$8,20 \leq \Delta E < 11,6$	1,5
$\geq 11,6$	1,0

Fonte: ABNT NBR ISO 105-A05 (2007).

Tabela 8 - Ensaio de solidez à lavagem a 40°C

<b>Mordentes</b>	K/S	$\Delta E$	Nota
Sem mordente	0,73	7,94	2,0
<b>Pré-mordente</b>			
C <sub>76</sub> H <sub>52</sub> O <sub>46</sub> (3%)	0,89	9,64	1,5
C <sub>76</sub> H <sub>52</sub> O <sub>46</sub> (5%)	1,01	5,31	2,5
KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (3%)	3,67	14,90	1,0
KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (5%)	1,45	33,70	1,0
FeSO <sub>4</sub> (3%)	5,00	2,73	3,5
FeSO <sub>4</sub> (5%)	4,09	4,39	2,5
<b>Mordente Simultâneo</b>			
C <sub>76</sub> H <sub>52</sub> O <sub>46</sub> (3%)	1,52	5,34	2,5
C <sub>76</sub> H <sub>52</sub> O <sub>46</sub> (5%)	1,45	3,68	3,0
KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (3%)	2,32	12,99	1,0
KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (5%)	2,58	4,85	2,5
FeSO <sub>4</sub> (3%)	2,30	8,30	1,5
FeSO <sub>4</sub> (5%)	2,41	8,80	1,5

Figura 20 - Amostras pré-mordente após lavagem. a) Ácido Tânico 3% b) Ácido Tânico 5% c) Sulfato de Alumínio e Potássio 3% d) Sulfato de Alumínio e Potássio 5% e) Sulfato de Ferro 3% f) Sulfato de Ferro 5%

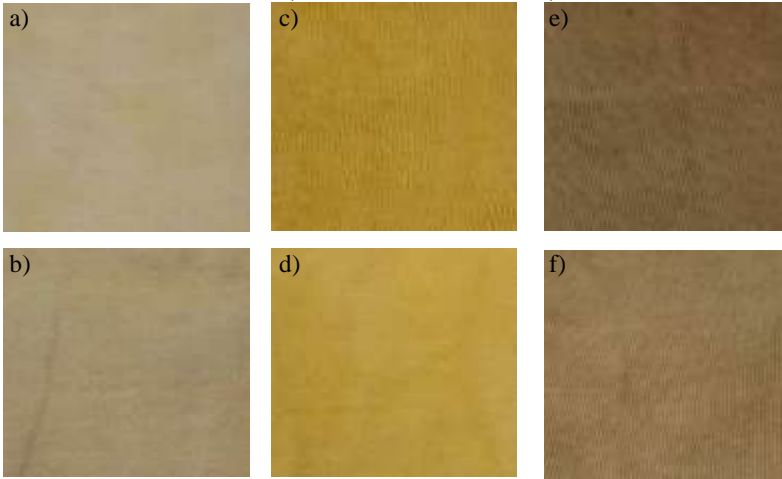
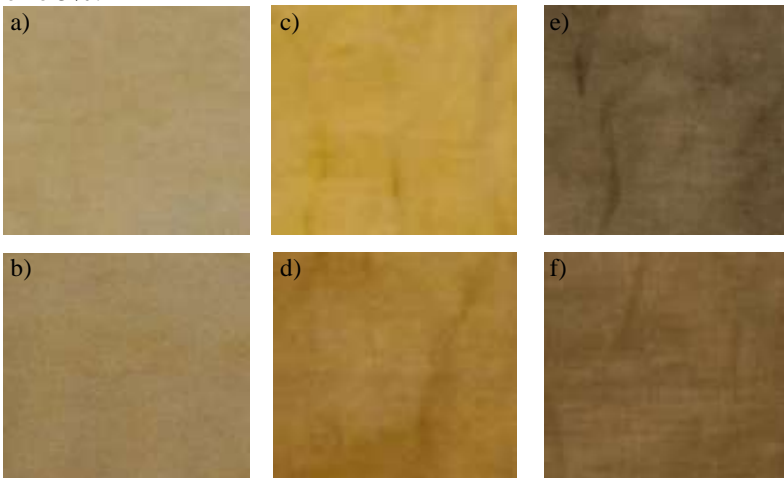


Figura 21 - Amostras com mordente simultâneo após lavagem. a) Ácido Tânico 3% b) Ácido Tânico 5% c) Sulfato de Alumínio e Potássio 3% d) Sulfato de Alumínio e Potássio 5% e) Sulfato de Ferro 3% f) Sulfato de Ferro 5%.



De modo geral, as amostras apresentaram moderada a baixa solidez. No método pré-mordente, o sulfato ferroso demonstrou maior solidez à lavagem com notas de 3,5 e 2,5, para as concentrações de 3 e 5%, respectivamente.

Dentre os mordentes, o sulfato de alumínio mostrou menor solidez à lavagem, com nota igual a 1, somente o método simultâneo na concentração de 5% resultou em nota igual a 2,5.

O ácido tânico apresentou resultados moderados, sendo o método simultâneo, o que promoveu menor remoção de cor. A concentração de 5% de ácido tânico foi a que apresentou melhores resultados de solidez, com alteração da cor  $\Delta E=3,68$ .

No método de meta-mordente, parte do corante é perdido por causa da formação de um complexo insolúvel no próprio banho, enquanto que durante o pré-mordente, parte é exposta no banho de tingimento, que forma subsequentemente um complexo insolúvel com moléculas de corante em solução. Assim, ambos os fenômenos provocam uma diminuição na concentração efetiva de corante no banho de corante.

Na pesquisa de Ali (2010), o tratamento com ácido tânico intensificou a profundidade de cor e o sulfato ferroso resultou na melhoria das propriedades de solidez da cor. Além disso, quando ácido tânico e sulfato ferroso são adicionados juntos, condizem em melhores resultados globais, tanto em termos de profundidade de cor e propriedades de solidez.

Para o tingimento de tecidos de seda com groselha preta, o grau de solidez da cor na lavagem do tecido sem mordente foi igual a 2, sendo aumentada entre 2 e 3 para os tecidos tingidos com cinco tipos de mordentes, nos quais somente o cloreto férrico aumentou o grau de solidez para 4-5. Também no tingimento de tecido de juta com extrato de pétalas de tesu, os graus de solidez à lavagem variaram de 2 a 3, tendo a adição de um mordente natural com sulfato de alumínio apresentado a melhor classificação (YASUKAWA *et al.*, 2016; SAMANTA *et al.*, 2011).

Contudo, nota-se, com o auxílio das Figuras 18 e 19, que os tecidos apresentam boa coloração, sendo aplicáveis principalmente como tonalidades claras. Além de apresentarem um espectro de cores exclusivas, que pode ser variado de acordo com a aplicação de mordentes em diferentes quantidades.



### 3 CONCLUSÃO

Em face aos resultados expostos e em referência aos objetivos propostos, foi possível avaliar a aplicação do corante natural, extraído de flores de *Tagetes erecta*, no substrato de algodão.

Através da análise dos efeitos estimados, método de superfície de resposta e perfil de desejabilidade, foram determinadas as condições ótimas de extração de luteína. O fator que contribuiu efetivamente para o processo de extração de luteína nos níveis estudados foi a temperatura, sendo que os demais não apresentaram significância para a resposta avaliada, dessa forma, trabalhou-se com as seguintes condições: sem agitação, proporção de flor para solvente de 1:50 ( $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) e temperatura de 60°C. O solvente utilizado para extração foi etanol, obtendo assim uma concentração de luteína de 0,5  $\mu\text{g eq}\cdot\text{g}^{-1}$  flor seca.

O extrato corante então foi aplicado no tingimento de tecido de malha 100% algodão, pelo processo de esgotamento, com a concentração de corante 10% (m/m) em relação ao substrato. O modelo cinético que melhor representou o tingimento foi o modelo de pseudo-segunda ordem, assim como o mecanismo de tingimento foi melhor representado pela isoterma de adsorção de Langmuir.

A adição de mordente apresentou maior intensidade de cor quando empregado o método pré-mordente. O sulfato de alumínio e potássio mostrou-se o mordente que atingiu maior intensidade de cor e força colorística. Também, com a adição dos mordentes, foi possível obter amostras com diferentes tonalidades, variando de amarelo a marrom escuro. No entanto, para o parâmetro de solidez à lavagem a 40°C, as notas obtidas foram de solidez moderada a baixa, sendo a maior solidez alcançada pelo sulfato ferroso (3%).

Portanto, a aplicação do extrato corante de *Tagetes erecta*, é uma alternativa aos corantes sintéticos para obtenção de tonalidades claras, visto que, os mordentes estudados apresentaram alteração de cor quando comparados aos tingimentos originais. Dessa forma, outros auxiliares têxteis devem ser investigados a fim de garantir a fixação do corante no substrato têxtil e uma coloração uniforme, bem como outras fontes de corantes que contenham luteína e métodos alternativos de extração.

Como sugestão para trabalhos futuros, tem-se a avaliação da funcionalidade do extrato quando aplicada em substrato têxtil, para outras possíveis aplicações. Ainda, fibras têxteis naturais podem ser testadas como lã e seda.





## REFERÊNCIAS

- ADEEL, S. *et al.* Appraisal of marigold flower based lutein as natural colourant for textile dyeing under the influence of gamma radiations. **Radiation Physics and Chemistry**, 2017. v. 130, p. 35–39.
- AHMAD, F. T. *et al.* Effect of temperature on lutein esterification and lutein stability in wheat grain. **Journal of Cereal Science**, 2013. v. 58, n. 3, p. 408-413.
- ALCÂNTARA, M. R.; DALTIM, D. A Química Do Processamento Têxtil. **Química Nova**, 1996. v. 19, n. 3, p. 320–330.
- ALI, A. *et al.* Effect of tannic acid and metallic mordants on the dyeing properties of natural dye extracted from Acacia nilotica bark. **Asian Journal of Chemistry**, 2010. v. 22, n. 9, p. 7065–7069.
- ALI, S.; HUSSAIN, T.; NAWAZ, R.. Optimization of alkaline extraction of natural dye from henna leaves and its dyeing on cotton by exhaust method. **Journal of Cleaner Products**, 2009. v. 17, p. 61-66.
- ARAÚJO, M.; CASTRO, E. M. M. **Manual de Engenharia Têxtil**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1986-87.
- ARORA, J.; AGARWAL, P.; GUPTA, G. Rainbow of natural dyes on textiles using plants extracts: Sustainable and eco-friendly processes. **Green and Sustainable Chemistry**, 2017. v. 7, n. 1, p. 35–47.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR ISSO 105-C06: Têxteis – Ensaio de solidez da cor parte C06: Solidez de cor à lavagem doméstica e comercial. Rio de Janeiro: ABNT, 2010, 10 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA E PRODUTOS DERIVADOS. Anuário da Indústria Química, 2015.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO. Disponível em: <<http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>> Acesso em 24 ago. 2018.
- BABU, B. R. *et al.* Cotton Textile Processing : Waste Generation and Effluent Treatment. **The journal of cotton science**, 2007. v. 153, n.

11:141, p. 141–153.

BASTIAN, E. Y. O.; ROCCO, J. L. S. **Guia técnico ambiental da indústria têxtil - Série P + L**. [S.l.]: [s.n.], 2009.

BECHTOLD, T. *et al.* Natural dyes in modern textile dyehouses - How to combine experiences of two centuries to meet the demands of the future? **Journal of Cleaner Production**, 2003. v. 11, n. 5, p. 499–509.

BECHTOLD, T.; MUSSAK, R. **Handbook of Natural Colorants**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2009. 434 p.

BELTRAME, L. T. C. **Caracterização de Efluente têxtil e Proposta de Tratamento**, Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2000.

BHATTACHARYA, S. D.; SHAH, A. K. Metal ion effect on dyeing of wool fabric with catechu. **Coloration Technology**, 2006. v. 116, n. 1, p. 10–12.

BHATTI, I. A. *et al.* Influence of gamma radiation on the colour strength and fastness properties of fabric using turmeric (*Curcuma longa* L.) as natural dye. **Radiation Physics and Chemistry**, 2010. v. 79, n. 5, p. 622–625.

BHUTE, K. H. P. Plant based dyes and mordant : A Review. **Journal of Natural Products and Plant Resources**, 2015. v. 6. p. 649–664.

BONET-ARACIL, M. A. *et al.* UV protection from cotton fabrics dyed with different tea extracts. **Dyes and Pigments**, 2016. v. 134, p. 448–452.

BROADBENT, A. D. **Basic principles of textile coloration**. 2nd. ed. [S.l.]: [s.n.], 2001.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. **Planejamento de Experimentos usando o Statistica**. 1. ed. Rio de Janeiro: e-papers, 2003.

CAMPARDELLI, R., ADAMI, R., REVERCHON, E. Preparation of stable aqueous nanodispersions of carotene by supercritical assisted injection in a liquid antisolvent. **Procedia Eng.** 2012. v. 42, p. 1493–1501.

CENTENARO, G. S. N. M. **Avaliação de estratégias para a biodegradação e remoção de corantes têxteis**. 2005. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

CHEMAT, F.; VIAN, M. A.; CRAVOTTO, G. Green extraction of natural products: Concept and principles. **International Journal of Molecular Sciences**, 2012. v. 13, n. 7, p. 8615–8627.

CLARK, M. **Handbook of Textile and Industrial Dyeing**. Leeds: Woodhead Publishing, 2011. 680 p.

DAVIES, K. Plant pigments and their manipulation. Annual Plant Review, Oxford: Blackwell Publishing, 2004. v. 14.

DANIELSKI, L. *et al.* Marigold (*Calendula officinalis* L.) oleoresin: Solubility in SC-CO<sub>2</sub> and composition profile. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, 2007. v. 46, n. 2, p. 99–106.

DERRIEN, M. *et al.* Optimization of a green process for the extraction of lutein and chlorophyll from spinach by-products using response surface methodology (RSM). **LWT - Food Science and Technology**, 2017. v. 79, p. 170–177.

DIAS, M. **Estabilidade à radiação uv em estampania do corante natural de urucum adsorvido em argila caulim**. 2010. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

FAROOQ, A. *et al.* Optimization of extraction and dyeing parameters for natural dyeing of cotton fabric using marigold (*tagetes erecta*). **Asian Journal of Chemistry**, 2013. v. 25, n. 11, p. 5955–5959.

GIMÉNEZ, P.J. *et al.* Comparative thermal degradation patterns of natural yellow colorants used in foods. **Plant Foods Hum. Nutr.** 2015. v.70, p. 380–387.

GOMES, J. I. N. R. **Tingimento. Tinigimento e Ultimação 1**. [S.l.]: [s.n.], 2007.

GOMES DE MORAES, S.; SANCHES FREIRE, R.; DURÁN, N.

Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes. **Chemosphere**, 2000. v. 40, n. 4, p. 369–373.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis: Revisão. **Química Nova**, 2000. v. 23, n. 1, p. 71–78.

GUZMAN, I.; YOUSEF, G. G.; BROWN, A. F. Simultaneous extraction and quantitation of carotenoids, chlorophylls, and tocopherols in Brassica vegetables. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2012. v. 60, n. 29, p. 7238–7244.

HADDAR, W. *et al.* A novel approach for a natural dyeing process of cotton fabric with *Hibiscus mutabilis* (Gulzuba): Process development and optimization using statistical analysis. **Journal of Cleaner Production**, 2014. v. 68, p. 114–120.

HENRY, B.S. Natural Food Colors. **Natural Food Colorants** (2. ed.). Glasgow, p.40-79, 1996.

HO, Y.S., MCKAY, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochem.** 34, 451–465.

HOU, X. *et al.* Adsorption kinetic and thermodynamic studies of silk dyed with sodium copper chlorophyllin. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 2012. v. 51, n. 25, p. 8341–8347.

IRFAN, M. *et al.* Low liquor dyeing of cotton fabric with reactive dye by an eco-friendly technique. **Journal of Cleaner Production**, 2018.

JOTHI, D. Extraction of natural dyes from African marigold flower (*Tagetes erecta*) for textile coloration. **Autex Research Journal**, 2008. v. 8, n. 2, p. 49–53.

LAGERGREN, S., 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Suensk Vetenskapsakademiens Handlingar* 241, 1–39.

LANGE, C. R. **Estudo das Condições Operacionais do Processo de Tingimento de Fibras Mistas Acrílicas/Algodão em Bobina Cruzada**. 2005. 135 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química,

Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

LERFALL, J.. Carotenoids: occurrence, properties and determination. **Encyclopedia of Food and Health**. 2016. p. 663–669.

MATHIS. Tingimentos até 135°C modelo alt-eco e testes de solidez à lavagem. Disponível em:  
<<http://www.mathis.com.br/arquivos/PDF/port/ALT-ECO.pdf>>.

MENDES, M. **Tagetes erecta L . UMA PLANTA DE MÚLTIPLOS PROPÓSITOS : ANTIBACTERIANA, LARVICIDA E ANTIVIRAL**. [S.l.]: Universidade Estadual do Ceará, 2006.

MOJSOV, K. Enzyme Scouring of Cotton Fabrics: A Review. **International Journal Of Marketing And Technology**, S. L., v. 2, n. 9, p.256-275, 2012.

MONGKHOLRATTANASIT, R. *et al.* Dyeing studies with Eucalyptus , Quercetin , Rutin , and Tannin : A Research on effect of ferrous sulfate mordant. **Journal of textiles**, 2013. v. 2013, p. 7.

MONGKHOLRATTANASIT, R. *et al.* Dyeing, Fastness and U V Protection Properties of Silk and Wool Fabrics Dyed with Eucalyptus Leaf Extract by the Exhaustion process. **Fibres & Textiles in Eastern Europe**, 2011. v. 19, n. 3, p. 94–99.

MUCHINSKI, C.; SENA, T. V. Fibras Têxteis Sustentáveis: algodão colorido e orgânico, fibras de bambu, soja e milho. São Paulo: **Revista de Iniciação Científica, Tecnológica e Artística**, 2015. v. 5, n. 1, p. 1–8.

MÜNCHEN, S. *et al.* Jeans: a relação entre aspectos científicos, tecnológicos e sociais para o Ensino de Química. **Química Nova na Escola**, 2015. v. 37, n. 3, p. 172–179.

NACHTIGALL, A. M. *et al.* Determinação do teor de luteína em hortaliças. **BOLETIM DO CENTRO DE PESQUISA DE PROCESSAMENTO DE ALIMENTOS**, 2007. v. 25, n. 2, p. 181–192.

NACHTIGALL, A. M.. **Extração, saponificação e atividade antioxidante de luteína obtida de flores de Tagetes patula L. e calendula officinalis L.** [S.l.]: Universidade Federal de Viçosa, 2007.

OLIVEIRA, R. A. F. **A diferença entre malharia por trama e urdume.** Disponível em: <[http://www.textilia.net/materias/ler/textil/maquina-textil/a\\_diferenca\\_entre\\_malharia\\_por\\_trama\\_e\\_urdume](http://www.textilia.net/materias/ler/textil/maquina-textil/a_diferenca_entre_malharia_por_trama_e_urdume)>. Acesso em 17 set 2018.

PAUL, R. *et al.* Corantes e mordentes ecológicos: uma solução para o meio ambiente. **Química Têxtil**, 2010. n. 100, p. 42–48.

PAZ, E. *et al.* Production of water-soluble-carotene micellar formulations by novel emulsion techniques. **Chem. Eng. Process**, 2013. n. 74, p. 90–96.

PEIXOTO, F. P.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. Corantes Têxteis: Uma Revisão. **Holos**, 2013. v. 5, n. 0, p. 98. Disponível em: <<http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/1239>>.

PHUGARE, S.S. *et al.* Textile dye degradation by bacterial consortium and subsequent toxicological analysis of dye and dye metabolites using cytotoxicity, genotoxicity and oxidative stress studies. **Journal of Hazard Materials**. 2011. 186, p.713

PICCOLI, H. H. **Determinação do comportamento tintorial de corantes naturais extraídos da alfafa e urucum.** Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

PRABHU, K. H.; TELI, M. D. Eco-dyeing using Tamarindus indica L. seed coat tannin as a natural mordant for textiles with antibacterial activity. **Journal of Saudi Chemical Society**, 2014. v. 18, n. 6, p. 864–872.

PRATHEESH, V. B.; BENNY, N.; SUJATHA, C. . Isolation, Stabilization and Characterization of Xanthophyll from Marigold Flower-Tagetes Erecta-L. **Modern Applied Science**, 2009. v. 3, n. 2.

RATHER, L. J. *et al.* Adsorption and Kinetic studies of Adhatoda vasica natural dye onto woolen yarn with evaluations of Colorimetric and Fluorescence Characteristics. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2016. v. 4, n. 2, p. 1780–1796.

RATTANAPHANI, S. *et al.* An adsorption and thermodynamic study of

lac dyeing on cotton pretreated with chitosan. **Dyes and Pigments**, 2007. v. 72, n. 1, p. 88–96.

REVELLO, J. H. P.. **Tingimento de fios têxteis em bobinas** - uma abordagem numérica e experimental. 2002. 219 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

RODRIGUES, J. A. R. **Uso de corantes de origem natural para o tingimento de artigos têxteis de moda**. [S.l.]: Universidade de São Paulo, 2013.

RODRIGUEZ, D. **A Guide to Carotenoid Analysis in Foods**. Washington, D. C.: International Life Sciences Institute, 2001.

SAINI, R. K.; KEUM, Y.-S. Carotenoid extraction methods: A review of recent developments. **Food Chemistry**, 2018. v. 240, n. July 2017, p. 90–103.

SALEM, V. **Tingimento têxtil: fibras, tingimento e tecnologia**. São Paulo: Blucher: Golden Tecnologia, 2010.

SALVI, Paulo Sérgio. **A influência dos detergentes em pó comercial na solidez da cor à lavagem doméstica dos substratos têxteis**. 2018. 151 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Têxtil e Moda, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018

SAMANTA, A. K. *et al.* Dyeing of jute fabric with tesu extract: Part 1 - Effects of different mordants and dyeing process variables. **Indian Journal of Fibre and Textile Research**, 2011. v. 36, n. 1, p. 63–73.

SAMANTA, A.K; AGARWAL, P. Application of natural dyes on textiles. **Indian Journal of Fibre & Textile Research**, 2009. v. 34, n. December, p. 384–399.

SARAYU, K.; SANDHYA, S. Current technologies for biological treatment of textile wastewater-A review. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, 2012. v. 167, n. 3, p. 645–661.

SAUSSERDE, R.; KAMPUSS, K. Composition of Carotenoids in Calendula (*Calendula officinalis* L.) Flowers. **9th Baltic Conference on**

**Food Science and Technology “Food for Consumer Well-Being”**, 2014. n. MAY, p. 13–18.

SHAHID-UL-ISLAM; SHAHID, M.; MOHAMMAD, F. Perspectives for natural product based agents derived from industrial plants in textile applications - A review. **Journal of Cleaner Production**, 2013. v. 57, p. 2–18.

SHAHID, M.; SHAHID-UL-ISLAM; MOHAMMAD, F. Recent advancements in natural dye applications: A review. **Journal of Cleaner Production**, 2013. v. 53, p. 310–331.

SHANKER, R.; VANKAR, P. S. Dyeing cotton, wool and silk with *Hibiscus mutabilis* (Gulzuba). **Dyes and Pigments**, 2007. v. 74, n. 2, p. 464–469.

SHIOZER, A. L.; BARATA, L. E. S. Estabilidade de Corantes e Pigmentos de Origem Vegetal. **Revista Fitos**, 2007. v. 3, p. 6–24.

SILVA, Laís G. M. **Biopurga de malha de algodão utilizando processo enzimático com associação de enzimas**. 2013. 130 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina.

SIMONIN, J.P.; BOUTÉ, J.. Intraparticle diffusion-adsorption model to describe liquid/solid adsorption kinetics. **Revista Mexicana De Ingeniería Química**, 2016, 15 (1), pp.161-173.

SIRIAMORNPNUN, S.; KAISOON, O.; MEESO, N. Changes in colour, antioxidant activities and carotenoids (lycopene, ??-carotene, lutein) of marigold flower (*Tagetes erecta* L.) resulting from different drying processes. **Journal of Functional Foods**, 2012. v. 4, n. 4, p. 757–766.

SIVAKUMAR, V.; VIJAEESWARRI, J.; ANNA, J. L. Effective natural dye extraction from different plant materials using ultrasound. **Industrial Crops and Products**, 2011. v. 33, n. 1, p. 116–122.

SOWBHAGYA, H. B.; SAMPATHU, S. R.; KRISHNAMURTHY, N. Natural Colorant from Marigold-Chemistry and Technology. **Food Reviews International**, 2004. v. 20, n. 1, p. 33–50.



SUN, S. S.; TANG, R. C. Adsorption and UV protection properties of the extract from honeysuckle onto wool. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 2011. v. 50, n. 8, p. 4217–4224.

SURENDRANATH, R. *et al.* Extraction and quantification of marigold lutein using different solvent systems. **International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research**, 2016. v. 37, n. 2, p. 187–191.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia Vegetal**. 5ª ed. Porto Alegre: Artmed, 2013. 820 p

TANG, R. C.; TANG, H.; YANG, C. Adsorption isotherms and mordant dyeing properties of tea polyphenols on wool, silk, and nylon. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 2010. v. 49, n. 19, p. 8894–8901.

TOU, N. A.; POWELL, N. B. An Investigation of Arcing in two structure weft knit fabrics. **Journal of textile and apparel, technology and management**, 2005. v. 4, n. 4, p. 1–10.

TONON, R. V. **Secagem por atomização do suco de açaí**: Influência das variáveis de processo, qualidade e estabilidade do produto. 2009. 242 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos)- Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2009.

UDDIN, M. G.; UDDIN, M. G. Effects of Different Mordants on Silk Fabric Dyed with Onion Outer Skin Extracts. **Journal of Textiles**, 2014. n. March, p. 1–8.

VASCONCELOS, E. A. F. *et al.* Influência do Processo Extrativo, solvente e tamanho da partícula do material vegetal no Teor de Sólidos totais da Solução Extrativa da *Schinus terebinthifolius* Raddi. **Revista Fitos**, 2005. v. 1, n. 1, p. 74–79.

VIANA, T. C. **Corantes naturais na indústria têxtil**: Como combinar as experiências do passado com as demandas do futuro?. 2012. 70 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Design, Universidade do Estado de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

VIGO, T. L.. **Textile Processing and Properties**: Preparation, Dyeing, Finishing and Performance. Elsevier, 1994. 11 v.

VASQUES, A. R. *et al.* Application of Ecological Adsorbent in the Removal of Reactive Dyes from Textile Effluents, **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, 2009. v. 84, p. 1146 – 1155, 2009.

WEBER, W.J., MORRIS, J.C.. Kinetics of adsorption on carbon from solutions. **J. Sanit. Eng. Div**, 1963. v. 89, p. 31–60.

YASUKAWA, A. *et al.* Dyeing silk and cotton fabrics using natural blackcurrants. **Textile Research Journal**, 2016. v. 87, n. 19, p. 2379 – 2387.