

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO, DE CIÊNCIAS EXATAS E EDUCAÇÃO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA TÊXTIL
CURSO DE ENGENHARIA TÊXTIL

Ana Carolina Volkmann

**EMPREGO DO ÓLEO DE MILHO NO TINGIMENTO DE ALGODÃO COM
CORANTE DIRETO**

Blumenau

2023

Ana Carolina Volkmann

**EMPREGO DO ÓLEO DE MILHO NO TINGIMENTO DE ALGODÃO COM
CORANTE DIRETO**

Trabalho de Conclusão de Curso submetido ao curso de Engenharia Têxtil do Centro Tecnológico, de Ciências Exatas e Educação da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Têxtil.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Catia Rosana Lange de Aguiar
Coorientador: Prof. Dr. Carlos Rafael Silva de Oliveira

Blumenau

2023

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

Volkman, Ana Carolina

Emprego do Óleo de Milho no Tingimento de Algodão com
Corante Direto / Ana Carolina Volkman ; orientadora,
Catia Rosana Lange de Aguiar, coorientador, Carlos Rafael
Silva de Oliveira, 2023.

75 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -
Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau,
Graduação em Engenharia Têxtil, Blumenau, 2023.

Inclui referências.

1. Engenharia Têxtil. 2. Tingimento. 3. Algodão. 4.
Corante direto. 5. Óleo de milho. I. Aguiar, Catia Rosana
Lange de . II. Oliveira, Carlos Rafael Silva de. III.
Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em
Engenharia Têxtil. IV. Título.

Ana Carolina Volkmann

Emprego do óleo de milho no tingimento de algodão com corante direto

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do Título de Engenheira Têxtil e aprovado em sua forma final pelo Curso de Engenharia Têxtil.

Blumenau, 06 de julho de 2023.

Insira neste espaço
a assinatura

Prof^a. Grazyella Cristina Oliveira de Aguiar, Dr^a.
Coordenadora do Curso

Banca Examinadora:

Insira neste espaço
a assinatura

Prof^a. Catia Rosana Lange de Aguiar, Dr^a.
Orientadora
Universidade Federal de Santa Catarina

Insira neste espaço
a assinatura

Prof. Alexandre José Sousa Ferreira, Dr.
Avaliador
Universidade Federal de Santa Catarina

Insira neste espaço
a assinatura

Prof. Miguel Angelo Granato, Dr.
Avaliador
Universidade Federal de Santa Catarina

Blumenau, 2023

Dedico este trabalho à minha família.

AGRADECIMENTOS

Ao meu noivo, André Luiz Marquardt, por ser minha fonte constante de motivação e inspiração, sempre acreditando em mim e nas minhas capacidades.

À minha família, em especial aos meus pais, Airton e Adriana, pelo amor e apoio incondicional.

À minha querida orientadora, Prof.^a Dr.^a Catia Rosana Lange de Aguiar, pela confiança, incentivo e dedicação.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Carlos Rafael Silva de Oliveira, pelas valiosas contribuições realizadas ao longo da execução deste trabalho.

Às minhas amigas, Bianca e Camila, pela amizade e carinho. Sou profundamente grata por ter compartilhado essa etapa da minha vida com pessoas tão especiais.

Ao técnico do Laboratório de Análise Térmica e Espectroscopia (LTE) da UFSC Blumenau, Henrique Hunger Moresco, pelo auxílio na realização dos ensaios de FTIR.

Ao Prof. Adécio Gamba, do Laboratório de Ensaio Físicos e Químicos Têxteis (LAFITE) do SENAI de Brusque, pela realização dos testes de solidez à luz.

À Universidade Federal de Santa Catarina e seu corpo docente, pela estrutura, oportunidade e excelência no ensino.

“A mente que se abre a uma nova ideia
jamais voltará ao seu tamanho original.”

(Albert Einstein)

RESUMO

O tingimento têxtil consome elevada quantidade de água e produtos químicos, resultando na geração de grandes volumes de efluentes. Para contornar esse problema, processos alternativos vêm sendo avaliados, como o uso de óleos vegetais no tingimento. Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a eficácia do emprego de óleo de milho no tingimento de algodão com corante direto, buscando reduzir a concentração de sal e reutilizar o óleo de milho. Inicialmente, a proporção óleo/água foi investigada, sendo que o tingimento contendo 70% óleo e 30% água resultou na maior força colorística, com K/S igual a $13,74 \pm 0,58$, enquanto o processo convencional apresentou K/S de $12,87 \pm 0,77$. Em seguida, avaliou-se a redução da concentração de sal para o tingimento 70% óleo e 30% água, obtendo-se um K/S de $16,91 \pm 0,77$ para o processo com redução de 50% de sal. Ainda com relação ao estudo da redução de sal, foram realizados ensaios de solidez à lavagem, solidez à fricção e solidez à luz. Foram obtidos resultados diversos, entretanto, em todos os ensaios, pelo menos uma formulação com óleo de milho apresentou melhores resultados se comparado ao tingimento convencional. No que diz respeito às análises de FTIR, não se observam modificações nas bandas de transmitância dos tingimentos com óleo se comparado ao processo convencional. Para a melhor condição de tingimento, ou seja, para a formulação contendo 70% óleo e 30% água com redução de 50% de sal, estudou-se a possibilidade da reutilização do óleo de milho. Após três ciclos de tingimento, o K/S obtido não apresentou diferença significativa em relação ao primeiro ciclo de tingimento, mostrando a viabilidade da reutilização do óleo de milho. Através dos estudos cinéticos, foi observado que os mecanismos de adsorção de corante no substrato, tanto na fase aquosa quanto na fase oleosa, seguem o modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Esses resultados evidenciam que a adsorção possui uma natureza física e está de acordo com o mecanismo de tingimento esperado para corantes diretos. As análises das isotermas revelaram que o modelo de Langmuir se mostrou o mais apropriado para representar o tingimento na fase aquosa, indicando adsorção favorável e forte interação entre corante e fibra. Por outro lado, os dados da fase oleosa não se ajustaram adequadamente nem ao modelo de Langmuir nem ao modelo de Freundlich. Isso pode ser atribuído ao fato de que o tingimento ocorre por meio da fase aquosa, enquanto a fase oleosa desempenha apenas o papel de veículo de transporte do corante, não sendo responsável pela interação direta entre o corante e a fibra. Portanto, foi constatado que o emprego de óleo de milho no tingimento de algodão com corante direto é uma alternativa promissora, uma vez que proporciona uma redução significativa no consumo de água e de sais sem afetar as propriedades do tingimento em comparação com o método convencional.

Palavras-chave: Tingimento. Algodão. Corante direto. Óleo de milho.

ABSTRACT

Textile dyeing consumes a significant amount of water and chemicals, resulting in the generation of large volumes of effluents. To address this issue, alternative processes have been evaluated, such as the use of vegetable oils in dyeing. In this context, the present study aimed to evaluate the effectiveness of using corn oil in the dyeing of cotton with direct dyes, aiming to reduce salt concentration and reuse the corn oil. Initially, the oil/water ratio was investigated, and dyeing containing 70% oil and 30% water resulted in the highest color strength, with K/S value of 13.74 ± 0.58 , while the conventional process showed a K/S value of 12.87 ± 0.77 . Next, the reduction of salt concentration for the 70% oil and 30% water dyeing was evaluated, resulting in a K/S value of 16.91 ± 0.77 for the process with a 50% salt reduction. Tests were conducted on wash fastness, rubbing fastness, and light fastness regarding the salt reduction study. Various results were obtained, however, in all tests, at least one formulation with corn oil showed better results compared to conventional dyeing. In terms of FTIR analysis, no changes were observed in the transmittance bands of oil dyeing compared to the conventional process. For the optimal dyeing condition, i.e., the formulation containing 70% oil and 30% water with a 50% salt reduction, the possibility of reusing the corn oil was investigated. After three dyeing cycles, the obtained K/S value did not show a significant difference compared to the first dyeing cycle, demonstrating the feasibility of corn oil reuse. Through kinetic studies, it was observed that the dye adsorption mechanisms on the substrate, both in the aqueous and oil phases, followed the pseudo-first-order model. These results indicate that adsorption has a physical nature and is in line with the expected dyeing mechanism for direct dyes. Isotherm analyses revealed that the Langmuir model was the most suitable for representing dyeing in the aqueous phase, indicating favorable adsorption and strong interaction between dye and fiber. On the other hand, the data from the oil phase did not fit well with either the Langmuir or Freundlich models. This can be attributed to the fact that dyeing occurs through the aqueous phase, while the oil phase only serves as a vehicle for dye transport, not directly responsible for the interaction between dye and fiber. Therefore, it was found that the use of corn oil in dyeing cotton with direct dyes is a promising alternative, as it significantly reduces water and salt consumption without affecting the dyeing properties compared to the conventional method.

Keywords: Dyeing. Cotton. Direct dye. Corn oil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Classificação das fibras têxteis.....	17
Figura 2 – Estrutura molecular da celulose.	19
Figura 3 – Estrutura da fibra de algodão.	20
Figura 4 – (a) Seção transversal das fibras de algodão (1500x); (b) Vista longitudinal das fibras de algodão (2000x).	20
Figura 5 – (a) Tecido plano; (b) Tecido de malha por trama; (c) Não-tecido.	21
Figura 6 – Corante direto Congo Red.....	28
Figura 7 – Espaço de cores CIELab.	30
Figura 8 – Estrutura química do (a) ácido linoleico (18:2) e do (b) ácido oleico (18:1).....	31
Figura 9 – Processo de pré-alvejamento.....	35
Figura 10 – Processo de tingimento.	36
Figura 11 – Tingimentos em substrato de algodão.....	43
Figura 12 – Banhos residuais de tingimento.	45
Figura 13 – Curva de absorvância para o corante direto Amarelo Tricel NG-LAL.....	45
Figura 14 – Amostras de tingimentos com redução de sal.	47
Figura 15 – Banhos residuais dos tingimentos com redução de sal.	48
Figura 16 – Amostras de tingimentos com reutilização de óleo.....	49
Figura 17 – Banhos residuais dos tingimentos com reutilização de óleo.....	50
Figura 18 – Análise FTIR dos substratos.	56
Figura 19 – Efeito do tempo de contato na adsorção de corante da fase água.	57
Figura 20 – Efeito do tempo de contato na adsorção de corante da fase óleo.....	58
Figura 21 – Linearização do modelo de pseudo-primeira ordem para fase água.	58
Figura 22 – Linearização do modelo de pseudo-segunda ordem para fase água.	59
Figura 23 – Linearização do modelo de pseudo-primeira ordem para fase óleo.....	59
Figura 24 – Linearização do modelo de pseudo-segunda ordem para fase óleo.	60
Figura 25 – Isoterma de Langmuir para fase água.	61
Figura 26 – Isoterma de Freundlich para fase água.....	61
Figura 27 – Isoterma de Langmuir para fase óleo.....	62
Figura 28 – Isoterma de Freundlich para fase óleo.	62

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Aplicação de corantes em diferentes fibras.	27
Quadro 2 – Materiais utilizados.....	33
Quadro 3 – Equipamentos utilizados.....	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Quantidade de água e óleo empregadas nos tingimentos.	36
Tabela 2 – Coordenadas colorimétricas para o substrato de algodão cru e pré-alvejado.	42
Tabela 3 – Coordenadas colorimétricas dos diferentes tingimentos.	43
Tabela 4 – Percentual de esgotamento de corante no banho após tingimento.	46
Tabela 5 – Coordenadas colorimétricas dos tingimentos com redução de sal.	47
Tabela 6 – Esgotamento de corante nos tingimentos com redução de sal.	48
Tabela 7 – Quantidade de óleo recuperado em cada reutilização.	49
Tabela 8 – Coordenadas colorimétricas dos tingimentos com reutilização de óleo.	50
Tabela 9 – Esgotamento de corante nos tingimentos com reutilização de óleo.	51
Tabela 10 – Alteração de cor após ensaio de solidez à lavagem.	52
Tabela 11 – Transferência de cor para os tecidos-testemunha em ensaio de solidez à lavagem.	53
Tabela 12 – Transferência de cor para os tecidos-testemunha em ensaio de solidez à fricção a seco.	54
Tabela 13 – Transferência de cor para os tecidos-testemunha em ensaio de solidez à fricção a úmido.	54
Tabela 14 – Alteração de cor após ensaio de solidez à luz.	55
Tabela 15 – Resultados dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para as fases água e óleo.	60
Tabela 16 – Comparação dos modelos isotérmicos de Langmuir e de Freundlich.	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
K/S	Força colorística
pH	Potencial Hidrogeniônico
s.p.m	Sobre o peso do material
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
ΔE	Diferença total de cor

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS	16
1.1.1	Objetivo geral.....	16
1.1.2	Objetivos específicos.....	16
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
2.1	FIBRAS TÊXTEIS	17
2.1.1	Algodão	18
2.2	ESTRUTURAS TÊXTEIS	21
2.3	BENEFICIAMENTO TÊXTIL	21
2.3.1	Pré-Alveamento	22
2.3.2	Tingimento	22
2.3.2.1	<i>Cinética de tingimento.....</i>	23
2.3.2.2	<i>Isotermas de adsorção.....</i>	25
2.4	CORANTES	27
2.4.1	Corantes Diretos	28
2.5	COLORIMETRIA	29
2.6	ÓLEO DE MILHO	31
2.7	SURFACTANTES	32
3	METODOLOGIA.....	33
3.1	MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	33
3.2	PRÉ-ALVEJAMENTO	34
3.3	TINGIMENTO	35
3.3.1	Quantificação da concentração de corante.....	37
3.3.2	Redução de sal.....	37
3.3.3	Reutilização do óleo	37
3.4	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER.....	38
3.5	ANÁLISES COLORIMÉTRICAS	38
3.6	AVALIAÇÃO DOS NÍVEIS DE SOLIDEZ DA COR	38
3.6.1	Solidez à lavagem.....	39
3.6.2	Solidez à fricção	39
3.6.3	Solidez à luz.....	40

3.7	DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO	40
3.8	DETERMINAÇÃO DA ISOTERMA DE ADSORÇÃO	40
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
4.1	PRÉ-ALVEJAMENTO	42
4.2	TINGIMENTO	42
4.2.1	Redução de sal.....	46
4.2.2	Reutilização do óleo	49
4.3	ENSAIOS DE SOLIDEZ	52
4.3.1	Solidez à lavagem.....	52
4.3.2	Solidez à fricção	53
4.3.3	Solidez à luz.....	55
4.4	CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER.....	56
4.5	CINÉTICA DE TINGIMENTO	57
4.6	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	61
5	CONCLUSÕES.....	65
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	67
	REFERÊNCIAS.....	68

1 INTRODUÇÃO

Os sistemas convencionais de tingimento têxtil utilizam grandes quantidades de água e produtos químicos, gerando elevada carga de efluentes que por sua vez levam a sérios efeitos à vida humana e aquática. O tingimento de 1 kg de algodão, por exemplo, pode gerar 200 kg de águas residuais contendo até 50% dos corantes inicialmente adicionados e até 100 g.L⁻¹ de sais (MU *et al.*, 2019; BAIRABATHINA *et al.*, 2022).

Dessa forma, há um crescente número de pesquisas buscando o desenvolvimento de novas tecnologias de tingimento têxtil a fim de reduzir o consumo de água e produtos químicos. Algumas alternativas estudadas são tingimentos com baixa relação de banho, tingimento de algodão com baixo teor de sal, tingimento não-aquoso empregando solventes orgânicos, tingimento assistido por micro-ondas, uso de dióxido de carbono supercrítico e modificações superficiais das fibras (BAIRABATHINA *et al.*, 2022; PEI *et al.*, 2022).

Entretanto, as tecnologias de tingimento substitutas não apenas apresentaram falhas em solucionar completamente os desafios do tingimento aquoso, mas também acarretaram novos problemas, como elevado custo, limitações para aplicações industriais e contribuição para o aumento da poluição ambiental (MU *et al.*, 2019).

Portanto, um sistema de tingimento deve ser ecologicamente correto, econômico e seguro para substituir o sistema aquoso convencional. Nesse sentido, sistemas de tingimento utilizando óleos vegetais vem sendo estudados e demonstraram viabilidade técnica para contornar os problemas de águas residuais do processo de tingimento atual. O novo sistema com utilização de óleos vegetais utiliza apenas componentes não tóxicos que não causam poluição adicional ao meio ambiente e aos produtos têxteis (LIU *et al.*, 2021).

Óleos vegetais como óleo de semente de algodão, óleo de soja, óleo de borra de café, óleo de coco e óleo de cozinha usado foram estudados no tingimento de fase dupla óleo/água devido à sua não toxicidade, biodegradabilidade e baixa volatilidade. Entretanto, a maioria desses estudos se concentram em corantes reativos aplicados às fibras de algodão (SEEMORK *et al.*, 2021; LI *et al.*, 2022; MU *et al.*, 2019).

Os processos de tingimento com emprego de óleos vegetais apresentam vantagens como por exemplo a redução do consumo de produtos químicos, principalmente de sal. Além disso, o tingimento com óleo promove maior fixação de corante e intensidade colorística superior se comparado ao sistema convencional. Ainda, o óleo usado no tingimento pode potencialmente ser recuperado e reutilizado em outros ciclos de tingimento (SEEMORK *et al.*, 2021).

Neste trabalho, propõe-se uma metodologia de tingimento de substratos de algodão com corante direto por meio do emprego de óleo de milho. A justificativa se dá pela escassez de estudos sobre tingimentos não-aquosos de algodão com corantes diretos, o que indica um cenário promissor para o desenvolvimento de novas abordagens metodológicas.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar a eficácia do emprego de óleo de milho no processo de tingimento de algodão com corante direto, visando a redução da concentração de sal e a reutilização do óleo de milho.

1.1.2 Objetivos específicos

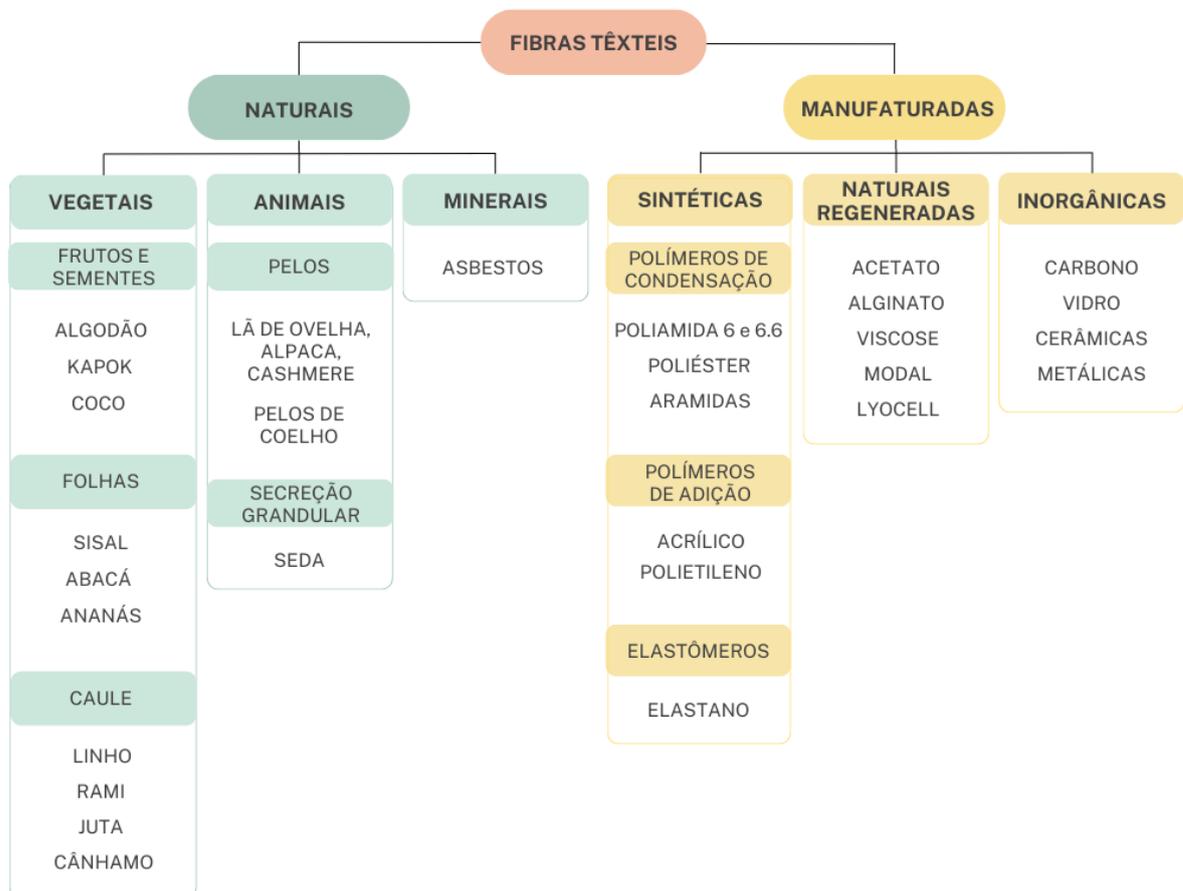
- Avaliar o rendimento colorístico dos tingimentos com óleo de milho e compará-los ao método de tingimento convencional;
- Analisar a influência da redução de sal no tingimento com óleo de milho;
- Avaliar a reutilização de óleo de milho;
- Avaliar a adesão do corante à fibra por meio de ensaios de solidez;
- Caracterizar os substratos tintos por meio de análise FTIR;
- Determinar os modelos cinéticos e termodinâmicos que regem o tingimento.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 FIBRAS TÊXTEIS

As fibras têxteis podem ser classificadas como sendo o elemento básico de todas as estruturas têxteis, sendo caracterizadas pela sua flexibilidade, finura e elevada relação entre comprimento e diâmetro. Elas são classificadas em duas grandes classes: naturais e manufaturadas (EICHHORN *et al.*, 2009a). Entretanto, podem ser ainda categorizadas em subclasses, conforme visto na Figura 1.

Figura 1 – Classificação das fibras têxteis.



Fonte: Adaptado de Mondal (2021) e Karmakar (1999).

Uma fibra natural é qualquer fibra que exista como tal no estado natural, podendo ter origem vegetal, animal ou mineral. Já as fibras manufaturadas são produzidas pelo processamento de polímeros orgânicos naturais ou sintéticos em uma substância formadora de fibra; elas podem ser subclassificadas como sintéticas, naturais regeneradas e inorgânicas.

As fibras sintéticas são formadas a partir de matérias-primas não-naturais, principalmente derivados do petróleo. As fibras naturais regeneradas, por sua vez, são produzidas a partir de polímeros naturais, como a celulose. Por fim, as fibras inorgânicas são constituídas essencialmente por compostos químicos inorgânicos com base em elementos naturais como o carbono, o silício e o boro (HOUCK, 2009; MONDAL, 2021).

As fibras diferem umas das outras em estrutura química, seção transversal, cor, bem como comprimento e diâmetro. Com base no comprimento, as fibras são classificadas em filamentos ou fibras descontínuas. Os filamentos são um tipo de fibra com comprimento indefinido ou extremo, como as fibras sintéticas que podem ser produzidas em diversos comprimentos. Já as fibras naturais possuem geralmente de 3,75 a 20 cm de comprimento (HOUCK, 2009; MONDAL, 2021).

Embora tenham surgido diversos produtos inovadores a partir do desenvolvimento de fibras manufaturadas, as matérias-primas de origem natural sempre desempenharam um papel significativo no setor têxtil. De acordo com Mondal (2021), as fibras naturais de origem celulósica e proteica possuem características únicas, tais como biodegradabilidade, conforto térmico e tátil, não sendo tóxicas nem alergênicas, além de apresentarem elevada resistência mecânica. Mondal (2021) também ressalta que essas características macroscópicas são alcançadas devido às propriedades moleculares específicas, uma vez que a composição química e as características estruturais de uma fibra determinam suas propriedades físico-químicas.

2.1.1 Algodão

O algodão é uma fibra unicelular que se desenvolve na epiderme das sementes de plantas do gênero *Gossypium*. Atualmente, há mais de 50 espécies de algodão, mas apenas quatro são cultivadas comercialmente, sendo que a espécie *G. hirsutum* representa aproximadamente 90% da produção mundial de algodão (BELTRÃO; ARAÚJO, 2004; GORDON; HSIEH, 2007).

Em 2018, o algodão representou 81% em peso da produção mundial de fibras naturais. Nesse mesmo ano, o valor total da produção mundial de fibras naturais foi estimado em US\$ 60 bilhões, sendo que o algodão contribuiu com dois terços desse valor (MONDAL, 2021).

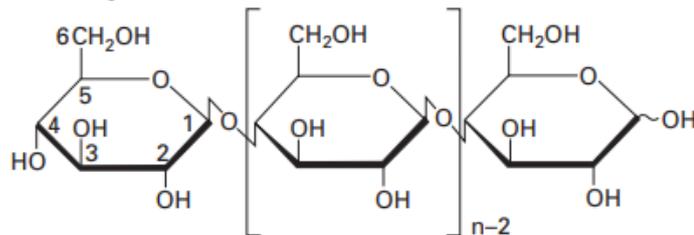
Segundo a Associação Brasileira dos Produtores de Algodão (2023), o Brasil deve permanecer na quarta colocação entre os maiores produtores mundiais de algodão na temporada 2022/2023, com uma estimativa de produção de 2,94 milhões de toneladas.

A composição química das fibras de algodão varia de acordo com suas espécies, ambientes de cultivo e maturidade, sendo compostas principalmente de celulose (de 88,0 a

96,5%). Os materiais não celulósicos incluem proteínas (1,0–1,9%), ceras (0,4–1,2%), pectinas (0,4–1,2%), compostos inorgânicos (0,7–1,6%) e outras substâncias, que podem representar de 0,5 a 8,0% da composição química da fibra de algodão (GORDON; HSIEH, 2007).

A celulose nas fibras de algodão também é do maior peso molecular entre todas as fibras vegetais e maior ordem estrutural, isto é, altamente cristalino, orientado e fibrilar. O algodão, com esta grande quantidade e ordem estrutural de celulose, é, não surpreendentemente, visto como uma fibra de primeira linha (GORDON; HSIEH, 2007; KOZLOWSKI, 2012). Na Figura 2 é possível observar a estrutura molecular da celulose.

Figura 2 – Estrutura molecular da celulose.



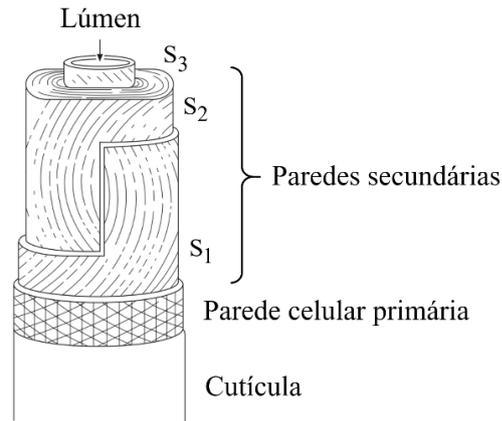
Fonte: EICHHORN *et al.* (2009b).

A estrutura da fibra de algodão, que pode ser observada na Figura 3, é composta por uma parede externa, denominada cutícula, onde estão presentes ceras, gorduras e pectinas. Essa cutícula cobre a parede celular primária, que contém menos de 30% de celulose, sendo o restante composto por materiais não celulósicos, açúcares neutros, ácido urônico e várias proteínas (GORDON; HSIEH, 2007; KOZLOWSKI, 2012).

Em seguida, encontram-se três camadas de paredes secundárias, que são compostas por praticamente 100% de celulose. O centro oco da fibra de algodão é denominado lúmen, permitindo a transferência de água e substâncias nutritivas (GORDON; HSIEH, 2007; HOUCK, 2009).

Dos componentes não celulósicos das fibras de algodão, as ceras e as pectinas são as maiores responsáveis pela hidrofobicidade das fibras de algodão cru (GORDON; HSIEH, 2007). Já os grupos hidroxila (–OH) presentes na cadeia de celulose são responsáveis por promover hidrofiliabilidade à fibra (MONDAL, 2021).

Figura 3 – Estrutura da fibra de algodão.

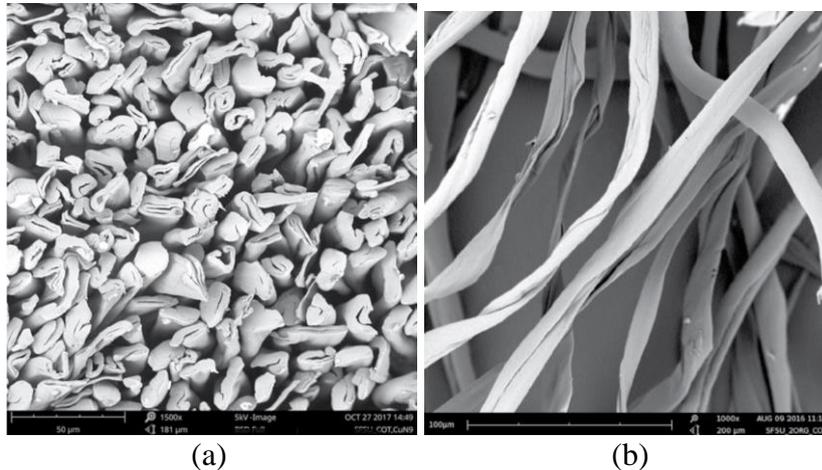


Fonte: Adaptado de Gordon e Hsieh (2007).

A secagem das fibras de algodão envolve a remoção de fluidos do lúmen e de água intermolecular na celulose. Essa perda de fluido faz com que as fibras cilíndricas colapsem para formar torções ou convoluções, sendo que uma única fibra de algodão pode apresentar de 80 a 120 torções (HOUCK, 2009).

Na Figura 4a pode ser visualizada a seção transversal de fibras de algodão, enquanto na Figura 4b tem-se uma vista longitudinal das fibras, em que se pode observar a presença de torções características da fibra de algodão.

Figura 4 – (a) Seção transversal das fibras de algodão (1500x); (b) Vista longitudinal das fibras de algodão (2000x).



Fonte: Markova (2019).

2.2 ESTRUTURAS TÊXTEIS

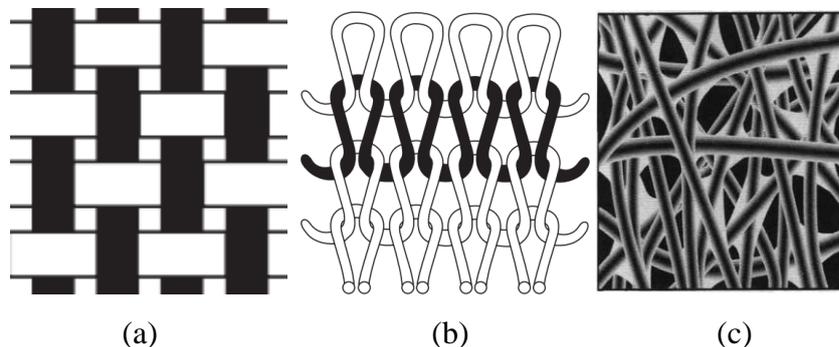
Em termos gerais, uma estrutura têxtil pode ser definida como um conjunto de fibras, fios, filamentos ou combinações destes. Existem três principais tipos de estruturas têxteis: tecidos planos, tecidos de malha e nãotecidos (ADANUR, 2001).

De acordo com Spencer (2001) e Behera e Hari (2010), tecidos planos são estruturas têxteis caracterizadas pelo entrelaçamento perpendicular de fios de urdume e fios de trama, como ilustrado na Figura 5a.

Com relação aos tecidos de malha, a sua formação se dá a partir de laçadas organizadas em colunas e fileiras, como mostrado na Figura 5b (ADANUR, 2001; RAY, 2012). Segundo Spencer (2001), existem dois tipos de tecidos de malha: por trama e por urdume. Na malha por trama, as laçadas são formadas ao longo das fileiras, enquanto na malha por urdume as laçadas são formadas na direção das colunas.

No que diz respeito aos nãotecidos, Russell (2007) define-os como materiais têxteis obtidos a partir de fibras ou filamentos dispostos de forma direcional ou aleatória, formando uma manta (Figura 5c). Para conferir estabilidade mecânica ao nãotecido, são aplicados processos de consolidação, que podem ser realizados por métodos mecânicos, químicos ou térmicos (CHAPMAN, 2010).

Figura 5 – (a) Tecido plano; (b) Tecido de malha por trama; (c) Nãotecido.



Fonte: Adaptado de Behera e Hari (2010).

2.3 BENEFICIAMENTO TÊXTIL

O beneficiamento têxtil compõe um conjunto de processos e técnicas que são aplicados aos substratos têxteis para melhorar suas características físicas, estéticas e funcionais (BROADBENT, 2001). Esses processos podem ocorrer em diferentes etapas da cadeia

produtiva têxtil, desde a matéria-prima até o produto final (CLARK, 2011a). De modo geral, o beneficiamento têxtil se divide em três categorias, denominadas beneficiamento primário, secundário e terciário (KARMAKAR, 1999).

O beneficiamento primário engloba a etapa de limpeza do substrato têxtil, na qual são eliminadas as sujidades decorrentes do processo de fabricação, bem como as impurezas naturais das fibras têxteis, como a lignina presente em fibras celulósicas. Dessa forma, seu objetivo é garantir que o substrato têxtil esteja preparado para prosseguir para as etapas subsequentes de beneficiamento (KARMAKAR, 1999).

O beneficiamento secundário compreende os processos de tingimento e estamparia, que agregam cor aos substratos têxteis. Durante essa etapa, cada tipo de fibra têxtil demanda corantes específicos, além de condições de tingimento adequadas e métodos de estampagem apropriados, visando garantir a qualidade do produto final (SALEM, 2010).

O beneficiamento terciário envolve o acabamento do substrato têxtil, como a aplicação de amaciantes, agentes funcionais, acabamentos hidrofóbicos, entre outros (PAUL, 2015).

2.3.1 Pré-Alvejamento

O pré-alvejamento é um processo do beneficiamento primário que tem como objetivo remover impurezas das fibras e espécies químicas que colorem prejudicialmente o material, bem como aumentar a sua hidrofiliabilidade. Dessa forma, o pré-alvejamento é realizado quimicamente com agentes de oxidação ou redução (VIGO, 1994).

O processo mais comumente utilizado para o alvejamento de tecidos envolve a combinação de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e hidróxido de sódio (NaOH). Nesse processo, o peróxido de hidrogênio é catalisado pelo hidróxido de sódio, resultando na eliminação da coloração amarelada do tecido (PICCOLI, 2014; KARMAKAR, 1999; VIGO, 1994)

2.3.2 Tingimento

No tingimento têxtil, ocorrem alterações físico-químicas na fibra, resultantes da interação com um corante, de modo a gerar uma percepção de cor através da luz refletida (SALEM, 2010). Durante o tingimento, as interações entre corante e fibra podem ser compreendidas por três fases: advecção, adsorção e difusão.

A fase de advecção é compreendida pela transferência de corante do banho de tingimento até a superfície da fibra por auxílio de agitação. Esta é considerada uma fase de interação rápida, influenciada diretamente pela afinidade eletrônica entre corante e substrato (CLARK, 2011a).

A adsorção, por sua vez, ocorre quando a molécula de corante se deposita na superfície porosa do material fibroso, sendo este um processo reversível e de interação geralmente rápida (REVELLAME *et al.*, 2020).

Tem-se ainda a etapa de difusão, com a transferência do corante depositado na superfície para o interior do material fibroso. (BURKINSHAW, 2016). Geralmente esta é a etapa mais lenta ditando a cinética do tingimento. Dependendo do tipo de interação entre corante e fibra, há ainda a possibilidade de acontecer uma quarta fase no processo, na qual ocorre a reação química entre moléculas do corante e fibra após a difusão (CLARK, 2011a).

Existem duas abordagens distintas para os processos de tingimento: contínuo e por batelada. No método contínuo, o banho de tingimento penetra no interior do substrato têxtil através da ação mecânica de compressão. Nesse método, a solução contendo o corante é mantida estacionária enquanto o substrato têxtil passa continuamente por ela e a fixação do corante é alcançada por meio de calor seco, vapor ou um período prolongado de repouso (SALEM, 2010).

Por outro lado, nos processos de tingimento por batelada, o corante é difundido para a fibra por meio de esgotamento, baseando-se na diferença de concentração de corante entre o banho de tingimento e o substrato têxtil. Nesse processo, ocorre um contato frequente entre o banho de tingimento e a fibra, por meio da movimentação de um ou ambos. Variações de pH e afinidade entre o corante e a fibra também são parâmetros que interferem diretamente na eficiência do processo (SALEM, 2010).

Para entender melhor os mecanismos de tingimento, é fundamental realizar determinações de cinética e de isoterma de adsorção pelo substrato têxtil. Essas análises fornecem parâmetros essenciais para compreender e otimizar o processo de tingimento (CLARK, 2011a).

2.3.2.1 *Cinética de tingimento*

A cinética de tingimento envolve a análise da taxa de difusão do corante no material, a afinidade do corante pela fibra, a taxa de reação química entre o corante e a fibra, bem como a cinética de adsorção e fixação do corante na superfície do material. Todos esses processos

influenciam a velocidade de tingimento e podem ser investigados por meio de estudos cinéticos (HO; MCKAY, 1999; REVELLAME *et al.*, 2020).

Dentre os modelos cinéticos mais utilizados na descrição de processos de adsorção destacam-se o modelo de pseudo-primeira ordem e o modelo de pseudo-segunda ordem. Um ajuste mais próximo ao modelo de pseudo-primeira ordem sugere que a natureza de adsorção é física, enquanto um ajuste mais próximo do modelo de pseudo-segunda ordem indica uma interação química entre corante e substrato (HO; MCKAY, 1999; REVELLAME *et al.*, 2020).

A Equação 1 refere-se a forma linearizada do modelo de pseudo-primeira ordem, enquanto a Equação 2 corresponde à forma linearizada do modelo de pseudo-segunda ordem.

$$\log(qe - qt) = \log(qe) - \left(\frac{K}{2,303}\right)t \quad (1)$$

Em que qe ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) é a capacidade de adsorção em equilíbrio; qt ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) é a capacidade de adsorção em determinado tempo; K (min^{-1}) representa a constante de taxa da adsorção de pseudo-primeira ordem e t (min) é o tempo da adsorção (HO; MCKAY, 1999; REVELLAME *et al.*, 2020).

A partir do gráfico $\log(qe - qt)$ versus t , obtém-se uma reta com coeficiente angular $-K$ e coeficiente linear $\log(qe)$. Dessa forma, a constante cinética (K) e a massa de corante adsorvida por grama de sólido nas condições de equilíbrio (qe) podem ser determinadas.

$$\left(\frac{t}{qt}\right) = \frac{1}{(K \cdot qe^2)} + \left(\frac{1}{qe}\right)t \quad (2)$$

Em que K ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) representa a constante da taxa de adsorção; qe ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) é a concentração de soluto adsorvido no equilíbrio; qt ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) é a concentração do soluto na superfície do adsorvente e t (min) é o tempo da adsorção (HO; MCKAY, 1999; REVELLAME *et al.*, 2020).

Com base na Equação 2, gera-se o gráfico t/qt versus t , que fornece uma reta em que o coeficiente angular é $1/(K \cdot qe^2)$ e o coeficiente linear é $1/qe$. Portanto, a massa de soluto adsorvida por grama de sólido em equilíbrio (qe) e a constante cinética (K) podem ser calculadas a partir dos coeficientes angular e linear, respectivamente (HO; MCKAY, 1999; REVELLAME *et al.*, 2020).

2.3.2.2 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção aplicadas ao processo de tingimento têxtil relacionam a concentração de corante no banho de tingimento com a quantidade de corante absorvido pelo substrato têxtil ao longo do tempo (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Para a obtenção de uma isoterma de adsorção, uma massa de adsorvente é adicionada a um volume determinado (V) de uma série de soluções com diferentes concentrações iniciais (C_0). Quando ocorre o equilíbrio de adsorção, a concentração do soluto (C_e) e a capacidade de adsorção do adsorvente (q) são determinadas. Dessa forma, é possível construir um gráfico de q versus C_e , do qual obtém-se uma curva que representa a isoterma de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Para os processos de tingimento, duas principais isotermas de adsorção são empregadas: a de Langmuir e a de Freundlich. A teoria de Langmuir considera que há um número limitado de locais de sorção e que a velocidade de sorção é diretamente proporcional ao número de locais disponíveis e à concentração das moléculas em contato com a fase sólida (CLARK, 2011a; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Ainda de acordo com o modelo de Langmuir, as moléculas são adsorvidas e aderem a sítios ativos definidos e localizados na superfície do adsorvente. Cada um desses sítios pode acomodar uma monocamada e a energia de adsorção para cada espécie adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A isoterma de Langmuir é descrita na Equação 3.

$$qe = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (3)$$

Em que q_{max} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) representa a quantidade máxima de corante por unidade de massa de fibra capaz de formar uma cobertura da monocamada na superfície; C_e ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) é a concentração de corante em equilíbrio na fase líquida; qe ($\text{mg} \cdot \text{g}$ de fibra $^{-1}$) é a quantidade de corante adsorvido por grama de fibra e K_L ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) representa a constante de Langmuir, relacionada com a afinidade dos sítios de ligação (GIACOMINI, 2014).

O modelo de Langmuir pode ainda ser apresentado na forma linear, conforme visto na Equação 4.

$$\frac{1}{qe} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{K_L \cdot q_{max} \cdot C_e} \quad (4)$$

Tomando como base a Equação 4, a construção do gráfico $1/C_e$ versus $1/q_e$ permite a obtenção de uma reta com inclinação $1/(K_L \cdot q_{max})$ e interceptação $1/q_{max}$, sendo possível assim calcular q_{max} a partir do coeficiente linear e de K_L a partir do coeficiente angular (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Com base nestes valores, é possível obter o parâmetro de equilíbrio R_L , calculado por meio da Equação 5.

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L \cdot q_{max})} \quad (5)$$

O parâmetro R_L permite prever se a adsorção é favorável ou desfavorável. Valores de R_L superiores a um indicam uma adsorção desfavorável, ou seja, há o indicativo de que o soluto prefere a fase líquida à sólida. Quando $R_L = 1$, a isoterma é dita linear, enquanto valores superiores a zero e inferiores a um representam uma adsorção favorável (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

No modelo de Freundlich, por sua vez, a interação entre o corante e a fibra é fraca e suas polaridades são idênticas. Isso significa que a fibra não se satura completamente com o corante e a adsorção do corante na fibra não é limitada por um número específico de sítios ativos. Além disso, as interações que ocorrem entre o corante e a fibra envolvem ligações de hidrogênio e forças de van der Waals, o que representa o equilíbrio entre corantes diretos com fibras celulósicas (CLARK, 2011a; SALEM, 2010).

A isoterma de Freundlich é descrita na Equação 6, enquanto a Equação 7 representa a sua forma linearizada.

$$q_e = K_F \cdot C_e^n \quad (6)$$

Em que K_F ($L \cdot g^{-1}$) é a constante de equilíbrio de adsorção de Freundlich; n representa o fator de heterogeneidade e C_e ($mg \cdot L^{-1}$) é a concentração de corante em equilíbrio na fase líquida (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$\ln q_e = \ln K_F + n \ln C_e \quad (7)$$

Assim, a determinação dos parâmetros K_F e n pode ser realizada a partir de regressão linear, em que o gráfico de $\ln q_e$ versus $\ln C_e$ fornecerá uma inclinação de n e um intercepto $\ln K_F$ (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

2.4 CORANTES

Os corantes têxteis são definidos como compostos orgânicos que, durante o processo de tingimento, são adsorvidos e difundidos para o interior da fibra por meio de interações físico-químicas, conferindo coloração ao substrato (SALEM, 2010; ZOLLINGER, 1987).

Os corantes naturais eram os únicos disponíveis até o final do século XIX, entretanto, enfrentavam-se dificuldades consideráveis em relação à reprodutibilidade, solidez limitada e escassez de matéria-prima. Um marco significativo na história dos corantes ocorreu em 1856, quando William Perkin descobriu o primeiro corante sintético, denominado malveína. Essa descoberta foi seguida por muitas outras inovações na área da química dos corantes, impulsionando a produção em larga escala de corantes sintéticos, com ampla variedade de tonalidades e composições (SALEM, 2010; ZOLLINGER, 1987).

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua origem, estrutura química ou aplicação. O Quadro 1 apresenta as principais classes de corantes utilizados na indústria têxtil, juntamente com as fibras em que são aplicados.

Quadro 1 – Aplicação de corantes em diferentes fibras.

Corantes	Fibras
Diretos	Celulósicas, Seda
Reativos	Celulósicas, Seda
Ácidos	Lã, Seda, Poliamida
Dispersos	Poliéster, Acetato
À cuba e Azóicos	Celulósicas
Catiônicos	Acrílicas
Complexos Metálicos	Lã, Seda, Poliamida
Sulfurosos	Celulósicas

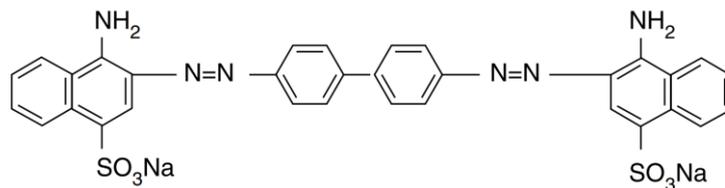
Fonte: Adaptado de Salem (2010).

2.4.1 Corantes Diretos

Os corantes diretos são assim denominados porque têm afinidade natural com as fibras celulósicas e podem ser aplicados sem o uso de produtos químicos auxiliares. Na prática, a taxa de tingimento e o rendimento da cor podem ser consideravelmente melhorados pela adição de sais inorgânicos ao banho de tingimento, como cloreto de sódio ou sulfato de sódio (CLARK, 2011b).

O primeiro corante direto foi descoberto em 1883 por Paul Bottinger, que trabalhava como químico de corantes para a Friedrich Bayer Company, na Alemanha. O corante foi nomeado Congo Red (C.I. Vermelho Direto 28) e sua estrutura química é dada na Figura 6 (CLARK, 2011a).

Figura 6 – Corante direto Congo Red.



Fonte: Adaptado de Clark (2011a).

Os corantes diretos geralmente possuem estruturas moleculares longas, coplanares e de elevado peso molecular, contendo grupamentos azo ($-N=N-$) e sulfonados ($-SO_3$) (BROADBENT, 2001). Segundo Clark (2011b), esses corantes ainda são amplamente utilizados para tingir fibras de algodão devido à sua facilidade de aplicação, ampla gama de tonalidades e custo relativamente baixo.

A principal desvantagem dos corantes diretos é sua resistência à lavagem, que varia de fraca a moderada. Além disso, a solidez à luz dos corantes diretos em fibras celulósicas varia de pobre a razoavelmente boa. Essas características limitam a aplicação desses corantes a situações em que boa solidez à lavagem e à luz não são requisitos cruciais (BROADBENT, 2001; CLARK, 2011b).

O tingimento com corante direto depende da adsorção física de moléculas de corante na fibra de celulose. A molécula linear do corante se alinha na superfície da fibra, com a qual interage por meio de forças de van der Waals e ligações de hidrogênio. Os corantes diretos são adsorvidos através de cavidades presentes na fibra do algodão e formam agregados, que ficam presos dentro da fibra devido ao elevado tamanho da molécula. Entretanto, as forças físicas não

são forças de ligação muito fortes entre as moléculas, o que explica a baixa solidez à lavagem do corante direto (CLARK, 2011b; HANDE *et al.*, 2022).

A adição de eletrólitos no banho de tingimento reduz a carga na fibra, facilitando assim a aproximação do íon corante de tal modo que a ligação de hidrogênio ou as forças de van der Waals podem se tornar efetivas. Quanto mais grupos sulfônicos houver na molécula do corante, maior será o efeito do eletrólito e maiores serão os cuidados necessários para obter tingimentos igualizados (CLARK, 2011b).

Com relação ao processo de tingimento com corantes diretos, o mesmo é realizado em solução com pH neutro. O banho de tingimento é gradualmente aquecido até 100 °C para promover a difusão e nivelamento dos corantes, permanecendo nesta temperatura por um período de 30 a 60 minutos. Geralmente, há adição gradual de sal para esgotar o banho de tingimento (BROADBENT, 2001; CLARK, 2011b).

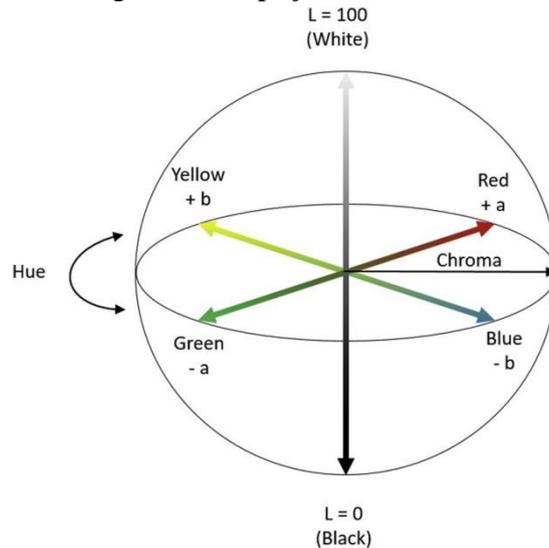
2.5 COLORIMETRIA

A colorimetria é a ciência e tecnologia que estuda, quantifica e descreve fisicamente a percepção humana das cores (CHOUDHURY, 2014). Segundo Broadbent (2001), a medição de cor tornou-se uma ferramenta indispensável no tingimento têxtil para combinar colorações, determinar diferenças de cor e elaborar formulações. Assim, fica evidente que a informação numérica da cor está se tornando essencial e compreender os fundamentos da medição de cores é crucial para a utilização adequada dessa tecnologia.

Inicialmente, é importante compreender que a cor não é uma propriedade intrínseca do objeto e sua percepção depende de fatores como: a distribuição do comprimento de onda da fonte de luz que ilumina o objeto, o grau de reflexão ou transmissão de cada comprimento de onda da luz incidente e a resposta visual do olho do observador ou do sensor óptico aos comprimentos de onda da luz (BROADBENT, 2001).

Para garantir a reprodutibilidade e fidelidade de uma cor, são necessários métodos de representação. Espaços de cores são uma forma de especificar numericamente uma cor, geralmente por meio de um trio de números representando posições em um espaço tridimensional (CHOUDHURY, 2014). Nas aplicações têxteis, a representação de cor é realizada com o auxílio do espaço tridimensional CIELab, ilustrado na Figura 7.

Figura 7 – Espaço de cores CIELab.



Fonte: Ly *et al.* (2020).

Neste modelo de representação colorística, os eixos de cores são baseados no fato de que uma cor não pode ser vermelha e verde, ou azul e amarela, simultaneamente, visto que essas cores se opõem (CHOUDHURY, 2015).

Os eixos do sistema referem-se a:

L^* – coordenada de luminosidade;

a^* – coordenada vermelho/verde, com $+a^*$ indicando vermelho e $-a^*$ indicando verde;

b^* – coordenada amarelo/azul, com $+b^*$ indicando amarelo e $-b^*$ indicando azul.

A partir das leituras de cor de diferentes amostras, é possível determinar o grau de desvio entre as cores. Esse desvio é chamado de ΔE e pode ser calculado utilizando a Equação 8 (GULRAJANI, 2010).

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad (8)$$

Onde ΔL representa a diferença entre as coordenadas L^* ; Δa é a diferença entre as coordenadas a^* e Δb é a diferença entre as coordenadas b^* .

Através de análises colorimétricas, também é possível determinar a intensidade da cor, conhecida como força colorística. A força de um corante está relacionada à sua capacidade de absorver luz. No caso de sólidos, mede-se a reflectância em vez da absorbância, porém sabe-se que um aumento na reflectância corresponde a uma diminuição na absorbância (GULRAJANI, 2010).

A teoria Kubelka-Munk descreve a interação da luz com o material, seja por absorção (K) ou espalhamento (S) e sua taxa de refletância (R) em um determinado comprimento de onda (CHOUDHURY, 2015). A força colorística do material é determinada pela relação K/S, conforme demonstrado na Equação 9.

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (9)$$

Onde K/S representa a força colorística; R é a fração de reflectância; K o coeficiente de absorção e S o coeficiente de difusão da luz.

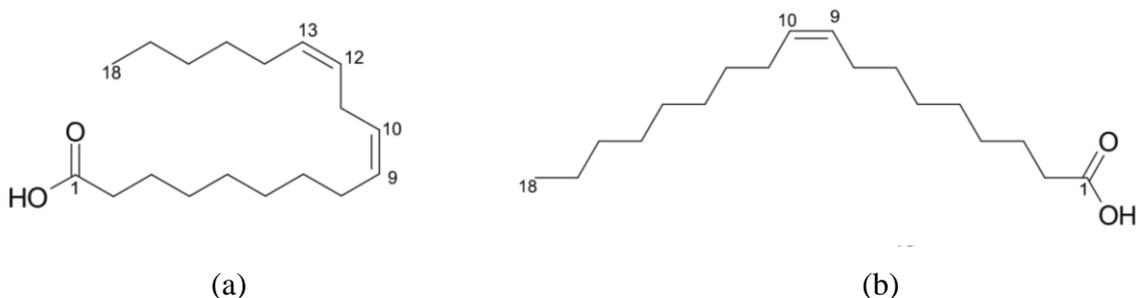
2.6 ÓLEO DE MILHO

O óleo de milho é um óleo vegetal obtido a partir do gérmen de milho, que é recuperado durante a produção de amido de milho e possui mais de 30% de óleo (APETREI, 2015). Em 2016, foram produzidas 3,5 milhões de toneladas de óleo de milho, representando cerca de 2% da produção mundial de óleo vegetal (MOREAU; HUMS, 2020).

O principal componente do óleo de milho bruto são os triacilgliceróis (95%), mas também estão presentes outros componentes como ácidos graxos livres, pigmentos, voláteis, fosfolipídios e ceras, sendo estes os principais componentes indesejáveis no óleo de milho bruto que são removidos por várias etapas de refino (MOREAU; HUMS, 2020).

O óleo de milho refinado possui em sua composição cerca de 50 a 60% de ácido linoleico (18:2), além de 20% a 30% de ácido oleico (18:1), sendo estes os componentes majoritários (APETREI, 2015). As estruturas químicas do ácido linoleico (18:2) e do ácido oleico (18:1) podem ser visualizadas nas Figuras 8a e 8b, respectivamente.

Figura 8 – Estrutura química do (a) ácido linoleico (18:2) e do (b) ácido oleico (18:1).



Fonte: Adaptado de Apetrei (2015).

2.7 SURFACTANTES

Os surfactantes são moléculas anfifílicas que atuam reduzindo a tensão superficial entre diferentes compostos, como na interface líquido-líquido, gás-líquido ou líquido-sólido. Para possuir essa propriedade, um surfactante deve conter uma estrutura com dois componentes químicos, de arranjos moleculares lipofílicos e hidrofílicos (HOLMBERG, 2002; SAKAMOTO *et al.*, 2017).

Normalmente, as moléculas de surfactantes possuem uma cadeia alquila com 8 a 22 carbonos. Essa cadeia é chamada de grupo hidrofóbico ou lipofílico, que apresenta afinidade com substâncias apolares. As moléculas de surfactante também possuem um grupo denominado hidrofílico, que tem afinidade com substâncias polares, como a água. Esse tipo de estrutura com características tanto hidrofílicas quanto hidrofóbicas é chamada de estrutura anfifílica (HOLMBERG, 2002; SAKAMOTO *et al.*, 2017).

Os surfactantes são classificados em aniônicos, catiônicos, não-iônicos e anfóteros. Nos surfactantes aniônicos, as moléculas hidrofílicas possuem cargas iônicas negativas. Os surfactantes catiônicos, por sua vez, apresentam cargas iônicas positivas. Os surfactantes anfóteros podem apresentar cargas positivas ou negativas, dependendo do pH do meio em que estão presentes. Por fim, os surfactantes não-iônicos não possuem carga iônica verdadeira, mas há uma concentração de carga relacionada com a parte polar do composto (HOLMBERG, 2002; SAKAMOTO *et al.*, 2017).

Os surfactantes não-iônicos mais comuns são aqueles à base de óxido de etileno (OE), denominados etoxilados, sendo que os mais representativos são os álcoois etoxilados. Cada molécula de OE contribui para a formação de regiões polares no surfactante. Quando os surfactantes etoxilados são adicionados a um sistema água-óleo, eles se orientam de forma a posicionar suas partes hidrofílicas em contato com a fase aquosa e suas partes hidrofóbicas na interface com a fase oleosa. Essa orientação molecular reduz a tensão superficial, promovendo a miscibilidade e a interação entre diferentes fases (HOLMBERG, 2002; SAKAMOTO *et al.*, 2017).

3 METODOLOGIA

Neste capítulo, são apresentados os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento deste trabalho. Os processos de beneficiamento têxtil foram conduzidos no Laboratório de Beneficiamento (LABENE), enquanto as análises colorimétricas foram realizadas no Laboratório Integrado Têxtil (LINTEX), ambos localizados no Departamento de Engenharia Têxtil da UFSC Campus Blumenau. O ensaio de solidez à luz foi realizado pelo Laboratório de Ensaio Físicos e Químicos Têxteis (LAFITE) do SENAI de Brusque. Além disso, o ensaio de FTIR foi realizado no Laboratório de Análise Térmica e Espectroscopia (LTE), da Coordenadoria Especial de Engenharia de Materiais da UFSC Campus Blumenau.

3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Os ensaios realizados neste estudo contaram com a utilização dos materiais e produtos químicos descritos no Quadro 2.

Quadro 2 – Materiais utilizados.

Material	Fornecedor	Descrição
Malha por trama de composição 100% algodão, com <i>rapport</i> jersey e gramatura 160 g/m ²	Sem informação	Substrato têxtil
Corante Direto Amarelo Tricel NG-LAL	TMX	Corante têxtil
Óleo de milho	Bunge	Meio de tingimento
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	CRQ	Agente oxidante
Hidróxido de sódio (NaOH)	NEON	Álcali
Cloreto de sódio (NaCl)	Sem informação	Eletrólito
Complex Fe 2	Werken	Complexante de íons metálicos
Colorperse R	ColorQuímica	Dispersante
Álcool laurílico 7 EO	ColorQuímica	Emulgador
Ácido fórmico (CH ₂ O ₂)	Lafan Química Fina	Ácido
Ácido acético (CH ₃ COOH)	CRQ Química	Ácido
Sabão em pó comercial	Unilever	Agente de lavagem

Fonte: Autora (2023).

No Quadro 3 são apresentados os equipamentos utilizados nas análises e experimentos, juntamente com seus respectivos modelos e fabricantes.

Quadro 3 – Equipamentos utilizados.

Equipamento	Modelo	Fabricante
Balança analítica	ATX	Shimadzu
Medidor de pH	PHS-3E	Satra
Agitador magnético com aquecimento	100M028	Matoli
Estufa	Luca-82/221	Lucadema
Máquina de tingimento	HT IR Dyer TC 2200	Tex Control
Foulard	FVH	Mathis
Crockmeter	CA-11	Kimak
Xenotest	150 S	Atlas
Espectrofotômetro de Absorbância UV/Visível	UV-M51	BEL Photonics
Espectrofotômetro de Reflectância UV/Visível	Spectrum 500	Datacolor
Espectrofotômetro de Infravermelho	Frontier	PerkinElmer

Fonte: Autora (2023).

3.2 PRÉ-ALVEJAMENTO

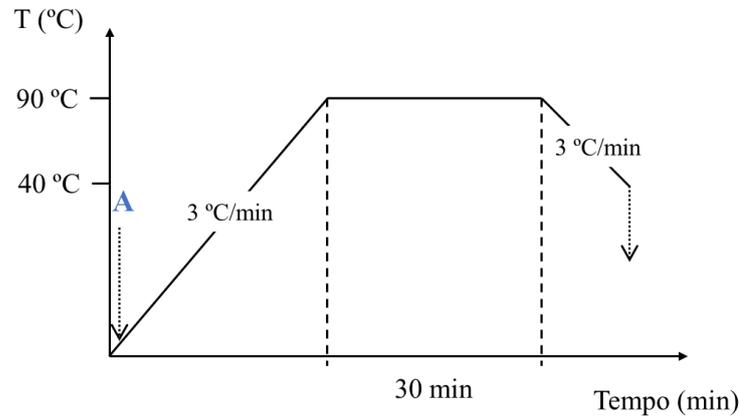
Considerando a utilização de um substrato cru de composição 100% algodão, que contém impurezas provenientes tanto da própria fibra quanto do processo de fabricação, foi realizado o pré-alvejamento para preparar o material. Esse processo tem como objetivo alcançar uma limpeza das fibras e obter uma qualidade ideal para a etapa subsequente de tingimento.

Utilizou-se peróxido de hidrogênio 50% (H₂O₂) juntamente com hidróxido de sódio 50% (NaOH), agente dispersante e sequestrante de íons de Ca²⁺ e Mg²⁺, Colorsperse R, da ColorQuímica, além de um complexante de ferro, Complex Fe 2, da Werken.

As condições de limpeza aplicadas ao substrato foram estabelecidas com base em métodos descritos por Karmakar (1999). O processo foi realizado em máquina de tingimento

HT IR Dyer TC 2200, com relação de banho de 1:20 e temperatura de 90 °C por 30 minutos. As demais condições são apresentadas na Figura 9.

Figura 9 – Processo de pré-alveamento.



Etapa de dosagem	Auxiliar	Concentração
A	Hidróxido de Sódio	3,0 g.L ⁻¹
	Peróxido de Hidrogênio	3,0 g.L ⁻¹
	Colorsperse R	2,0 g.L ⁻¹
	Complex Fe 2	1,0 g.L ⁻¹

Fonte: Autora (2023).

Ao final do processo de pré-alveamento, o banho residual foi descarregado em temperatura de 40 °C e as amostras foram enxaguadas em uma solução de ácido acético para neutralizar o pH. Após a neutralização, realizou-se um enxágue com água deionizada e a amostra foi levada à estufa para secagem em temperatura de 80 °C.

3.3 TINGIMENTO

Com o objetivo de determinar a condição ideal de tingimento com óleo de milho e analisar a influência da proporção óleo/água na intensidade colorística do substrato, foram realizando seis experimentos variando a proporção de óleo e água no banho de tingimento, sendo que as amostras foram comparadas com o processo de tingimento convencional.

Os ensaios foram realizados em máquina de tingimento HT IR Dyer TC 2200, sendo a massa de cada amostra de 1,0 g e relação de banho de 1:20. Na Tabela 1 estão descritas as variações empregadas nos experimentos, que foram realizados em triplicata.

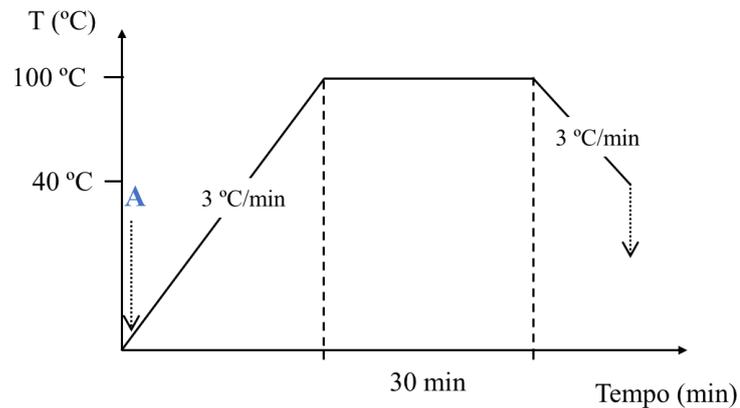
Tabela 1 – Quantidade de água e óleo empregadas nos tingimentos.

Tingimento	Quantidade de água (mL)	Quantidade de óleo (mL)
Convencional	20	0
50% óleo/50% água	10	10
60% óleo/40% água	8	12
70% óleo/30% água	6	14
80% óleo/20% água	4	16
90% óleo/10% água	2	18
100% óleo	0	10

Fonte: Autora (2023).

O corante utilizado foi o corante direto Amarelo Tricel NG-LAL, da TMX, em proporção de 3% sobre o peso do material (s.p.m.). O sal (NaCl) foi aplicado na concentração de 25,0 g.L⁻¹ e o pH dos banhos de tingimento foi mantido em 7,0 por meio da adição de ácido fórmico. Ainda, para os tingimentos com óleo, foi utilizado o surfactante álcool laurílico etoxilado 7 EO, da ColorQuímica, na concentração de 5,0 g.L⁻¹. A temperatura aplicada foi de 100 °C por 30 minutos. A Figura 10 expõe as condições do processo de tingimento.

Figura 10 – Processo de tingimento.



Etapa de dosagem	Tingimento	Auxiliar	Concentração
A	Convencional	Corante	3% s.p.m.
		Sal	25,0 g.L ⁻¹
	Com óleo	Corante	3% s.p.m.
		Sal	25,0 g.L ⁻¹
		Surfactante	5,0 g.L ⁻¹

Fonte: Autora (2023).

Após o tingimento, as amostras foram enxaguadas de forma manual em três etapas, utilizando chapa de aquecimento: a) com água a 70 °C; b) com solução aquosa 2,0 g.L⁻¹ de Colorperse R a 70 °C; c) com água a 70 °C.

Em seguida, as amostras foram secas em estufa a temperatura de 80 °C e o percentual de esgotamento do corante nos banhos de tingimento foi determinado com base na Equação 10.

$$Esgotamento (\%) = \frac{\text{Concentração inicial} - \text{Concentração final}}{\text{Concentração inicial}} \times 100 \quad (10)$$

3.3.1 Quantificação da concentração de corante

Para determinar a concentração de corante nos banhos residuais de tingimento, foi utilizada a técnica de espectrofotometria de absorvância na região do UV/Visível. O comprimento de onda de absorção máxima do corante foi determinado por meio de varredura realizada entre 300 e 800 nm.

Para a construção da curva de calibração, foram preparadas soluções de corante Amarelo Tricel NG-LAL em água deionizada, nas concentrações de 6,25 mg.L⁻¹, 12,5 mg.L⁻¹, 25,0 mg.L⁻¹, 50,0 mg.L⁻¹ e 100,0 mg.L⁻¹. A absorvância destes padrões foi medida e, em seguida, um gráfico de absorvância em função da concentração foi gerado. Por meio de análise de regressão linear, foi obtida a equação da reta para determinar a concentração do corante.

3.3.2 Redução de sal

A redução de sal no processo de tingimento foi avaliada para a proporção óleo/água que resultou no maior rendimento colorístico. A quantidade de sal foi reduzida em 10%, 20%, 50% e 100%, sendo aplicado, portanto, em concentrações de 22,5 g.L⁻¹, 20,0 g.L⁻¹, 12,5 g.L⁻¹ e 0,0 g.L⁻¹ de sal, respectivamente. Os demais parâmetros de tingimento não foram alterados.

3.3.3 Reutilização do óleo

A reutilização do óleo foi avaliada para as melhores condições de proporção óleo/água e concentração de sal. As outras variáveis mantiveram-se constantes, conforme apresentado no item “3.3 Tingimento”.

3.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

Para avaliar o efeito do tingimento sobre as fibras de algodão, os substratos foram examinados pela técnica de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), nos comprimentos de onda de 400 a 4000 cm^{-1} , em equipamento PerkinElmer Frontier.

Foram avaliados os substratos têxteis pré-alvejados, bem como os substratos após o tingimento convencional e após o tingimento com emprego de óleo de milho e suas respectivas formulações com redução de sal. Dessa forma, pode ser realizada uma análise da presença de diferentes grupos funcionais na estrutura dos materiais, devido a interação das moléculas ou átomos com radiação eletromagnética durante o processo de vibração molecular.

3.5 ANÁLISES COLORIMÉTRICAS

Os substratos foram avaliados quanto aos parâmetros colorimétricos utilizando um espectrofotômetro de reflectância Datacolor® Spectrum 500. As medições foram realizadas com especular excluída, utilizando abertura pequena (9 mm), sem filtro de 100% UV. O iluminante utilizado foi o D65 e o ângulo do observador foi configurado para 10°.

As amostras foram dobradas duas vezes ao meio, sendo que as leituras foram realizadas no direito técnico da amostra em cinco pontos distintos. Essa avaliação permitiu identificar as coordenadas L^* , a^* e b^* de cada substrato tingido, bem como o valor de força colorística (K/S) correspondente. Os resultados foram comparados com o método convencional de tingimento para cada processo de tingimento alternativo desenvolvido.

3.6 AVALIAÇÃO DOS NÍVEIS DE SOLIDEZ DA COR

A solidez da cor é uma propriedade importante de corantes e pigmentos aplicados em materiais têxteis. Refere-se à capacidade de um corante ou pigmento em manter sua cor original ou resistir à alteração de cor quando exposto a diferentes condições ou agentes de degradação durante a vida útil do material. Neste trabalho foram avaliados os níveis de solidez à lavagem, solidez à fricção e solidez à luz.

3.6.1 Solidez à lavagem

O procedimento de solidez à lavagem foi realizado a partir de uma adaptação do ensaio A1S da norma ABNT NBR ISO 105–C06: Solidez da cor à lavagem doméstica comercial. O princípio deste ensaio consiste em submeter a amostra têxtil ao processo de lavagem em contato com tecidos-testemunha especificados. Sendo assim, cada amostra tingida foi costurada entre dois tecidos-testemunha de composição 100% algodão, pré-alvejados e sem presença de branqueador óptico.

O procedimento foi realizado em máquina de tingimento HT IR Dyer TC 2200, onde inseriu-se a amostra e suas respectivas testemunhas, além de 150,0 mL de solução detergente em pó comercial em concentração de 4,0 g.L⁻¹ e 10 esferas de aço para maior atrito e circulação do banho. As amostras foram mantidas sob agitação por 30 minutos em temperatura de 40 °C.

Após o término do procedimento, as amostras foram enxaguadas de forma manual com duas porções distintas de água em temperatura ambiente. Em seguida, foram secas em estufa sob temperatura de 60 °C.

Por fim, avaliou-se a alteração de cor das amostras e a transferência de cor aos tecidos-testemunha por meio de leitura em espectrofotômetro de reflectância Datacolor® Spectrum 500, sendo calculada a alteração de escala de cinza com base na norma ABNT NBR ISO 105–A04, sendo 1 a nota mínima, que significa grande alteração da cor e 5 a nota máxima, que significa cor inalterada ou ótima solidez.

3.6.2 Solidez à fricção

O ensaio de solidez a fricção obedeceu aos procedimentos descritos na norma ABNT NBR ISO 105–X12: Solidez da cor à fricção. Os testes foram conduzidos em equipamento Crockmeter CA 11, da fabricante Kimak, utilizando tecido-testemunha de algodão pré-alvejado. Os ensaios foram realizados tanto em condições secas quanto úmidas. Para os ensaios úmidos, os tecidos-testemunha tiveram *pick-up* ajustado entre 95% e 100%, utilizando água deionizada e Foulard Laboratorial FVH, da Mathis.

Foram aplicados 20 ciclos de fricção, ou seja, dez vezes para frente e dez vezes para trás, com velocidade de repetição de um ciclo por segundo. Após o ensaio, os tecidos-testemunha foram avaliados em espectrofotômetro de reflectância Datacolor® Spectrum 500 e a alteração de escala de cinza foi calculada com base na norma ABNT NBR ISO 105–A04.

3.6.3 Solidez à luz

O ensaio de solidez à luz foi realizado no Laboratório de Ensaio Físicos e Químicos Têxteis (LAFITE) do SENAI de Brusque (SC), sendo conduzido de acordo com a norma ABNT NBR ISO 105–B02 – Solidez da cor à luz artificial: Ensaio da lâmpada de desbotamento de arco de xenônio.

No procedimento, as amostras foram submetidas à exposição luminosa por um período de 25 horas em equipamento Xenotest® 150 S. A avaliação da solidez da cor à luz foi realizada por meio de leituras colorimétricas em espectrofotômetro de reflectância Datacolor® Spectrum 500, comparando-se as amostras expostas à lâmpada de xenônio com as amostras não expostas. A alteração de escala de cinza foi calculada de acordo com a norma ABNT NBR ISO 105–A04.

3.7 DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Com o objetivo de compreender o mecanismo de transferência do corante do banho de tingimento para o substrato têxtil, estudou-se a cinética de adsorção da melhor condição de tingimento previamente determinada. Para tal, foram realizados oito tingimentos simultâneos, sendo que um caneco foi coletado antes do início do processo, em temperatura de 25,0 °C, e os demais canecos foram coletados em intervalos de 10 minutos após o início do processo de tingimento.

A concentração de corante nos banhos residuais foi determinada por leitura em espectrofotômetro de absorvância UV/Vis, e a partir da diferença entre a concentração inicial e a concentração final foi possível estimar a quantidade de corante adsorvida por grama de substrato nos tempos pré-determinados. Os resultados experimentais foram ajustados de acordo com os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, a fim de verificar qual modelo físico-químico melhor descreve o comportamento dos tingimentos.

3.8 DETERMINAÇÃO DA ISOTERMA DE ADSORÇÃO

Além das análises cinéticas, também foi avaliado o mecanismo de adsorção do corante ao substrato têxtil por meio de isotermas de adsorção. Com o objetivo de determinar o modelo que melhor descreve as interações entre o corante e substrato, foram realizados cinco tingimentos com diferentes concentrações de corante, sendo de 1,0%, 2,0%, 3,0%, 4,0% e 5,0%

sobre a massa do material têxtil. Os tingimentos foram executados conforme a melhor condição adotada na metodologia.

Os banhos de tingimento foram analisados antes e depois do processo por espectrofotometria UV/Vis, sendo que a concentração de corante no banho de tingimento foi determinada através da curva de calibração correspondente. Os dados obtidos foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PRÉ-ALVEJAMENTO

O substrato de algodão preparado pelo processo de pré-alvejamento apresentou uma base limpa e clara, mostrando-se adequado para a etapa de tingimento. Nesse sentido, nota-se que os produtos auxiliares utilizados no processo de pré-alvejamento foram eficientes no auxílio à limpeza e branqueamento do substrato. Os substratos cru e pré-alvejado foram avaliados por espectroscopia de reflectância e suas coordenadas colorimétricas podem ser visualizadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Coordenadas colorimétricas para o substrato de algodão cru e pré-alvejado.

Amostra	L*	a*	b*	K/S	Cor
Cru	87,27	1,81	13,95	0,34	
Pré-alvejado	94,11	0,00	4,37	0,06	

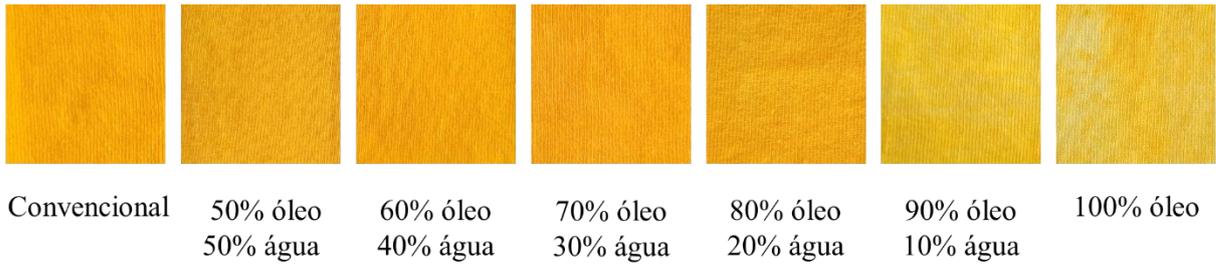
Fonte: Autora (2023).

Verifica-se um incremento na coordenada L* para o substrato submetido ao pré-alvejamento, o que indica uma maior luminosidade da cor. Quanto à coordenada a*, observa-se sua diminuição, o que significa que o substrato adquiriu uma tonalidade menos avermelhada. Com relação à coordenada b*, seu decréscimo indica a redução da cor amarelada da amostra. Por fim, a redução do valor de força colorística (K/S) indica uma cor mais clara se comparado ao substrato cru, o que demonstra a eficiência do processo de pré-alvejamento.

4.2 TINGIMENTO

O tingimento foi realizado em substrato de algodão pré-alvejado, utilizando corante direto Amarelo Tricel NG-LAL sob concentrações de 3% s.p.m. As amostras tingidas podem ser visualizadas na Figura 11 e as coordenadas colorimétricas obtidas são apresentadas na Tabela 3.

Figura 11 – Tingimentos em substrato de algodão.



Fonte: Autora (2023).

Tabela 3 – Coordenadas colorimétricas dos diferentes tingimentos.

Amostra	L*	a*	b*	K/S	Cor
Convencional	74,45 ± 0,23	24,71 ± 0,75	84,55 ± 0,36	12,87 ± 0,77	
50% óleo/50% água	75,52 ± 0,16	23,75 ± 0,23	81,92 ± 1,03	10,09 ± 0,39	
60% óleo/40% água	74,82 ± 0,13	25,49 ± 0,18	84,20 ± 0,35	11,84 ± 0,51	
70% óleo/30% água	74,15 ± 0,59	24,60 ± 0,53	85,10 ± 0,29	13,74 ± 0,58	
80% óleo/20% água	75,40 ± 0,31	23,88 ± 0,44	83,09 ± 0,13	10,95 ± 0,29	
90% óleo/10% água	79,83 ± 0,70	15,42 ± 0,66	81,96 ± 0,68	8,84 ± 0,41	
100% óleo	82,25 ± 1,22	13,52 ± 1,29	79,92 ± 0,97	8,09 ± 1,28	

Fonte: Autora (2023).

Em geral, os tingimentos realizados apresentaram ótimos níveis de igualização, com exceção do tingimento utilizando 100% óleo de milho, que apresentou elevado manchamento.

Com relação à intensidade colorística, o tingimento empregando 70% óleo e 30% água se destacou pela obtenção de um K/S de $13,74 \pm 0,58$, sendo este superior aos demais tingimentos. O tingimento empregando 100% óleo não apresentou bons resultados, obtendo a menor força colorística dentre os tingimentos testados, com K/S igual a $8,09 \pm 1,28$. O tingimento convencional, por sua vez, apresentou K/S de $12,87 \pm 0,77$.

Resultado semelhante foi obtido no estudo de Seemork *et al.* (2021), em que se avaliou o sistema bifásico de óleo de coco/água no tingimento reativo sem sal para o algodão. A proporção de óleo de coco para água de 3:1 conferiu os maiores rendimentos de cor, inclusive superior ao tingimento convencional de base aquosa.

Segundo Liu *et al.* (2021), no sistema de tingimento de dupla fase o óleo serve como fase externa para dispersar os corantes, enquanto a água serve como fase interna para inchar suficientemente o algodão e fixar os corantes. Logo, a quantidade de água aplicada no tingimento está intimamente relacionada com a área de superfície disponível no algodão para a absorção do corante.

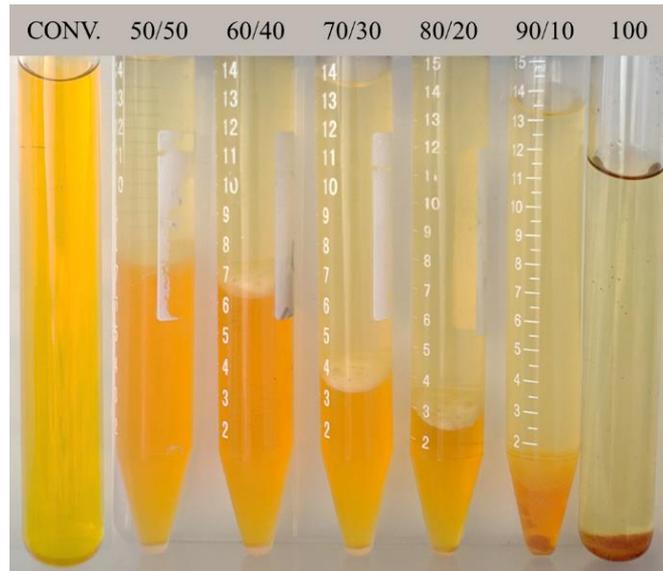
No tingimento de algodão com corantes diretos, Sawada e Ueda (2003) observaram que a força colorística dos substratos tingidos em sistema micelar reverso com baixo teor de água são comparativamente menores do que aqueles tingidos com teores de água mais elevados. A explicação é que a fibra de algodão não incha satisfatoriamente devido à falta de água. Como resultado, a formação insuficiente de poros na fibra impediria a difusão do corante, justificando a baixa igualização do tingimento em meio 100% óleo.

Entretanto, a proporção de óleo para água empregada no tingimento de fase dupla exerce uma influência significativa na capacidade de tingimento, tendo em vista que, em um meio bifásico, forma-se uma emulsão óleo/água e a taxa de transferência do corante do banho de tingimento para o substrato é afetada pela estabilidade dessa emulsão (SEEMORK *et al.*, 2021).

Em emulsões altamente estáveis, os corantes preferencialmente permanecem na emulsão ao invés de passarem para as fibras de algodão. Portanto, para as proporções testadas, quando a quantidade de água é superior a 30%, pode ocorrer a formação de uma emulsão consideravelmente estável, o que resulta em uma difusão desfavorável do corante. Desse modo, a estabilidade da emulsão deve ser controlada alterando a proporção de óleo para água (SEEMORK *et al.*, 2021).

Com relação aos banhos residuais de tingimento (Figura 12), observou-se que o óleo de milho preservou sua aparência original, permanecendo límpido e sem a presença de partículas em suspensão, indicando que o óleo de milho possui potencial para ser reutilizado.

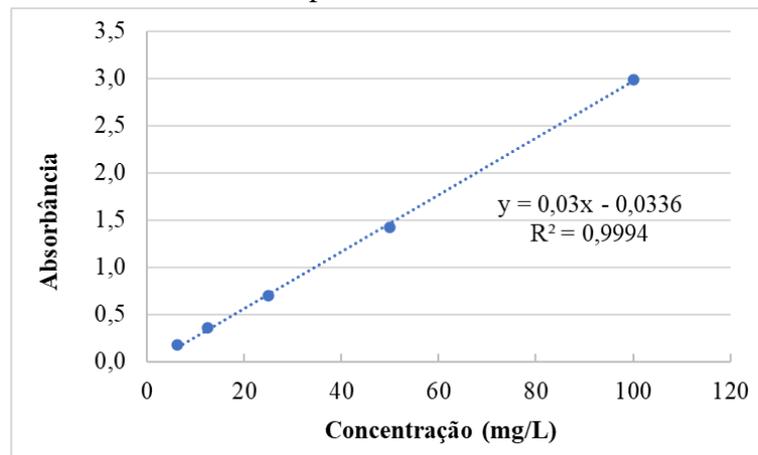
Figura 12 – Banhos residuais de tingimento.



Fonte: Autora (2023).

O esgotamento dos banhos foi calculado a partir da diferença da concentração inicial e final de corante, determinada através da curva de absorvância do corante (Figura 13). Os resultados obtidos são expressos na Tabela 4.

Figura 13 – Curva de absorvância para o corante direto Amarelo Tricel NG-LAL.



Fonte: Autora (2023).

Tabela 4 – Percentual de esgotamento de corante no banho após tingimento.

Código	Amostra	Esgotamento (%)	
		Água	Óleo
CONV.	Convencional	91,37	-
50/50	50% óleo/50% água	92,31	98,54
60/40	60% óleo/40% água	92,84	98,60
70/30	70% óleo/30% água	93,98	99,10
80/20	80% óleo/20% água	93,68	98,91
90/10	90% óleo/10% água	92,64	98,22
100	100% óleo	-	85,53

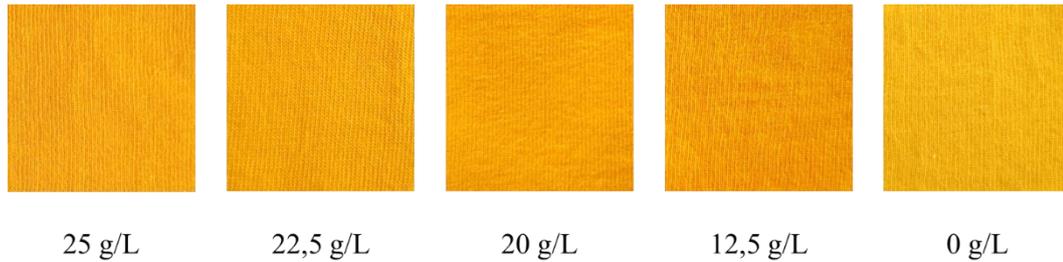
Fonte: Autora (2023).

Nota-se que o esgotamento de corante na fase água foi superior a 90% em todos os tingimentos testados. Além disso, o esgotamento na fase óleo foi superior a 98%, com exceção do tingimento empregando 100% óleo, em que se teve o menor esgotamento, igual a 85,53%. Os maiores esgotamentos foram obtidos para o sistema 70% óleo e 30% água, sendo que estes resultados corroboram as análises de força colorística, onde o sistema 70% óleo e 30% água obteve o maior K/S.

4.2.1 Redução de sal

A redução de sal no processo de tingimento foi avaliada para a melhor condição previamente estabelecida, no caso o tingimento utilizando 70% óleo e 30% água. A quantidade de sal foi reduzida em 10%, 20%, 50% e 100%, sendo aplicado, portanto, em concentrações de 22,5 g.L⁻¹, 20,0 g.L⁻¹, 12,5 g.L⁻¹ e 0,0 g.L⁻¹ de sal, respectivamente. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 14, sendo as coordenadas colorimétricas das amostras apresentadas na Tabela 5.

Figura 14 – Amostras de tingimentos com redução de sal.



Fonte: Autora (2023).

Tabela 5 – Coordenadas colorimétricas dos tingimentos com redução de sal.

Concentração de sal	L*	a*	b*	K/S	Cor
25,0 g.L ⁻¹	74,15 ± 0,59	24,60 ± 1,23	85,10 ± 0,29	13,74 ± 0,58	
22,5 g.L ⁻¹	74,78 ± 0,31	25,65 ± 0,53	86,93 ± 0,31	14,23 ± 0,83	
20,0 g.L ⁻¹	73,20 ± 0,23	27,84 ± 0,58	87,58 ± 0,60	16,54 ± 0,40	
12,5 g.L ⁻¹	72,65 ± 0,73	28,68 ± 1,01	87,06 ± 0,31	16,91 ± 0,77	
0,0 g.L ⁻¹	78,03 ± 0,38	20,06 ± 0,42	82,37 ± 0,49	8,62 ± 0,16	

Fonte: Autora (2023).

Observa-se que o aumento da força colorística é inversamente proporcional à concentração de sal no banho de tingimento, com exceção do processo livre de sal, em que a força colorística apresentou o menor valor dentre as amostras avaliadas. Por sua vez, destaca-se o processo com redução de 50% na concentração de sal, em que se obteve o maior K/S, sendo este igual a $16,91 \pm 0,77$.

Os banhos residuais dos tingimentos com redução de sal também foram avaliados e o esgotamento foi calculado, conforme apresentado na Figura 15 e na Tabela 6.

Figura 15 – Banhos residuais dos tingimentos com redução de sal.



Fonte: Autora (2023).

Tabela 6 – Esgotamento de corante nos tingimentos com redução de sal.

Amostra	Esgotamento (%)	
	Água	Óleo
25,0 g.L ⁻¹	93,98	99,10
22,5 g.L ⁻¹	94,26	99,15
20,0 g.L ⁻¹	95,53	99,32
12,5 g.L ⁻¹	95,79	99,40
0,0 g.L ⁻¹	91,11	98,66

Fonte: Autora (2023).

Observa-se que o menor esgotamento foi obtido no tingimento sem sal, o que justifica a menor intensidade da amostra. O tingimento com 12,5 g.L⁻¹ de sal, por sua vez, apresentou o maior esgotamento e também a maior intensidade colorística.

Os meios de tingimento aquosos sem a presença de eletrólitos possuem baixa capacidade de reduzir a repulsão eletrostática entre o corante e o substrato de algodão. No entanto, ao tingir no banho de óleo/água, um grau comparável de esgotamento do corante pode ser alcançado mesmo com a redução da concentração de sal. Esse fato pode ser explicado devido a presença do surfactante, sendo que o grupo polar da molécula do surfactante pode desempenhar um papel de auxiliar de tingimento (SAWADA; UEDA, 2003).

4.2.2 Reutilização do óleo

A reutilização do óleo, por sua vez, foi avaliada para o processo de tingimento composto por 70% óleo e 30% água, utilizando $12,5 \text{ g.L}^{-1}$ de sal, sendo estes os parâmetros que resultaram em maior intensidade colorística. O óleo foi reutilizado por três vezes consecutivas, sendo que a quantidade de óleo recuperado em cada processo pode ser visualizada Tabela 7.

Tabela 7 – Quantidade de óleo recuperado em cada reutilização.

Reutilização	Quantidade de óleo recuperado (mL)	Concentração de corante (mg.L^{-1})
1 ^a	$10,3 \pm 0,5$	$12,15 \pm 0,45$
2 ^a	$10,8 \pm 0,7$	$12,84 \pm 0,22$
3 ^a	$10,6 \pm 0,9$	$12,40 \pm 0,38$

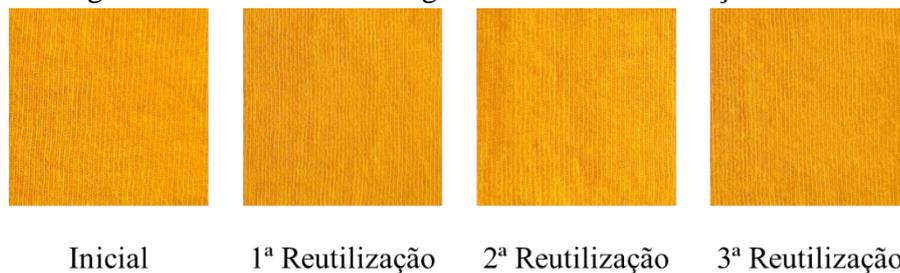
Fonte: Autora (2023).

Considerando que o processo estabelecido utiliza relação de banho de 1:20 em amostras de 1,0 g, o volume de banho aplicado é de 20 mL. Logo, a utilização de 70% óleo compreende 14 mL, portanto, a quantidade de óleo recuperado corresponde a cerca de 75% do óleo empregado no primeiro ciclo de tingimento.

Ainda, tendo em vista que o óleo carregava consigo uma pequena quantidade de corante, essa foi considerada e descontada na formulação dos ciclos de tingimento posteriores.

As amostras obtidas a partir do tingimento com reutilização de óleo podem ser visualizadas na Figura 16 e suas respectivas coordenadas colorimétricas estão dispostas na Tabela 8.

Figura 16 – Amostras de tingimentos com reutilização de óleo.



Fonte: Autora (2023).

Tabela 8 – Coordenadas colorimétricas dos tingimentos com reutilização de óleo.

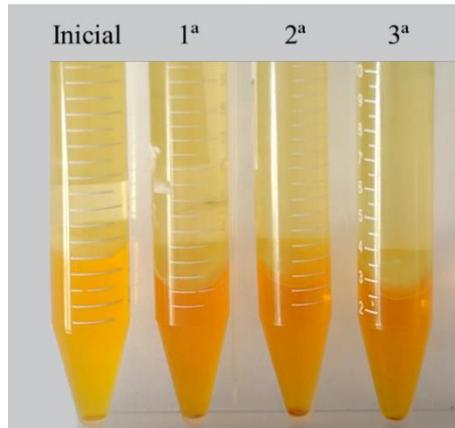
Reutilização	L*	a*	b*	K/S	Cor
-	72,65 ± 0,73	28,68 ± 1,01	87,06 ± 0,31	16,91 ± 0,77	
1 ^a	72,33 ± 0,26	29,26 ± 0,49	88,39 ± 0,21	16,60 ± 0,33	
2 ^a	72,20 ± 0,38	29,93 ± 0,43	88,71 ± 0,16	16,63 ± 0,18	
3 ^a	71,45 ± 0,50	28,30 ± 0,79	87,09 ± 0,89	16,46 ± 0,23	

Fonte: Autora (2023).

É possível observar que não houve alteração significativa na força colorística das amostras. Para determinar se existe uma diferença significativa entre as amostras, realizaram-se análises estatísticas de Análise de Variância (ANOVA) e teste de médias de Tukey. Os resultados das análises mostram que, ao nível de 5% de significância, não há diferença entre as amostras.

Também se avaliaram os banhos residuais dos tingimentos com reutilização de óleo (Figura 17), sendo os respectivos esgotamentos apresentados na Tabela 9.

Figura 17 – Banhos residuais dos tingimentos com reutilização de óleo.



Fonte: Autora (2023).

Tabela 9 – Esgotamento de corante nos tingimentos com reutilização de óleo.

Amostra	Esgotamento (%)	
	Água	Óleo
Inicial	95,79	99,40
1ª Reutilização	95,44	99,31
2ª Reutilização	94,38	99,35
3ª Reutilização	94,27	99,20

Fonte: Autora (2023).

Da mesma forma, observa-se o elevado esgotamento em todas as situações testadas. Esses resultados indicam que a reutilização do óleo de milho é viável para as condições de tingimento estabelecidas neste estudo.

As pesquisas de Liu *et al.* (2019) mostraram que a fixação do corante reativo e o valor de K/S dos tecidos de algodão diminuíram notavelmente nos três ciclos de tingimento adicionais, devido à hidrólise do óleo de cozinha usado. A explicação está no glicerol, um hidrolisado do óleo, que entra na fase aquosa durante o processo de tingimento e compete com as fibras celulósicas para reagir com os corantes. Contudo, o óleo pode ser refinado, sendo que após o refino do óleo, a fixação do corante e o valor de K/S tornaram-se os mesmos do primeiro ciclo de tingimento (LIU *et al.*, 2019).

Mu *et al.* (2019) avaliaram o tingimento reativo de algodão sem sal em sistema de óleo de algodão/água. No quinto ciclo de reutilização do óleo, observou-se uma ligeira diminuição do K/S. O óleo de semente de algodão foi então tratado para remover os ácidos graxos e o glicerol, sendo aplicado em um sexto ciclo de tingimento. O K/S obtido após o 6º ciclo de tingimento não apresentou diferença significativa em relação ao 1º ciclo de tingimento, mostrando a possibilidade de refino e reutilização do óleo.

No estudo de Seemork *et al.* (2021), o óleo de coco do banho de tingimento esgotado foi levado diretamente para reuso sem qualquer purificação adicional. A reutilização do óleo como um meio bifásico juntamente com água indicou resultados favoráveis, mostrando o potencial de reutilização do óleo de coco.

4.3 ENSAIOS DE SOLIDEZ

Os ensaios de solidez foram aplicados aos substratos tingidos com 70% óleo e 30% água, bem como ao substrato tingido pelo método convencional. Realizaram-se ensaios de solidez à lavagem, solidez à fricção e solidez à luz, de acordo com as normas ABNT. A avaliação de transferência e alteração de cor se deu pelo desvio de cor ΔE , calculado a partir das diferenças entre as coordenadas colorimétricas L^* , a^* e b^* das amostras.

4.3.1 Solidez à lavagem

No ensaio de solidez à lavagem, avaliou-se tanto a alteração de cor da amostra quanto a transferência de cor para os tecidos-testemunha. Na Tabela 10 estão dispostos os resultados para alteração de cor após ensaios de solidez à lavagem.

Observa-se que os níveis de solidez permaneceram na faixa de 4/5 a 5, demonstrando que a alteração de cor não é influenciada pelos processos de tingimento avaliados.

Tabela 10 – Alteração de cor após ensaio de solidez à lavagem.

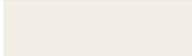
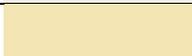
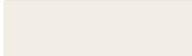
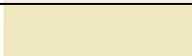
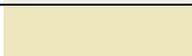
Amostra	Etapa	Cor	ΔE	Nota
Convencional	Antes		2,36	4/5
	Depois			
70/30 com 25,0 g.L ⁻¹ de sal	Antes		2,59	4/5
	Depois			
70/30 com 22,5 g.L ⁻¹ de sal	Antes		2,21	4/5
	Depois			
70/30 com 20,0 g.L ⁻¹ de sal	Antes		1,71	5
	Depois			
70/30 com 12,5 g.L ⁻¹ de sal	Antes		1,88	4/5
	Depois			

Fonte: Autora (2023).

Com relação à transferência de cor para os tecidos-testemunha (Tabela 11), constatou-se que o pior desempenho ocorreu no tingimento convencional, em que o ΔE apresentou valor

de 21,77. O melhor resultado, por sua vez, foi alcançado para o tingimento empregando 70% óleo de milho e 30% água, com utilização de 25,0 g.L⁻¹ de sal. Neste caso, o ΔE foi de 5,66.

Tabela 11 – Transferência de cor para os tecidos-testemunha em ensaio de solidez à lavagem.

Amostra	Etapa	Cor	ΔE	Nota
Convencional	Antes		21,77	2/3
	Depois			
70/30 com 25,0 g.L ⁻¹ de sal	Antes		5,66	4/5
	Depois			
70/30 com 22,5 g.L ⁻¹ de sal	Antes		16,85	2/3
	Depois			
70/30 com 20,0 g.L ⁻¹ de sal	Antes		17,51	2/3
	Depois			
70/30 com 12,5 g.L ⁻¹ de sal	Antes		17,83	2/3
	Depois			

Fonte: Autora (2023).

4.3.2 Solidez à fricção

Os ensaios de solidez à fricção, por sua vez, visaram avaliar a transferência de cor para tecidos-testemunha tanto secos quanto úmidos. Os resultados do ensaio de fricção à seco podem ser visualizados na Tabela 12, com os respectivos valores de ΔE . Nota-se que, de modo geral, a transferência de cor não foi influenciada pelos processos de tingimento avaliados, com baixa migração de cor para os tecidos-testemunha, sendo a nota de escala de cinza igual a 4/5 para todos os tingimentos avaliados.

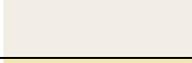
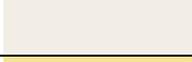
Tabela 12 – Transferência de cor para os tecidos-testemunha em ensaio de solidez à fricção a seco.

Amostra	Etapa	Cor	ΔE	Nota
Convencional	Antes		3,53	4/5
	Depois			
70/30 com 25,0 g.L ⁻¹ de sal	Antes		2,88	4/5
	Depois			
70/30 com 22,5 g.L ⁻¹ de sal	Antes		2,93	4/5
	Depois			
70/30 com 20,0 g.L ⁻¹ de sal	Antes		3,50	4/5
	Depois			
70/30 com 12,5 g.L ⁻¹ de sal	Antes		3,80	4/5
	Depois			

Fonte: Autora (2023).

Na Tabela 13 estão dispostos os resultados de transferência de cor para os tecidos-testemunha no ensaio de solidez à fricção à úmido.

Tabela 13 – Transferência de cor para os tecidos-testemunha em ensaio de solidez à fricção a úmido.

Amostra	Etapa	Cor	ΔE	Nota
Convencional	Antes		24,26	2
	Depois			
70/30 com 25,0 g.L ⁻¹ de sal	Antes		32,94	2
	Depois			
70/30 com 22,5 g.L ⁻¹ de sal	Antes		28,33	2
	Depois			
70/30 com 20,0 g.L ⁻¹ de sal	Antes		21,62	2
	Depois			
70/30 com 12,5 g.L ⁻¹ de sal	Antes		36,12	1/2
	Depois			

Fonte: Autora (2023).

Observa-se que em todos os tingimentos avaliados houve transferência de cor significativa, com notas variando de 1/2 a 2, indicando baixa solidez. Contudo, o tingimento empregando 70% óleo de milho e 30% água com 20,0 g.L⁻¹ de sal apresentou a melhor solidez à fricção à úmido, enquanto o tingimento empregando 70% óleo de milho e 30% água com 12,5 g.L⁻¹ de sal teve o pior desempenho.

4.3.3 Solidez à luz

Para a avaliação da solidez à luz, as amostras tingidas foram expostas à lâmpada de xenônio por período de 25 horas. Em seguida, avaliou-se as coordenadas colorimétricas e calculou-se o desvio de cor ΔE e a nota de escala de cinza, sendo os resultados expostos na Tabela 14.

Tabela 14 – Alteração de cor após ensaio de solidez à luz.

Amostra	Etapa	Cor	ΔE	Nota
Convencional	Antes		1,20	5
	Depois			
70/30 com 25,0 g.L ⁻¹ de sal	Antes		1,06	5
	Depois			
70/30 com 22,5 g.L ⁻¹ de sal	Antes		0,95	5
	Depois			
70/30 com 20,0 g.L ⁻¹ de sal	Antes		1,01	5
	Depois			
70/30 com 12,5 g.L ⁻¹ de sal	Antes		0,83	5
	Depois			

Fonte: Autora (2023).

Nota-se que todos os tingimentos avaliados apresentaram excelentes níveis de solidez à luz, com nota 5 de solidez e ΔE variando entre 0,83 e 1,20, o que mostra que o emprego de óleo de milho e a redução de sal no tingimento com óleo não alteram as características do corante no que diz respeito a solidez à luz.

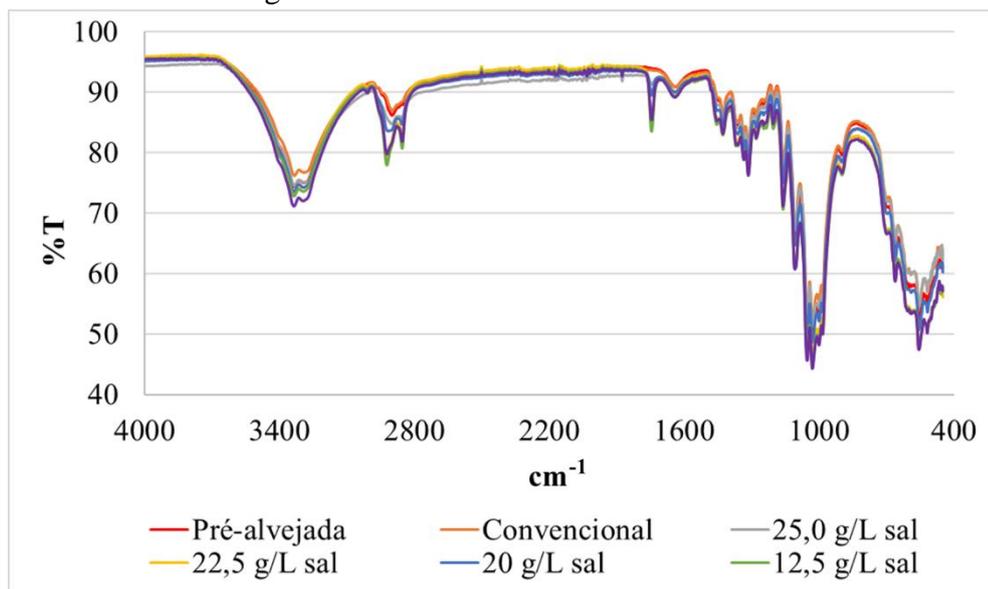
4.4 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

Os substratos têxteis foram caracterizados por meio da técnica de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier, que avalia os grupamentos químicos presentes na amostra. Essa caracterização foi realizada em substrato pré-alvejado, em substrato tingido pelo método convencional, bem como em substratos tingidos com 70% óleo de milho e 30% água e suas formulações visando a redução de sal.

Vale ressaltar que as medidas de transmitância sofrem interferência da porosidade do substrato têxtil, que permite a passagem de luz de maneira não uniforme. Nesse sentido, as caracterizações têm caráter qualitativo, servindo de indicativo da presença de determinados grupos funcionais na superfície do substrato.

Na Figura 18 são mostradas as leituras para os diferentes substratos avaliados. Percebe-se um comportamento muito semelhante em todas as curvas, o que mostra que os tingimentos não alteraram a estrutura química do substrato.

Figura 18 – Análise FTIR dos substratos.



Fonte: Autora (2023).

A banda larga visível na região entre 3700 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} se deve às vibrações de alongamento dos grupos hidroxila (OH), decorrentes das ligações de hidrogênio intramolecular e intermolecular presentes nas moléculas de celulose (ABIDI; CABRALES; HAIGLER, 2014; LENGOWSKI, 2012).

A região do espectro entre 2800-3000 cm^{-1} contém vibrações atribuídas ao alongamento assimétrico e simétrico de grupos CH_2 . As bandas na região de 1800-1500 cm^{-1} são atribuídas à flexão O-H da água adsorvida no substrato e aos estiramentos $\text{C}=\text{O}$, relacionados com a presença de proteínas, aminoácidos ou pectinas. As bandas de absorção entre 1400 cm^{-1} e 1300 cm^{-1} são relativas às vibrações de flexão dos grupos C-H e C-O dos anéis aromáticos da celulose (ABIDI; CABRALES; HAIGLER, 2014; LENGOWSKI, 2012; PORTELLA *et al.*, 2016).

Ainda, o pico em 1730 cm^{-1} é característico do grupo carboxila da hemicelulose, já os picos observados entre 1100 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} estão relacionadas às vibrações de estiramento C-O e O-H do polissacarídeo na celulose (PORTELLA *et al.*, 2016).

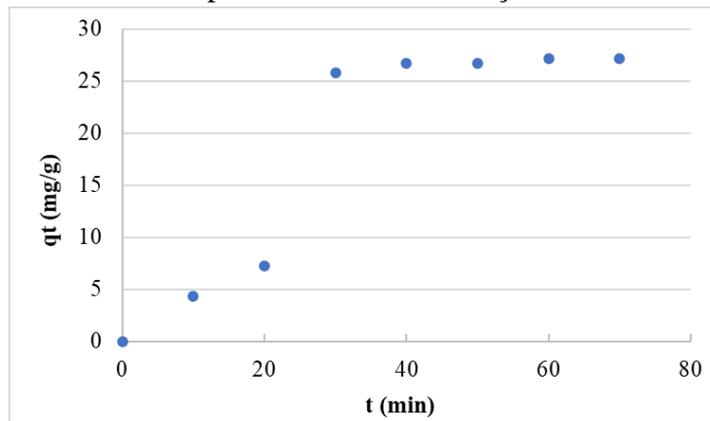
4.5 CINÉTICA DE TINGIMENTO

A cinética de tingimento foi avaliada somente para o tingimento contendo 70% óleo e 30% água com 12,5 g.L^{-1} de sal, sendo estes os parâmetros que resultaram em maior intensidade colorística dentre os tingimentos testados.

O comportamento cinético da adsorção de corante pelo substrato de algodão foi analisado com base nos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, apresentados anteriormente nas Equações 1 e 2, respectivamente. As análises cinéticas foram efetuadas separadamente para a fase água e para a fase óleo.

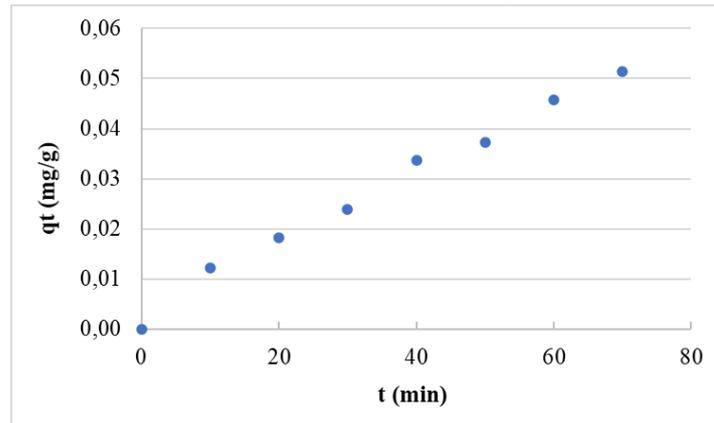
Na Figura 19 é possível observar o efeito do tempo de contato na adsorção de corante da fase água, enquanto na Figura 20 tem-se o efeito do tempo de contato na adsorção de corante da fase óleo.

Figura 19 – Efeito do tempo de contato na adsorção de corante da fase água.



Fonte: Autora (2023).

Figura 20 – Efeito do tempo de contato na adsorção de corante da fase óleo.



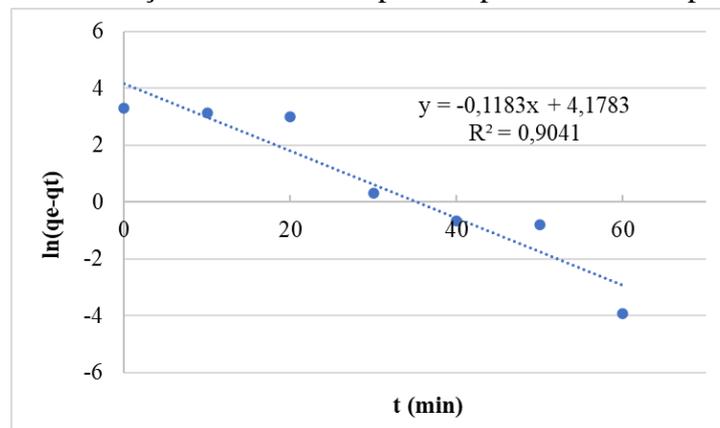
Fonte: Autora (2023).

Para a fase água, observa-se que inicialmente a taxa de adsorção do corante foi relativamente rápida. O equilíbrio de adsorção foi atingido em 30 minutos, sendo a quantidade de corante retida igual a $27,20 \text{ mg.g}^{-1}$ de substrato.

Para a fase óleo, a taxa de adsorção do corante manteve um padrão próximo à linearidade ao longo de todo o tingimento, sendo que ao término do processo o equilíbrio de adsorção ainda não havia sido alcançado. Entretanto, para análise do comportamento cinético considerou-se o equilíbrio no tempo de 70 minutos, em que a quantidade de corante retida pelo substrato foi de $0,051 \text{ mg.g}^{-1}$.

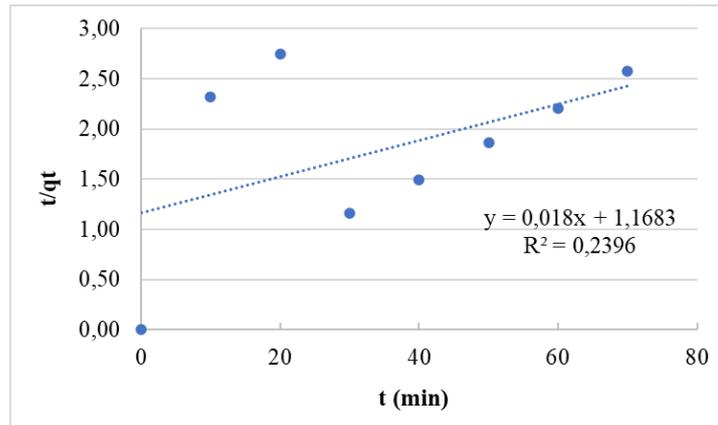
O ajuste linear dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a fase água são apresentados nas Figuras 21 e 22, respectivamente.

Figura 21 – Linearização do modelo de pseudo-primeira ordem para fase água.



Fonte: Autora (2023).

Figura 22 – Linearização do modelo de pseudo-segunda ordem para fase água.

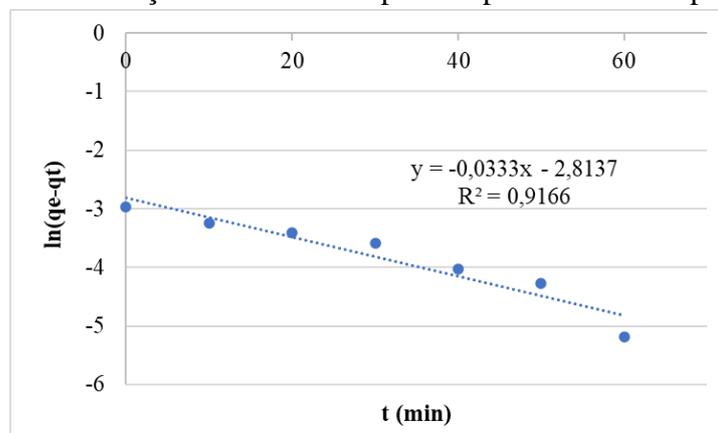


Fonte: Autora (2023).

Com base nos gráficos apresentados nas Figuras 21 e 22, o modelo que melhor descreveu a adsorção do corante da fase água pelo substrato foi o modelo de pseudo-primeira ordem, visto que os dados experimentais mostram bom ajuste linear, com R^2 igual a 0,9041. Para o modelo de pseudo-segunda ordem, os dados não tiveram um bom ajuste, sendo o valor de R^2 igual a 0,2396.

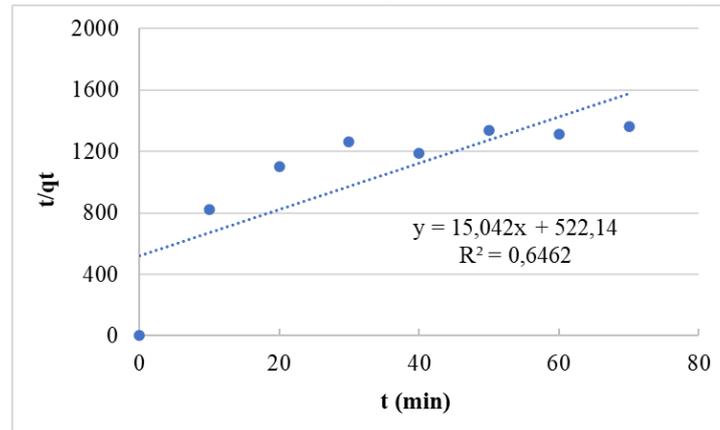
Com relação à cinética de adsorção da fase óleo, o ajuste linear dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem são apresentados nas Figuras 23 e 24, respectivamente.

Figura 23 – Linearização do modelo de pseudo-primeira ordem para fase óleo.



Fonte: Autora (2023).

Figura 24 – Linearização do modelo de pseudo-segunda ordem para fase óleo.



Fonte: Autora (2023).

Com base nos gráficos apresentados nas Figuras 23 e 24, o modelo que melhor descreveu a adsorção do corante da fase óleo pelo substrato foi o de pseudo-primeira ordem, visto que os dados experimentais mostram bom ajuste linear, com R^2 igual a 0,9166. Para o modelo de pseudo-segunda ordem, o valor de R^2 obtido foi de 0,6462.

Na Tabela 15 os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem são comparados, tanto para a fase água quanto para a fase óleo.

Tabela 15 – Resultados dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para as fases água e óleo.

		Modelo de pseudo-primeira ordem		
Fase	$q_{e,exp}(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K (\text{min}^{-1})$	$q_{e,calc}(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
Água	27,20	0,1183	65,25	0,9041
Óleo	0,051	0,0333	0,06	0,9166
		Modelo de pseudo-segunda ordem		
Fase	$q_{e,exp}(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K (\text{g fibra} \cdot \text{mg corante}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$q_{e,calc}(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
Água	27,20	$2,773 \cdot 10^{-4}$	55,56	0,2396
Óleo	0,051	0,4333	0,07	0,6462

Fonte: Autora (2023).

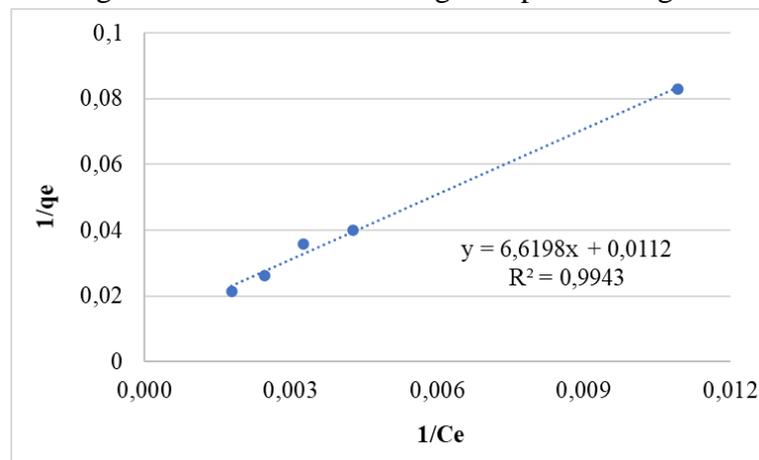
A partir dos resultados obtidos, pode-se afirmar que os mecanismos de adsorção de corante no substrato tanto da fase água quanto da fase óleo são regidos pelo modelo cinético de pseudo-primeira ordem, indicando que a natureza de adsorção é física (ANDIA, 2009).

4.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Assim como nos estudos cinéticos, decidiu-se prosseguir com a análise de isotermas de adsorção apenas para o tingimento contendo 70% óleo e 30% água com $12,5 \text{ g.L}^{-1}$ de sal, sendo estes os parâmetros que resultaram em maior intensidade colorística dentre os tingimentos testados. Da mesma forma, as análises de isoterma foram efetuadas separadamente para a fase água e para a fase óleo.

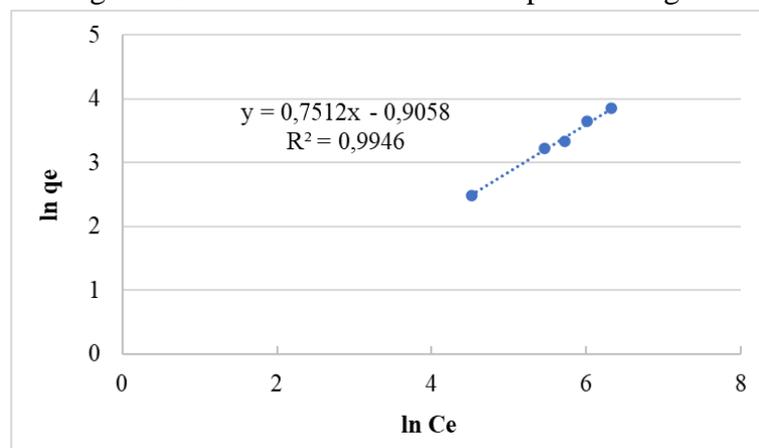
Os dados experimentais obtidos para os processos de adsorção foram estudados com base nos modelos de Langmuir e de Freundlich. Para a fase água, os gráficos linearizados das isotermas de Langmuir e Freundlich são mostrados nas Figuras 25 e 26, respectivamente.

Figura 25 – Isoterma de Langmuir para fase água.



Fonte: Autora (2023).

Figura 26 – Isoterma de Freundlich para fase água.

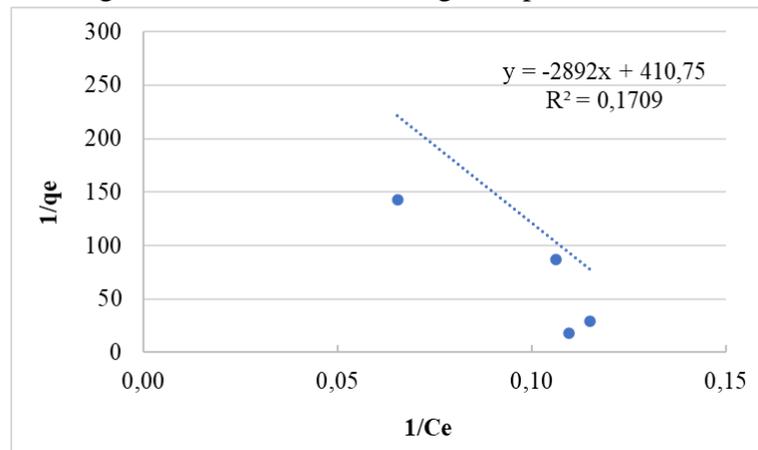


Fonte: Autora (2023).

Conforme observado nas Figuras 25 e 26, tanto o modelo de Langmuir, quanto o modelo de Freundlich parecem ser adequados à representação do processo de tingimento na fase aquosa, visto que em ambos os casos o valor de R^2 é superior a 0,99.

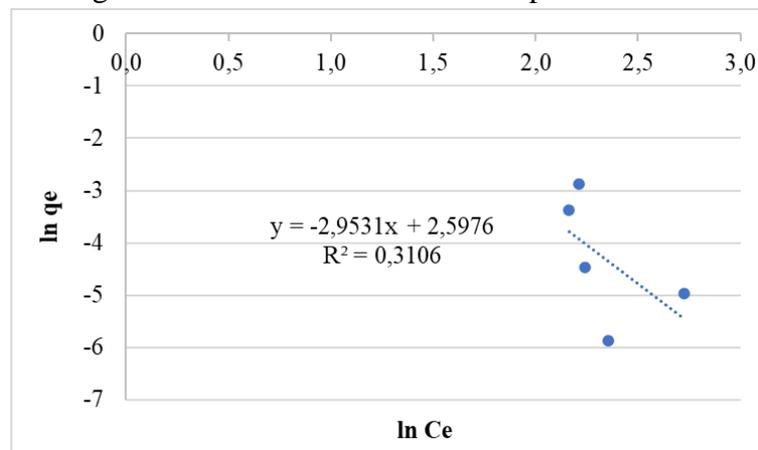
Com relação à fase óleo do tingimento, o gráfico linearizado da isoterma de Langmuir é mostrado na Figura 27, enquanto o gráfico linearizado de Freundlich pode ser visto na Figura 28.

Figura 27 – Isotherma de Langmuir para fase óleo.



Fonte: Autora (2023).

Figura 28 – Isotherma de Freundlich para fase óleo.



Fonte: Autora (2023).

Nota-se que os dois modelos não se mostram adequados à representação do processo de tingimento na fase óleo, tendo em vista os baixos valores de R^2 obtidos. Contudo, a isoterma de Freundlich apresenta maior R^2 , igual a 0,3106, enquanto a isoterma de Langmuir apresenta R^2 de 0,1709. Este resultado corrobora o fato de que o tingimento ocorre efetivamente por meio

da fase aquosa e que a fase oleosa serve apenas como veículo de transporte do corante e não da interação corante–fibra.

Na Tabela 16 os modelos isotérmicos de Langmuir e de Freundlich são comparados, tanto para a fase água quanto para a fase óleo.

Tabela 16 – Comparação dos modelos isotérmicos de Langmuir e de Freundlich.

Isoterma	Parâmetros	Fase	
		Água	Óleo
Langmuir	$q_{max} (mg \cdot g^{-1})$	89,2857	0,0024
	$K_L (L \cdot g^{-1})$	0,0017	-0,1420
	R_L	0,8688	1,000
	R^2	0,9943	0,1709
Freundlich	$K_F (L \cdot g^{-1})$	0,4042	13,4315
	n	0,7512	-2,9531
	R^2	0,9946	0,3106

Fonte: Autora (2023).

No modelo de Langmuir, o valor do fator de equilíbrio R_L indica se a adsorção é favorável ou não. Quando R_L se encontra no intervalo $0 \leq R_L \leq 1$, tem-se uma adsorção favorável, quando $R_L = 0$ assume-se que a adsorção é forte e irreversível e quando $R_L > 1$, tem-se uma adsorção desfavorável (SOUZA, 2013).

Para a fase água, o valor de R_L foi de 0,8688, indicando que o processo de adsorção é favorável. Assim, o modelo de Langmuir se mostra adequado à esta modelagem experimental. A fase óleo, por sua vez, também se mostrou compatível com o modelo de Langmuir, apresentando R_L igual a 1,000, estando no limite de uma adsorção favorável.

De acordo com Salem (2010) e Nascimento *et al.* (2014), no modelo isotérmico de Langmuir tem-se uma forte interação entre corante e fibra, resultante da diferença de polaridade entre as espécies.

Com relação ao modelo isotérmico de Freundlich, quanto maior o valor do coeficiente K_F maior a capacidade de adsorção pelo material adsorvente, no caso o substrato de algodão (SOUZA, 2013). A fase água apresenta K_F de 0,4042, enquanto a fase óleo apresenta K_F de 13,4315, o que indica que a capacidade de adsorção de corante pelo substrato é significativamente maior na fase óleo.

O fator n aponta a força de adsorção, sendo que para se ter uma adsorção favorável n deve estar contido no intervalo entre 1 e 10. Para o processo de tingimento avaliado, a fase água apresenta n igual a 0,7515, já a fase óleo apresenta n igual a -2,9531. Esses resultados mostram que, segundo o modelo de Freundlich, a adsorção não é favorável para nenhuma das fases. Contudo, o valor de n é superior para a fase água, indicando que a adsorção é mais favorável em meio aquoso.

5 CONCLUSÕES

O presente estudo avaliou a eficácia do emprego de óleo de milho no processo de tingimento de algodão com corante direto, bem como a redução da concentração de sal e a viabilidade de reutilização do óleo de milho.

A proporção óleo/água foi investigada, sendo que o tingimento composto por 70% óleo de milho e 30% água obteve a maior intensidade colorística, inclusive superior ao método convencional. Com relação aos percentuais de esgotamento de corante, estes apresentaram comportamento que corrobora os resultados, em que o tingimento composto por 70% óleo de milho e 30% água teve o melhor desempenho.

A partir da determinação da melhor proporção óleo/água, foi avaliado o efeito da redução de sal, sendo que a formulação com 50% de redução de sal obteve o rendimento colorístico mais elevado. Ainda com relação ao estudo da redução de sal, foram realizados ensaios de solidez à lavagem, à fricção e à luz, sendo obtidos resultados diversos. Contudo, para todos os ensaios, pelo menos uma formulação com óleo de milho apresentou melhores resultados de ΔE se comparado ao tingimento convencional.

No que diz respeito aos ensaios de FTIR, não se observam modificações nas bandas de transmitância a partir dos tingimentos com óleo se comparado ao processo convencional.

Para a melhor condição de tingimento, ou seja, para a formulação contendo 70% óleo e 30% água com redução de 50% de sal, estudou-se a possibilidade da reutilização do óleo de milho. Após três ciclos de tingimento, o K/S obtido não apresentou diferença significativa em relação ao primeiro ciclo de tingimento, mostrando a viabilidade da reutilização do óleo de milho.

Com base nos estudos cinéticos, foi observado que os mecanismos de adsorção de corante no substrato, tanto na fase aquosa quanto na fase oleosa, seguem o modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Esses resultados indicam que a adsorção tem uma natureza física e está em conformidade com o mecanismo de tingimento esperado para corantes diretos.

As análises das isotermas revelaram que o modelo de Langmuir foi o mais adequado para representar o tingimento na fase aquosa, indicando adsorção favorável e forte interação entre corante e fibra. Por outro lado, os dados da fase oleosa não se ajustaram adequadamente nem ao modelo de Langmuir nem ao modelo de Freundlich. Isso pode ser atribuído ao fato de que o tingimento ocorre por meio da fase aquosa, enquanto a fase oleosa desempenha apenas o papel de veículo de transporte do corante, não sendo responsável pela interação direta entre o corante e a fibra.

Dessa forma, através da realização deste estudo, foi possível constatar que o emprego de óleo de milho no tingimento de algodão com corante direto mostra-se uma alternativa promissora, uma vez que proporciona uma redução significativa no consumo de água e de sais, sem afetar as propriedades do tingimento em comparação com o método convencional.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, foram identificadas as seguintes propostas para dar continuidade ao estudo:

- Avaliar o emprego do óleo de milho no tingimento de algodão com corantes reativos;
- Avaliar o emprego do óleo de milho no tingimento de outras fibras;
- Determinar a relação de banho mais adequada ao processo de tingimento com óleo;
- Avaliar o emprego de outros surfactantes;
- Caracterizar a emulsão desenvolvida.

REFERÊNCIAS

ABIDI, Nouredine; CABRALES, Luis; HAIGLER, Candace H.. Changes in the cell wall and cellulose content of developing cotton fibers investigated by FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 100, p. 9-16, jan. 2014. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.074>. Acesso em: 10 jun. 2023.

ADANUR, Sabit. **Handbook of Weaving**. 1ª ed. Boca Raton: CRC Press, 2001. 446 p. (Sulzer Textil Limited Switzerland).

ANDIA, Javier Paúl Montalvo. **Remoção de Boro de Águas e Efluentes de Petróleo por Adsorção**. 2009. 120 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/colecao.php?strSecao=resultado&nrSeq=14605@1&msg=28#>. Acesso em: 15 maio 2023.

APETREI, Constantin. **Corn and Coconut Oil: Antioxidant Properties, Uses and Health Benefits**. Nova York: Nova Science Publishers, 2015. 244 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 105 A-04: Têxteis - Ensaio de solidez da cor - Parte A04: Método para avaliação instrumental do grau de transferência da cor a tecidos-testemunha**. 1 ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2007. 2 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 105 B-02: Têxteis - Ensaio de solidez da cor - Parte B02: Solidez da cor à luz artificial: Ensaio da lâmpada de desbotamento de arco de xenônio**. 2 ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2019. 38 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 105 C-06: Têxteis - Ensaio de solidez da cor - Parte C06: Solidez da cor à lavagem doméstica e comercial**. 2 ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2010. 10 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 105 X-12: Têxteis - Ensaio de solidez da cor - Parte X12: Solidez da cor à fricção**. 2 ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2019. 5 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS PRODUTORES DE ALGODÃO. **Relatório de Safra Março 2023**. Brasília, 2023. Disponível em: https://www.abrapa.com.br/SiteAssets/Lists/Noticias/EditForm/Relatorio_safra_Abrapa.13mar2023_VF.pdf. Acesso em: 01 jun. 2023.

BAIRABATHINA, Venkatesh *et al.* A Review on Reverse Micellar Approach for Natural Fiber Dyeing. **Coloration Technology**, v. 138, n. 4, p. 329-341, ago. 2022. Wiley. <https://doi.org/10.1111/cote.12605>.

BEHERA, B. K.; HARI, P.K. **Woven Textile Structure: Theory and Applications**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2010. 454 p. (Woodhead Publishing Series in Textiles).

BELTRÃO, Napoleão Esberard de Macêdo; ARAÚJO, Alderi Emídio de. **Algodão: o Produtor Pergunta, a Embrapa Responde**. Embrapa Algodão. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2004. 265p. (Coleção 500 Perguntas, 500 Respostas). Disponível em: <https://mais500p500r.sct.embrapa.br/view/pdfs/90000001-ebook-pdf.pdf>. Acesso em: 01 jun. 2023.

BROADBENT, Arthur. **Basic Principles of Textile Coloration**. Bradford: Society Of Dyers And Colourists, 2001. 578 p.

BURKINSHAW, Stephen M. **Physico-Chemical Aspects of Textile Coloration**. Leeds: Wiley, 2016. 640 p.

CHAPMAN, R. A. **Applications of Nonwovens in Technical Textiles**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2010. 224 p. (Woodhead Publishing Series in Textiles).

CHOUDHURY, Asim Kumar Roy. **Principles of Colour Appearance and Measurement: Volume 1: Object Appearance, Colour Perception and Instrumental Measurement**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2014. 425 p. (Woodhead Publishing Series in Textiles).

CHOUHDURY, Asim Kumar Roy. **Principles of Colour Appearance and Measurement: Volume 2: Visual Measurement of Colour, Colour Comparison and Management.** Cambridge: Woodhead Publishing, 2015. 375 p. (Woodhead Publishing Series in Textiles).

CLARK, M. **Handbook of Textile and Industrial Dyeing: Volume 1: Principles, Processes and Types of Dyes.** Cambridge: Woodhead Publishing, 2011a. 671 p. (Woodhead Publishing Series in Textiles).

CLARK, M. **Handbook of Textile and Industrial Dyeing: Volume 2: Applications of Dyes.** Cambridge: Woodhead Publishing, 2011b. 316 p. (Woodhead Publishing Series in Textiles).

EICHHORN, S. J. *et al.* **Handbook of Textile Fibre Structure: Volume 1: Fundamentals and Manufactured Polymer Fibres.** 1^a ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2009a. 528 p. (Woodhead Publishing Series in Textiles).

EICHHORN, S. J. *et al.* **Handbook of Textile Fibre Structure: Volume 2: Natural, Regenerated, Inorganic and Specialist Fibres.** 1^a ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2009b. 536 p. (Woodhead Publishing Series in Textiles).

GANDHI, K. L. **Woven Textiles: Principles, Technologies and Applications.** 2^a ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2019. 473 p. (The Textile Institute Book Series).

GAO, Aiqin *et al.* Design of the Reactive Dyes Containing Large Planar Multi-Conjugated Systems and Their Application in Non-Aqueous Dyeing. **Chinese Journal Of Chemical Engineering**, [S.L.], v. 54, p. 264-271, fev. 2023. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cjche.2022.03.013>.

GIACOMINI, Fernando. **Tingimento de seda com corante natural erva-mate (*Ilex paraguariensis*).** 2014. 105 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2014. Disponível em:
http://repositorio.uem.br:8080/jspui/bitstream/1/6316/1/Fernando%20Giacomini_2014.pdf.
Acesso em: 12 jun. 2023.

GORDON, S.; HSIEH, Y. L.. **Cotton: Science and Technology**. 1ª ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2007. 568 p. (Woodhead Publishing Series in Textiles).

GULRAJANI, M. L. **Colour Measurement**: Principles, Advances and Industrial Applications. 1ª ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2010. 433 p. (Woodhead Publishing Series in Textiles).

HANDE, Pratik *et al.* A Process For Dyeing Cotton With Direct Dyes Possessing Primary Aromatic Amino Groups Furnishing Wash Fastness Exhibited By Reactive Dyes. **Coloration Technology**, [S.L.], v. 138, n. 3, p. 248-254, 2022. <http://dx.doi.org/10.1111/cote.12586>.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-Second Order Model For Sorption Processes. **Process Biochemistry**, [S.L.], v. 34, n. 5, p. 451-465, jul. 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0032-9592\(98\)00112-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0032-9592(98)00112-5).

HOLMBERG, Krister. **Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry**. Conjunto de 2 Volumes. Chichester: John Wiley & Sons, 2002. 1120 p.

HOUCK, Max M. **Identification of Textile Fibers**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2009. 390 p. (Woodhead Publishing Series in Textiles).

KARMAKAR, S. R. **Chemical Technology in the Pre-Treatment Processes of Textiles**. 1ª ed. Amsterdã: Elsevier, 1999. 521 p.

KOZLOWSKI, Ryszard M. **Handbook of Natural Fibres**: Volume 1: Types, Properties and Factors Affecting Breeding and Cultivation. 1ª ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2012. 656 p. (Woodhead Publishing Series in Textiles).

LENGOWSKI, Elaine Cristina. **Caracterização e Predição da Cristalinidade de Celulose Através de Espectroscopia no Infravermelho e Análise Multivariada**. 2012. 109 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Florestal, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/34600>. Acesso em: 10 jun. 2023.

LI, Meiqi *et al.* Thermodynamic Characteristics of Cotton Dyeing With Reactive Dyes in Non-aqueous Media. **The Journal Of The Textile Institute**, p. 1-7, 2 ago. 2022. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/00405000.2022.2105030>.

LIU, Linyun *et al.* Semistable Emulsion System Based on Spent Cooking Oil for Pilot-Scale Reactive Dyeing with Minimal Discharges. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 16, p. 13698-13707, 5 ago. 2019. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b01003>.

LIU, Linyun *et al.* Clean Cotton Dyeing in Circulated Dyebath of Waste Cooking Oil: a Feasible Industrialization Strategy for Pollution Minimization. **Journal Of Cleaner Production**, v. 278, p. 123799, jan. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123799>.

LY, Bao Chau K. *et al.* Research Techniques Made Simple: cutaneous colorimetry. **Journal Of Investigative Dermatology**, [S.L.], v. 140, n. 1, p. 3-12, jan. 2020. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jid.2019.11.003>. Acesso em: 20 maio 2023.

MARKOVA, Ivana. **Textile Fiber Microscopy: A Practical Approach**. 1ª ed. Chichester: Wiley, 2019. 240 p.

MONDAL, Ibrahim H. **Fundamentals of Natural Fibres and Textiles**. 1ª ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2021. 816 p. (The Textile Institute Book Series).

MOREAU, Robert A.; HUMS, Megan E.. Corn Oil and Distillers Corn Oil. In: SHAHIDI, Fereidoon (ed.). **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 7. ed. Wiley InterScience, 2020. Cap. 2. p. 159-186. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/047167849X.bio007.pub2>. Acesso em: 10 jun. 2023.

MU, Bingnan *et al.* Salt-Free and Environment-Friendly Reactive Dyeing of Cotton in Cottonseed Oil/Water System. **Cellulose**, [S.L.], v. 26, n. 10, p. 6379-6391, 31 maio 2019. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-019-02541-7>.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do *et al.* **Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.

PAUL, Roshan. **Functional Finishes for Textiles: Improving Comfort, Performance and Protection**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2015. 660 p. (Woodhead Publishing Series in Textiles).

PEI, Liujun et al. Migration and Chemical Characterization of Cyclic Oligomers from Polyester Fiber in Waterless Dyeing System. **Fibers And Polymers**, [S.L.], v. 23, n. 9, p. 2648-2656, 21 ago. 2022. Springer Science and Business Media LLC.
<http://dx.doi.org/10.1007/s12221-022-3195-3>.

PICCOLI, Heiderose Herpich. **Processo de Alvejamento de Tecido de Malha de Algodão Utilizando Ozônio com Baixo Consumo de Água**. 2014. 139 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

Disponível em:

<https://repositorio.ufsc.br/xmlui/bitstream/handle/123456789/129315/327692.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 25 abr. 2023.

PORTELLA, Emanuel Henrique *et al.* Influence of Stacking Sequence on the Mechanical and Dynamic Mechanical Properties of Cotton/Glass Fiber Reinforced Polyester Composites. **Materials Research**, [S.L.], v. 19, n. 3, p. 542-547, abr. 2016. FapUNIFESP (SciELO).
Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2016-0058>. Acesso em: 03 jun. 2023.

RAY, Sadhan Chandra. **Fundamentals and Advances in Knitting Technology**. Nova Delhi: Woodhead Publishing India, 2012. 393 p. (Woodhead Publishing India in Textiles).

REVELLAME, Emmanuel D. *et al.* Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: a review. **Cleaner Engineering And Technology**, [S.L.], v. 1, p. 100032, dez. 2020. Elsevier BV. Disponível em:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.clet.2020.100032>. Acesso em: 05 jun. 2023.

RUSSELL, S. J. **Handbook of Nonwovens**. 1ª ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2007. 544 p. (Woodhead Publishing Series in Textiles).

SAKAMOTO, Kazutami *et al.* **Cosmetic Science and Technology**: Theoretical Principles and Applications. Amsterdã: Elsevier, 2017. 854 p.

SALEM, Vidal. **Tingimento Têxtil**: Fibras, Conceitos e Tecnologias. São Paulo: Blucher, 2010. 299 p.

SAWADA, K.; UEDA, M.. Adsorption Behavior of Direct Dye on Cotton in Non-aqueous Media. **Dyes And Pigments**, v. 58, n. 1, p. 37-40, jul. 2003. Elsevier BV.
[http://dx.doi.org/10.1016/s0143-7208\(03\)00027-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0143-7208(03)00027-5).

SEEMORK, K. *et al.* Optimization of Salt-Free Reactive Dyeing Process for Cotton with Coconut Oil/Water Dual-Phase Dyeing System. **Asian Journal Of Chemistry**, [S.L.], v. 33, n. 9, p. 2099-2104, 2021. Asian Journal of Chemistry. Disponível em:
<http://dx.doi.org/10.14233/ajchem.2021.23300>. Acesso em: 8 jun. 2023.

SOUZA, Nilda Kenupp. **Adsorção de Corantes Catiônicos e Aniônicos em Solução Aquosa Usando Novos Materiais Bi-Funcionalizados a Partir do Bagaço de Cana-deAçúcar**. 2013. 135 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2013. Disponível em:
https://www.repositorio.ufop.br/bitstream/123456789/4104/1/DISSERTACAO_AdsorçãoCorantesCatiônicos.pdf. Acesso em: 08 jun. 2023.

SPENCER, David J. **Knitting Technology**: A Comprehensive Handbook and Practical Guide. 3ª ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2001. 416 p. (Woodhead Publishing Series in Textiles).

VIGO, Tyrone L. **Textile Processing and Properties**: Preparation, Dyeing, Finishing and Performance. 1ª ed. Amsterdã: Elsevier, 1994. 498 p.

ZOLLINGER, H. **Color Chemistry**: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments. 1st Edition. New York: VCH Publications 1987. 367 p.