

**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

Estudo do potencial de uso do resíduo efluente gerado da destilação do óleo de folhas de eucalipto (*Corymbia citriodora* (Hook) Pryor e Johnson 1976), como corante natural para o tingimento têxtil de algodão

Ticiane Rossi

Dissertação apresentada para obtenção de título de Mestre em Ciências, área de Recursos Florestais com opção em Tecnologia de Produtos Florestais

**Piracicaba
2009**

Ticiane Rossi
Engenheiro Florestal

Estudo do potencial de uso do resíduo efluente gerado da destilação do óleo de folhas de eucalipto (*Corymbia citriodora* (Hook) Pryor e Johnson 1976), como corante natural para o tingimento têxtil de algodão

Orientador:
Prof. Dr. **JOSÉ OTÁVIO BRITO**

Dissertação apresentada para obtenção de título de Mestre em Ciências, área de Recursos Florestais com opção em Tecnologia de Produtos Florestais

Piracicaba
2009

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - ESALQ/USP**

Rossi, Ticiane

Estudo do potencial de uso do resíduo efluente gerado da destilação do óleo de folhas de eucalipto (*Corymbia citriodora* (Hook) Pryor e Johnson 1976), como corante natural para o tingimento têxtil de algodão / Ticiane Rossi. - - Piracicaba, 2009.
106 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2009.
Bibliografia.

1. Corantes 2. Eucalipto 3. Indústria têxtil 4. Óleos essenciais 5. Resíduos I. Título

CDD 667.26
R832

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor"

“A raridade faz algo precioso, a escassez faz algo único.”

(Ditado chinês citado no livro
Falun Gong de Mestre Li Hongzhi)



Desenho criado por Vanessa E. Sontag, utilizando, como tinta, o corante natural do resíduo efluente estudado no presente trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao professor José Otávio Brito, pela valiosa orientação desde a graduação e pelo exemplo de caráter, paciência e bom humor.

Ao professor Edison Bittencourt, pela orientação na área têxtil e geração de idéias.

Ao George Tomic, pela disponibilização de sua empresa, Stenville Têxtil Ltda. e sua equipe Rubens, Cristiane, Margarete, Nilton, Vânia, Caio, Maria, David, Daiane, Viviane.

À Destilaria Meneghetti, pelo apoio e facilidades na obtenção do material usado como base no estudo.

A equipe do Laboratório de Química Celulose e Energia (LQCE) pelo apoio em todos os momentos, especialmente Udemilson, Giana e Marcela.

Ao professor Carlos Tadeu dos Santos Dias e à aluna de pós-graduação Priscila Neves Faria, pela ajuda na análise estatística dos resultados.

Aos professores da USP Leste, Júlia Baruque Ramos, Silgia Aparecida Costa e Maurício de Campos Araújo e ao estudante Wellington pelos importantes auxílios nos conhecimentos têxteis.

Ao Marcelo, da Indaiatuba Têxtil, pela ajuda inicial nos tingimentos com corantes naturais.

Ao meu marido Jean-Sébastien, que sempre acreditou em mim e me inspirou confiança, racionalidade, segurança.

À minha família, Antonio, Irene e Felipe, pelo amor, apoio nos estudos e crescimento pessoal.

Aos amigos de pós-graduação Raquel, Tânia e Alexandre por compartilhar importantes e decisivos momentos.

À Maria Adelina Pereira e ao professor João Batista Giordano, da FATEC de Americana, pela ajuda inicial neste trabalho.

A CAPES pelo auxílio na bolsa de estudos e a todos aqueles que, de uma maneira direta ou indireta contribuíram para este trabalho.

SUMÁRIO

RESUMO.....	9
ABSTRACT	11
1 INTRODUÇÃO	13
1.1 O resíduo efluente.....	13
1.2 Corantes naturais	14
2 JUSTIFICATIVA	17
3 OBJETIVOS	19
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
4.1 O eucalipto	21
4.2 <i>Corymbia citriodora</i> e a obtenção de óleo essencial	22
4.3 O resíduo efluente da destilação de óleo das folhas de eucalipto.....	23
4.4 Composição química do extrato de folhas de eucalipto	25
4.5 Tingimento e corantes.....	27
4.5.1 Tingimento.....	27
4.5.2 Corantes.....	31
4.5.3 A fibra de algodão	32
4.6 O retorno dos corantes naturais.....	36
4.7 Exigências e desafios dos corantes naturais na indústria têxtil.....	39
4.8 Corantes naturais e solidez de cor.....	41
4.8.1 Normas empregadas de solidez de cor na indústria têxtil	41
4.8.2 Solidez de cor de corantes naturais	45
4.9 Colorimetria	48
5 MATERIAL E MÉTODOS.....	55
5.1 Coleta do resíduo efluente	55
5.2 Preparo do corante a partir do resíduo efluente	57
5.3 Avaliações do resíduo efluente e de seu corante natural.....	58
5.4 Tingimentos têxteis	60
5.4.1 Composição do banho de tingimento	61
5.4.2 Determinação de curva de tingimento.....	61
5.5 Avaliações de solidez de cor.....	64

5.5.1 Avaliações de cor à lavagem	65
5.5.2 Avaliações de solidez de cor à luz.....	67
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
6.1 Avaliações do resíduo efluente e de seu corante natural	71
6.2 Tingimentos têxteis	73
6.3 Solidez de cor	79
7 CONCLUSÕES.....	83
REFERÊNCIAS.....	85
APÊNDICE	91

RESUMO

Estudo do potencial de uso do resíduo efluente gerado da destilação do óleo de folhas de eucalipto (*Corymbia citriodora* (Hook) Pryor e Johnson 1976), como corante natural para o tingimento têxtil de algodão

Atualmente, os corantes naturais vêm ganhando maior interesse da sociedade, fazendo crescer um novo nicho de mercado, que valoriza produtos obtidos de matérias-primas naturais, devido aos menores danos causados à saúde humana e ao meio ambiente. Uma fonte potencial para obtenção de corantes encontra-se na operação industrial da obtenção de óleo essencial de folhas de eucalipto. Trata-se de um resíduo líquido gerado na etapa de destilação das folhas, mediante o emprego de vapor d'água. Um grande volume de extrato é gerado e descartado como efluente do processo. O Brasil é um dos principais produtores mundiais de óleo de folhas de eucalipto, sobretudo de *Corymbia citriodora* (ex *Eucalyptus citriodora*), havendo, desse modo, importante potencial de exploração do efluente gerado na destilação das folhas como matéria-prima. Contando com o apoio de uma empresa do setor de produção desse óleo, pretendeu-se avaliar o potencial desse extrato como corante natural, visando o tingimento de tecidos de algodão. Para caracterização do resíduo efluente e do corante natural dele obtido, foram realizadas avaliações físicas e químicas, tais como: teor de sólidos, pH, densidade, teor de taninos condensados e medição de cor mediante análises espectrofotométricas. Na avaliação do potencial do resíduo efluente como corante natural, foi realizado um estudo para determinação do método de tingimento de tecidos de algodão, através de diversos tratamentos que incluíram a alteração das variáveis de temperatura, tempo e concentração do corante natural. Nos tecidos tingidos, foi avaliada a solidez de cor à luz de arco de xenônio e à lavagem, através das normas da ABNT da CB 17 - Têxteis e Vestuário. O resíduo efluente e o corante natural apresentaram ambos pH ácido, teor de sólidos totais de 3,4 e 48,1 e teor de taninos condensados de 0,6 e 10,9 %, respectivamente. Em relação à cor dos extratos, ambos refletem a cor marrom. O resíduo efluente possui maiores valores de L^* , a^* e b^* que o corante natural, e este aproxima-se da cor preta, devido aos valores de a^* e b^* serem próximos a zero. Os resultados obtidos no processo para a determinação do método de tingimento, apresentaram uma grande variação entre os tratamentos propostos. A propriedade que mais variou nas cores dos tecidos tingidos foi o L^* . Os valores de ΔE^* também variaram entre os tratamentos, sendo que, apenas o tratamento 9 foi considerado similar à referência 8, para essa propriedade. No tocante aos resultados de solidez de lavagem, as notas de alteração de cor foram de 3-4 para ambas as concentrações de corante nos tecidos tingidos. O manchamento do tecido multifibras foi, em geral, maior que 4 para ambas as concentrações. Para solidez de cor à luz, os tecidos tingidos tiveram alteração na ordem de 2-3 e 3, para concentração de 10% e 50 %, respectivamente. Em geral, os resultados de solidez demonstraram que o corante natural atingiu notas aceitáveis à indústria têxtil e que o corante natural obtido a partir do resíduo efluente de folhas de *C. citriodora* possui potencial de uso no tingimento de algodão.

Palavras Chave: Eucalipto; Resíduo; Tingimento têxtil; Corantes naturais

ABSTRACT

Study of the potential of using waste effluent from the distillation of the leaf oil of eucalyptus (*Corymbia citriodora* (Hook) Pryor and Johnson 1976), as a natural dyestuff for dyeing cotton fabrics

Currently, natural dyes are gaining interest in the society, creating a new market niche that values products obtained from natural raw materials, due to less damage to human health and the environment. A potential source for obtaining dye lies in industrial operation to obtain essential oil from eucalyptus leaves. It is a liquid waste generated in the distillation of the leaves, using water steam. A large volume of extract is generated and disposed as effluent of the process. Brazil is one of the world's main producers of oil from eucalyptus leaves, especially *Corymbia citriodora* (formerly *Eucalyptus*), and there is, thus, significant potential for exploration of the effluent generated in the distillation of the leaves as raw material. With the support of a company in the oil production, it aimed to evaluate the potential of this extract as a natural dye, aiming at dyeing cotton. The characterization of waste effluent and natural dyestuff obtained was evaluated in terms of physical and chemical properties, such as total solids content, pH, density, condensed tannins content and color measurement by spectrophotometric analysis. In assessing the potential of the waste effluent as a natural dye, a study was conducted to determine the method of dyeing cotton, through various treatments which included changing variables such as temperature, time and concentration of natural dyestuff. In the dyed fabrics, it was evaluated the fastness properties of color in the light of a xenon arc and washing through the norms of the ABNT CB 17 - Textiles and Clothing. Both the waste effluent and the natural dyestuff presented an acid pH, total solids content of 3.4% and 48.1% and condensed tannin content of 0.6% and 10.9% respectively. Regarding the color of the extracts, both shown the brown color. The waste effluent had higher values of L^* , a^* b^* than the natural dyestuff, and this was approximately to the black color, because the values of L^* , a^* b^* were close to zero. The property with the larger variation in the colors of dyed fabrics was the L^* . The values of ΔE^* also varied between treatments, with only treatment 9 was considered similar to reference 8, for this property. Concerning the results of washing fastness, the notes of color change were 3-4 for both concentrations of dye in dyed fabrics. The staining of the multi-fiber fabric was generally greater than 4 for both concentrations. For color fastness properties in light, dyed fabrics have the notes changed in the order of 2-3 and 3 for the concentrations 10% and 50%, respectively. In general, solidity results showed that natural dyestuff reached the acceptable notes for textile industry and the natural dyestuff obtained from waste effluent leaves of *C. citriodora* has a potential use as natural dyestuff in dyeing cotton.

Keywords: Eucalyptus, Waste, Textile dyeing, Natural dyestuffs

1 INTRODUÇÃO

1.1 O resíduo efluente

O eucalipto é um gênero amplamente cultivado no Brasil, cuja área plantada atualmente é de aproximadamente 3,7 milhões de hectares, sendo o nosso país o maior produtor mundial de óleo essencial de *Corymbia citriodora*. Essa espécie é cultivada por médios e pequenos produtores para usos múltiplos, destacando-se dentre suas utilizações a produção de óleo essencial.

O processo de destilação para obtenção do óleo essencial é realizado por arraste a vapor, em dornas de aço inoxidável, onde são dispostas as folhas e galhos da copa do eucalipto. O óleo obtido é destinado principalmente para a indústria de cosméticos.

A geração do resíduo efluente tem origem nas dornas da destilaria, após o arraste do óleo pelo vapor, durante 2 horas, onde a pressão chega a atingir entre 3,5 a 4,5 kg. Ao final do processo, a dorna é resfriada, o que ocasiona a condensação de parte do vapor d'água, que é então retirado através de tubulação, obtendo-se o resíduo efluente.

A empresa que forneceu o resíduo efluente para o presente estudo foi a Destilaria Meneghetti, localizada no município de São João do Paraíso, MG. Possui 12.000 hectares de eucalipto em área própria e uma produção anual de aproximadamente 720 t de óleo essencial. Das espécies utilizadas na obtenção do óleo *Corymbia citriodora*, *E. globulus* e *E. staigeriana*, a primeira se destaca representando, aproximadamente, 90 % de toda produção. Com base nas informações disponibilizadas pela Destilaria Meneghetti de que 1 t de resíduo é gerado a partir de 25 t de óleo essencial¹ (informação verbal), pode-se prever uma produção anual de 30 t deste resíduo. Tendo como base a produção de óleo essencial de eucalipto, pode-se estimar um potencial de geração de 440 t de resíduo efluente por ano em nosso país.

Definiu-se como resíduo todo material descartado nas cadeias de produção, que não apresenta valor de uso econômico e que pode causar impactos ao ambiente (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB, 1985

¹ MENEGHETTI, C. Destilaria Meneghetti.

apud PAIVA, 2007). Por não possuir nenhuma finalidade específica com as devidas autorizações dos órgãos ambientais, o resíduo efluente é descartado no solo, tendo por finalidade a irrigação das plantações próxima à destilaria.

1.2 Corantes naturais

O tingimento de tecidos com corantes naturais é uma prática muito antiga, que por muitos séculos foi a única alternativa para atribuir cor aos tecidos. Os corantes eram obtidos de fontes animais ou vegetais e tiveram importantíssimo papel sócio-econômico no passado em nível mundial (GREEN, 1995).

Ao final do século XIX os corantes naturais foram rapidamente substituídos pelos corantes sintéticos e, atualmente, a maioria é de origem sintética, sendo basicamente azóicos, compostos que raramente ocorrem na natureza (GURLEY, 1996). Devido aos questionamentos de organismos internacionais da saúde e dos consumidores, em relação ao uso indiscriminado dos corantes sintéticos, ligados à causa de desenvolvimento de doenças degenerativas e impactos ambientais, o uso e estudos de corantes naturais voltou a ter importância nos últimos anos. Particularmente, em termos ambientais, grande parte dos corantes que não reagem no processo de tingimento, é descartada como efluentes. Os corantes naturais, por sua vez, apresentam a característica de terem seus efluentes tratados pelo método de biodegradação, sendo esta uma vantagem em relação aos sintéticos.

Atualmente é cada vez mais clara a tendência mundial de preservação dos recursos ambientais e da qualidade de vida. Este processo reflete-se na indústria têxtil como um todo, desde a geração do produto até o consumidor final. A diferenciação, por exemplo, vem sendo visto como um caminho para a satisfação dos consumidores. Para tanto, o grande desafio destas empresas está em viabilizar matérias-primas e processos, que minimizem os impactos ambientais, utilizem fontes naturais renováveis e, ainda, possam ter como vantagem competitiva funcionalidades que, de alguma forma, melhorem a qualidade de vida do ser humano (PICCOLI, 2008). Sendo assim, ao contrário de como foi no passado, o retorno dos corantes naturais está intrinsecamente relacionado a diversos aspectos da sociedade, envolvendo a sustentabilidade, produtos

verdes e ecológicos, além de nichos específicos de mercado, tais como o tingimento de algodão orgânico.

Em termos industriais atuais, pode ser enfatizado que o sucesso do uso de produtos naturais para tingimento depende da sua versatilidade, isto é, da vasta possibilidade de nuances a partir de um mesmo corante natural. No entanto, outro fator crucial para a viabilidade do uso de um corante natural na indústria têxtil é a sua condição de fixação no produto final. A fixação, resistência ou solidez de cor, são termos que descrevem a qualidade do produto final e que envolve a ligações entre os tecidos e os corantes.

Quanto à solidez de cor dos corantes naturais, a maioria deles apresenta solidez à luz entre pobre a moderada (CREWS, 1982; ARAÚJO, 2005; CRISTEA; VILAREM, 2006). Já, em relação à solidez de cor à lavagem, há uma dependência dos métodos de aplicação e tingimento, que, em comum, podem ser complicados e demorados (PUNTENER; SCHLESINGER, 2000).

O contexto mostra, portanto, que um estudo que vise à avaliação do potencial tintorial do extrato de folhas de eucalipto, a partir do resíduo gerado na produção de óleo essencial, é bastante justificável, sendo esse o principal objetivo do presente trabalho.

Para verificar o potencial do corante natural obtido a partir do resíduo efluente, no tingimento de tecidos de algodão, foi realizada uma caracterização física e química do material original e do corante natural dele obtido. Assim, foram avaliados o teor de sólidos totais, pH, densidade, teor de taninos condensados e a cor. O teor de sólidos totais foi obtido através de secagem em estufa, enquanto o teor de taninos condensados foi analisado empregando-se o método de Stiasny. As medições de cor foram realizadas em espectrofotômetro, no espaço de cor CIE LAB.

Na avaliação do potencial do resíduo efluente como corante natural foi realizado um estudo para determinação do método de tingimento de algodão, através de tratamentos que incluíram a alteração das variáveis temperatura, tempo e concentração do corante natural. Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA), com teste F. Obtendo-se significância no teste F ao nível de 5%, prosseguiu-se a

análise estatística dos dados com a aplicação do teste de Tukey. Estas análises foram realizadas pelo programa estatístico computacional SAS (2004), versão 9.1.3.

A partir dos tecidos tingidos com base nos métodos de tingimento citado por Bechtold et al (2003) foi avaliada a solidez de cor à luz e à lavagem, através das normas da ABNT da CB-17- Têxteis e vestuário. As normas utilizadas foram NBR ISO 105-B02-2007 – Solidez de cor à luz artificial: Ensaio da lâmpada de desbotamento de arco de xenônio e NBR ISO 105-C06-2006 – Solidez de cor à lavagem doméstica e comercial.

2 JUSTIFICATIVA

Ao se propor a utilização do resíduo efluente gerado como subproduto do processo de destilação de folhas de eucalipto, estaria sendo oferecida a oportunidade para agregar mais valor à matéria-prima da qual o mesmo é produzido. Como consequência a floresta estaria sendo mais valorizada, não apenas para obtenção de óleos essenciais e produção madeireira, mas também, como geradora de corantes naturais para a indústria têxtil. Não obstante, a mudança de destinação do resíduo efluente, da irrigação de florestas adjacentes à destilaria, para um produto destinado ao uso na indústria têxtil, estaria evitando, a longo prazo, um potencial impacto ambiental.

Da perspectiva da indústria têxtil, caso este resíduo demonstre potencial de uso como corante natural no tingimento de algodão, isto implicaria em uma alternativa natural e sustentável de corantes para diversas finalidades. O uso de um corante natural seria um fator de diferenciação dos produtos para nichos de mercados, que valorizem o ambiente, a reutilização e reciclagem de materiais, a redução do uso de água, menores riscos de poluição etc.

Puntener e Schlesinger (2000) afirmam que será necessário assegurar cerca de 100 mil toneladas por ano de plantas tintoriais para atender a demanda de tingimento do consumo atual de fibras, o que abre um leque importante de oportunidades para os corantes naturais. Pelo exposto, justifica-se a realização do presente trabalho.

3 OBJETIVOS

O presente estudo teve como objetivo geral avaliar o resíduo efluente do processo de destilação do óleo essencial de folhas e galhos de *Corymbia citriodora* Hook, como potencial corante natural, para tingimento de tecidos de algodão. Para atingir tal fim, estabeleceram-se três objetivos específicos:

- Caracterização do resíduo efluente e do corante natural, através de análises físicas e químicas;
- Definição do processo de tingimento, através do estudo das variáveis de temperatura, tempo e concentração do corante natural;
- Avaliação da solidez de cor à luz e à lavagem dos tecidos tingidos.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 O eucalipto

O eucalipto é uma espécie arbórea que se destaca devido a extensão de sua área plantada nas regiões de clima tropical, tendo como maiores referências o Brasil, Índia, África do Sul, Portugal, Angola, Espanha e China. O Brasil tornou-se o maior produtor mundial de eucalipto destacando-se, como principal razão, seu potencial edafo - climático. Os principais produtores brasileiros são os estados de Minas Gerais, São Paulo e Bahia (ALVES, 2005). Atualmente, nosso país possui uma região reflorestada com eucalipto de mais de 3,7 milhões de hectares (BACHA; BARROS, 2004; CONSELHO DE INFORMAÇÕES SOBRE BIOTECNOLOGIA - CIB, 2008).

O gênero *Eucalyptus* ou eucalipto pertence à família Myrtaceae e possui como centro de origem a Austrália e regiões próximas ao Timor, Indonésia, Papua Nova Guiné, Molucas, Java e sul das Filipinas, ou seja, uma faixa compreendida entre latitudes 9° N e 44° S. Este gênero compreende mais de 700 espécies, várias das quais são de grande importância econômica (ELDRIDGE, 1993; UDOVICICI et al, 1995 apud ALVES 2005).

O termo genérico eucalipto inclui os gêneros *Angophora* e *Corymbia* K. D. Hill e L. A. S. Johnson. Na classificação informal, amplamente utilizada, Pryor e Johnson (1971) dividiram o gênero *Eucalyptus* em 7 subgêneros (*Corymbia*, *Blakella*, *Eudesmia*, *Ganbaea*, *Indodiogenes*, *Monocalyptus* e *Symphyomyrtus*). Um oitavo subgênero, *Telocalyptus* foi sugerido por Johnson (1976). Recentemente, os gêneros *Corymbia* e *Blakella* foram discriminados dos outros *Eucalyptus* em um novo gênero denominado *Corymbia* (HILL; JOHNSON, 1995). O panorama mais recente sobre a filogenia do *Eucalyptus*, o qual consistiu basicamente de análises de caracteres morfológicos e moleculares (HILL; JOHNSON, 1995; ARAÚJO; GIMENES; LOPES, 2002), relata duas grandes linhagens: a primeira compreendendo *Angophora* e *Corymbia* e outra incluindo todos os subgêneros de *Eucalyptus*.

A maior parte das plantações de eucalipto no Brasil tem por finalidade a produção de papel e carvão, contudo, tem aumentado o uso da madeira para construção civil e das folhas para extração de essências (SILVA; BRITO; SILVA, 2006).

4.2 *Corymbia citriodora* e a obtenção de óleo essencial

O *Corymbia citriodora* é uma espécie que se destaca no segmento de plantas aromáticas. Além de ser plantada principalmente por médios e pequenos produtores rurais, utilizada em múltiplas finalidades, a espécie se destaca por colocar o Brasil como maior produtor mundial de óleo essencial obtido a partir de suas folhas (VIEIRA, 2004).

Em 2002, a área estimada de plantio de *C. citriodora* no Brasil foi de 85.000 ha, onde sua concentração ocorre principalmente nos estados de Minas Gerais e São Paulo (KRONKA; NALON; MATSUKUMA, 2002).

O *C. citriodora* é uma espécie florestal muito utilizada no Brasil, sobretudo em função das suas satisfatórias características silviculturais e tecnológicas como: madeira, incremento volumétrico, forma e capacidade de brotação. Notadamente é destacada como produtora de óleo essencial, encontrado principalmente nas folhas, cujo principal componente é o citrionelal (BOLAND; BROPHY; HOUSE, 1991; VITTI; BRITO, 1999; VIEIRA, 2004).

O óleo essencial no *C. citriodora*, representa um rendimento que varia entre 1 a 1,6 %, ou seja, para cada tonelada de folhas, pode-se extrair de 10 a 16 kg de óleo. A concentração do seu componente principal, o citrionelal, varia entre 65 a 85 %. No Brasil, o óleo essencial é comercializado bruto, ou então tendo como base o citrionelal, para se obter o citrionelol, o hidroxocitrionelal e o mentol (VITTI; BRITO, 2003).

Historicamente, a exploração das folhas de *C. citriodora* para produção de óleo essencial é realizada no Brasil desde a II Guerra Mundial, quando, após diminuição das importações de óleo de citronela, os consumidores nacionais optaram pela utilização de óleo desta espécie e de *Eucalyptus globulus*. Com a implantação de incentivos fiscais, mais tarde, houve uma ampliação das plantações de eucalipto e, conseqüentemente, aumentou-se a produção de óleo essencial, principalmente de *C. citriodora*, que é a espécie mais cultivada. O óleo obtido dessa espécie é muito utilizado nas indústrias de

perfumaria (BRAGA 1971 apud VIEIRA, 2004). Segundo a FAO (2007, apud VILELA 2007), a produção mundial anual de todos os tipos de óleos de eucalipto é de aproximadamente 63% para fins medicinais, 33% são óleos para perfumaria e 4 % são óleos industriais.

4.3 O resíduo efluente da destilação de óleo das folhas de eucalipto

Resíduo é todo material descartado nas cadeias de produção e consumo que, por limitações tecnológicas ou de mercado, não apresenta valor de uso ou econômico, podendo causar impactos negativos ao ambiente quando manejados de maneira imprópria (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB, 1985 apud PAIVA, 2007).

Quanto à classificação, pode ser citada a origem (domiciliar, comercial, de serviços públicos, hospitalar, portos, aeroportos, terminais rodoviários, terminais ferroviários, industrial, radioativo, agrícola e entulho); quanto ao seu estado físico (sólido, pastoso, líquido e gasoso); quanto à periculosidade e composição química (Classe I – Perigosos, Classe II-A – Não inertes e Classe II-B – Inertes) (NOLASCO, 2000; NBR 10004; SÃO PAULO, 1998); quanto à sua granulometria (CASSILHA et al., 2003); entre outros (PAIVA, 2007).

O processo de destilação para produção de óleos essenciais consiste na destilação das folhas e galhos de uma planta (Figura 1) por arraste a vapor d'água como descrito nas normas da International Standard Organization – ISO (VITTI; BRITO, 2003). Esse é caso do eucalipto, cujas folhas e galhos de sua copa são destilados mediante arraste a vapor.

Em geral, o processo leva 1 hora, conduzidos em dornas com capacidade de até 1 tonelada de folhas e galhos. Nos primeiros 50 minutos a pressão se mantém entre 3,5 a 4,5 kg e, ao final a dorna é resfriada, o que ocasiona na condensação do vapor de água de dentro da dorna. O vapor de água condensado é então retirado através da torneira abaixo do fundo falso, obtendo-se um resíduo efluente. Pode-se afirmar que o resíduo obtido é um extrato de componentes solúveis em água obtido das folhas e galhos da copa da árvore. Esse é, por exemplo, o caso da Destilaria Meneghetti,

localizada na cidade de São João do Paraíso, MG. No seu caso, o resíduo é direcionado para irrigação de eucalipto, com as devidas autorizações ambientais do Estado de Minas Gerais. Na Tabela 1 tem-se a análise química do resíduo efluente.



Figura 1 – Folhas e galhos de eucalipto antes da destilação

Tabela 1- Análise química do resíduo efluente

Material	Cd MS/cm	pH	Na Mg.L ⁻¹	K Mg.L ⁻¹	Ca Mg.L ⁻¹	Mg Mg.L ⁻¹	Cu Mg.L ⁻¹	Fe Mg.L ⁻¹	Mn Mg.L ⁻¹	Zn Mg.L ⁻¹
Resíduo Efluente	1,71	4,1	36,0	660,0	10,8	60,4	0,12	28,3	11,45	0,52

*Cd=Condutividade Térmica; Na=Sódio; K=Potássio; Ca=Cálcio; Mg=Magnésio; Cu=Cobre; Fe=Ferro; Mn=Manganês; Zn=Zinco (FONTE: Informação verbal²).

Na produção de óleo da Destilaria Meneghetti, segundo dados da própria empresa, estima-se que a geração do resíduo efluente seja de aproximadamente 30 toneladas por ano. Tem-se, então, uma relação de 1 t de resíduo para cada 25 t de óleo essencial, com base na produção anual de óleo essencial da empresa.

De modo geral, é possível estimar o potencial de geração de resíduo efluente produzida no Brasil com base nas informações fornecidas pela Destilaria Meneghetti.

² MENEGHETTI, C. Destilaria Meneghetti.

Considerando-se que a área total de *C. citriodora* no Brasil é de 85.000 ha (VIEIRA, 2004) e que, sabendo-se que a produção média de folhas por planta é de 3 kg (VITTI; BRITO, 2003) é possível estimar a produção de folhas por hectare nos plantios destinados à produção de óleo essencial de eucalipto, com espaçamento 3 x 1 (PEREIRA; GUERINI; SHOLL, 19??). Assim sendo, com tais referências, estima-se um total de 850.000 t de folhas por ano em todo Brasil, destinadas à produção de óleo essencial.

Segundo Vieira (2004) o rendimento de óleo essencial é de 1 a 1,6 %. Dessa forma, das 850.000 t ao ano de folhas é possível, então, estimar um potencial de produção de 8.500 t a 13.600 t de óleo essencial anualmente em todo Brasil. Com base nas informações disponibilizadas pela Destilaria Meneghetti de que 1 t de resíduo é gerado a partir de 25 t de óleo essencial³ (informação verbal), pode-se estimar um potencial de geração de 440 t de resíduo efluente por ano, em todo Brasil.

4.4 Composição química do extrato de folhas de eucalipto

Em relação à composição química, as pesquisas realizadas sobre o extrato de folhas de *Eucalyptus* spp, indicam a presença de substâncias polifenólicas, tais como taninos condensados e taninos hidrolisáveis. Segundo Cadahía et al. 1997, que avaliaram extratos de folhas de espécies de *Eucalyptus camaldulensis*, *E. globulus* e *E. rudis* e encontraram principalmente polifenóis, proantocianidinas, elagitaninos e flavonóis glicosídeos (quercetrina-3-arabinoside, quercetrina e kaempferol-3-arabinoside).

Os taninos são compostos muito reativos quimicamente, formando pontes de hidrogênio, intra e intermoleculares. Um mol de taninos pode-se ligar a 12 mols de proteínas. Estes compostos são facilmente oxidáveis, tanto através de enzimas vegetais específicas, tanto por influência de metais, como cloreto férrico, o que ocasiona o escurecimento de suas soluções (MONTEIRO; ALBUQUERQUE; ARAÚJO,

³ MENEGHETTI, C. Destilaria Meneghetti.

2005). Devido a tal propriedade de oxidação há estudos voltados para avaliar o potencial antioxidante destes compostos (AMAKURA et al., 2002; 2009).

Segundo a estrutura química, os taninos são classificados em dois grupos, condensados e hidrolisáveis. Os taninos hidrolisáveis consistem de ésteres de ácidos gálicos e ácidos elágicos glicosilados, formados a partir do chiquimato, onde os grupos hidroxila do açúcar são esterificados com os ácidos fenólicos (MONTEIRO; ALBUQUERQUE; ARAÚJO, 2005; PIZZI 1993 apud PAES; DINIZ; MARINHO, 2006).

Largamente encontrados no reino vegetal, os taninos condensados ou proantocianidinas são polímeros de flavon-3-ol e/ou flavan-3,4-diol, produtos do metabolismo do fenilpropanol. Possuem massa molecular entre 500 a 3.000 Daltons. As proantocianidinas, assim denominadas provavelmente pelo fato de, ao se degradarem, apresentarem pigmentos avermelhados da classe das antocianidinas, como cianidina e delphinidina, apresentam uma rica diversidade estrutural, resultante de padrões de substituições entre unidades flavânicas, diversidade de posições entre suas ligações e a estereoquímica de seus compostos. Na planta, as proantocianidinas são responsáveis pela adstringência dos frutos e defesa contra pragas, se ligando às proteínas digestivas dos insetos. As análises de isolamento, identificação e complexação para determinação de taninos, em geral, são bastante complexas devido à sua grande variabilidade, alta reatividade de suas subunidades com materiais oxidativos e complexação com macromoléculas (MONTEIRO; ALBUQUERQUE; ARAÚJO, 2005, PERES, 19??). Na Figura 2 é representada a biossíntese dos taninos condensados.

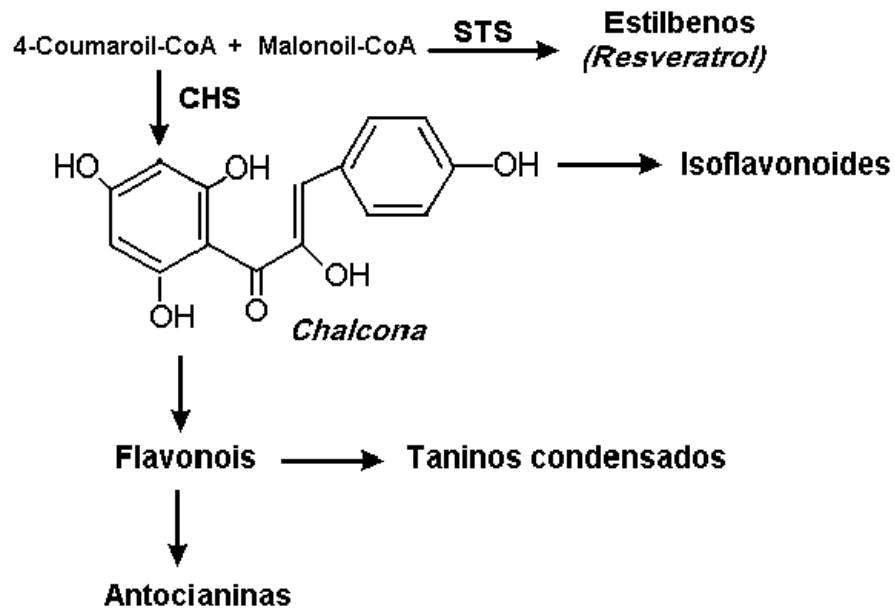


Figura 2- Biossíntese de taninos condensados através da enzima chalcona sintase (CHS). (Fonte: PERES 19???)

4.5 Tingimento e corantes

4.5.1 Tingimento

O tingimento é um processo de conferir cor a um determinado substrato têxtil, através de substâncias corantes, numa solução ou dispersão aquosa, com o propósito de alterar sua coloração original (CASTRO; ARAÚJO, 1984; SALEM, 2000; PUENTES; CEGARRA; VALLDEPERAS, 1981 apud CARVALHO 2007).

A escolha de produtos e procedimentos a aplicar deve ser feita tendo em consideração vários aspectos como a natureza dos materiais celulósicos, características estruturais dos substratos, característica do corante, propriedades de fixação/compatibilidade com o substrato e considerações econômicas (CARVALHO, 2007).

O mecanismo de tingimento, basicamente, comporta duas fases, como apresentado na Figura 3:

- Cinética, em que é determinada a velocidade de deslocamento da molécula do corante em direção à fibra, a velocidade de absorção e de difusão no seu interior, bem como as influências causadas pelas diferentes concentrações de corante e de eletrólitos, pH, temperatura e relações de banho nestas velocidades.
- Termodinâmica, em que são analisadas as influências causadas por fatores diversos na afinidade, ou fixação do corante sobre o material a tingir (BITTENCOURT, 2008; CARVALHO, 2007; SALEM, 2000).

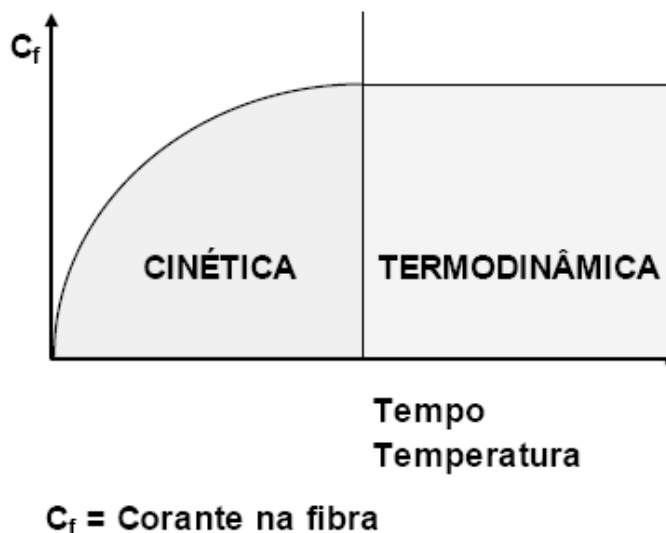


Figura 3- Fases do tingimento (Fonte: PICOLLI, 2008)

Na fase cinética, no tingimento por esgotamento, pode ser dividida em três etapas em que ocorrem os seguintes mecanismos físico-químicos: difusão, adsorção e difusão-fixação. A difusão é um mecanismo que consiste no transporte do corante através da solução para superfície da fibra. O corante deve ser atraído pela fibra através de suas propriedades do corante de substantividade⁴ e afinidade à fibra. Este mecanismo é função do tipo de corante e da natureza da fibra. A adsorção é a etapa em que o corante é adsorvido nas camadas superficiais do substrato têxtil. Na superfície da fibra forma-se uma concentração alta do corante e, conseqüentemente, um gradiente entre a superfície e o interior da fibra. Por fim, a difusão-fixação consiste

⁴ Substantividade: reflete a capacidade da fibra de seletivamente extrair o corante do banho de tingimento (BITTENCOURT, 2008).

na penetração do corante através das regiões acessíveis da fibra, bem como na fixação do corante na fibra por meio de ligações de hidrogênio, interações iônicas, forças de Van der Waals ou ligações covalentes propriamente ditas (BITTENCOURT, 2008; CARVALHO, 2007; QUADROS, 2005).

A cinética é uma fase sensível, em que ocorre a maior parte das situações que conduzem a um tingimento deficiente já que é determinante controlar a adsorção do corante pela fibra de forma a obter-se boa difusão e boa igualização (CARVALHO, 2007). A permanência do corante na fibra é afetada por vários fatores: tais como vibração da estrutura molecular da fibra, constante bombardeio do corante pelas moléculas de água dificultando sua fixação na fibra e aumento da vibração das moléculas de água com aumento da temperatura do sistema. Estes fatores influenciam no esgotamento e justificam o porquê do rendimento não ser total nem a solidez aos tratamentos úmidos ser absoluta (PICCOLI, 2008; SALEM, 2000).

No tingimento de materiais de base celulósica por corantes diretos, a fase cinética é a mais lenta do processo (CARVALHO, 2007; SALEM, 2000).

Após a fase cinética, o tingimento entra então em equilíbrio com o banho corante remanescente que o envolve. Esta constitui a fase termodinâmica. Nesta fase o sistema passa de um estado de alto coeficiente energético para outro que apresenta com menor energia. As moléculas de corante tendem a se distribuir sobre o volume máximo disponível e, para reduzir esse volume, então, é necessária uma força externa. Isto é o que sucede num tingimento, em que um corante diluído em água, num volume mais ou menos abundante, vai transferir-se para uma área menor, a fibra. Para que isto ocorra, é então necessária a intervenção de uma força que se oponha de forma a “confinar” as moléculas que varia conforme o tipo de fibra a tingir (CARVALHO, 2007).

No estado de equilíbrio, a relação entre o corante ainda presente no banho e a fibra é expressa numa constante de equilíbrio chamada K , ou seja, a penetração do corante no interior da fibra deve ser tal que, por mais tempo que permaneça em contato com o banho de tingimento, uma maior fixação é atingida. Três comportamentos de equilíbrio são apresentados em curvas isotérmicas (Figura 4), sendo que estas são afetadas por fatores como a temperatura, eletrólitos, produtos

auxiliares e o pH presente no banho. Cada curva isotérmica expressa, então, a relação existente entre:

- O corante presente na fibra;
- O corante remanescente no banho;
- O limite máximo de saturação;
- E K , sendo a constante de equilíbrio (BITTENCOURT, 2008; PICCOLI, 2008; CARVALHO, 2007; SALEM, 2000).

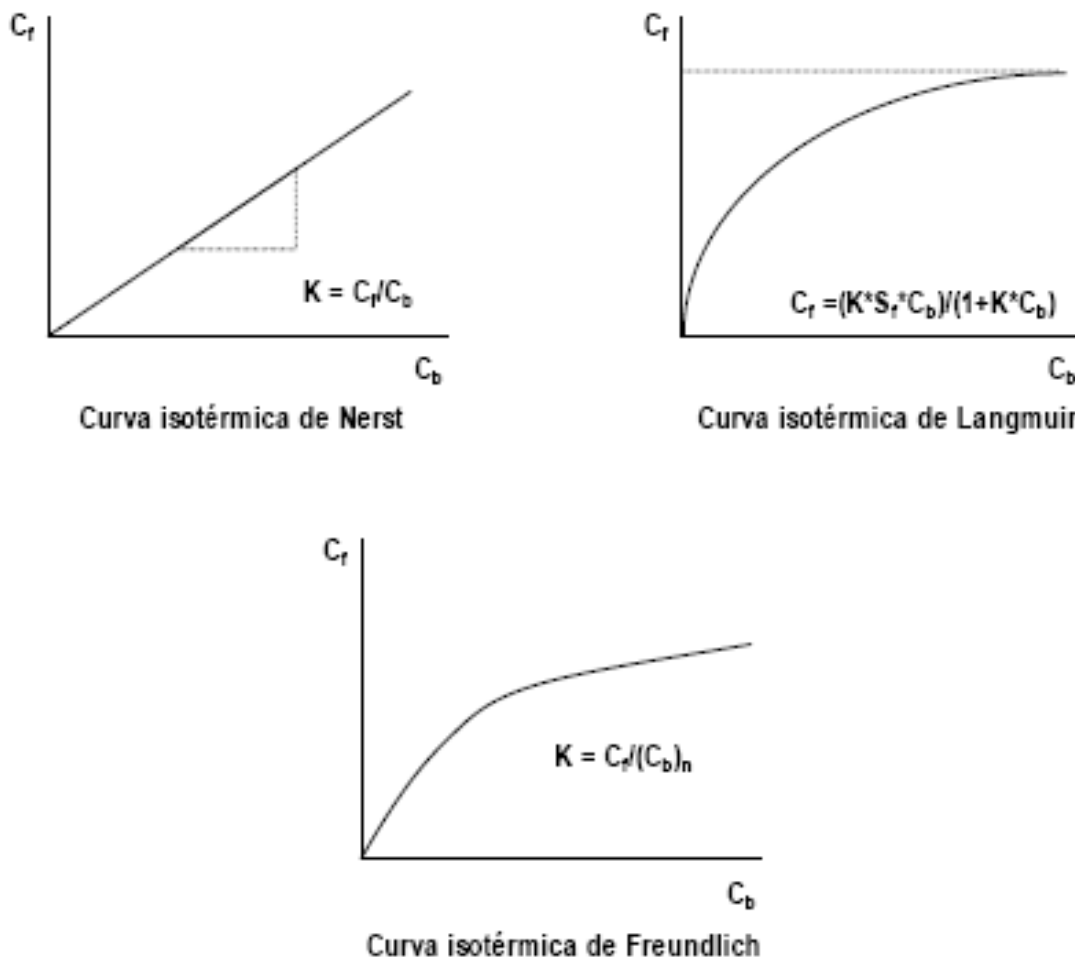


Figura 4- Curvas isotérmicas na fase da termodinâmica dos tingimentos

A curva isotérmica de Nerst é a curva de equilíbrio de corantes e fibras não iônicos. A distribuição é por solubilidade do corante na fibra, como nos corantes

dispersos na fibra de poliéster. Na curva isotérmica de Langmuir, corantes e fibras têm polaridades opostas e interagem fortemente. Os corantes têm afinidade específica e um limite de saturação, pois a fibra tem sítios limitados. Esta curva representa o equilíbrio entre corantes ácidos e lã, corantes ácidos e poliamida e corantes catiônicos e fibras acrílicas. Por fim, na curva isotérmica de Freundlich, o corante e a fibra têm a mesma polaridade. A interação corante/fibra é fraca e as ligações são por pontes de Hidrogênio e forças de Van der Waals. Esta curva representa o equilíbrio entre corantes diretos e fibras celulósicas (PICCOLI, 2008; SALEM, 2000).

4.5.2 Corantes

Os corantes são caracterizados pela habilidade de absorver ou emitir luz, na faixa espectral visível (VANHULLE, 2004).

Os corantes sintéticos podem ser classificados através da estrutura do grupo cromóforo, tal como azos, antraquinônicos, xantenos etc. Outra forma de abordagem usada pelos coloristas caracteriza os corantes de acordo com o método de tingimento, em função de como se ligam às fibras, por exemplo: corantes diretos, reativos, ácidos etc. Nesta classificação, os corantes naturais, em geral, são classificados como “corantes mordentes”, isto é, com auxílio de mordente, há melhora nas propriedades de solidez de cor. O uso de mordentes pode mudar a cor do tingimento significativamente (VANHULLE, 2004). Além disso, corantes podem ser divididos por suas características de cor, composição bioquímica ou estrutura, função biológica no microorganismo e características físicas (solubilidade) etc.

De maneira geral, um corante deve possuir as seguintes características:

- Substantividade: propriedade que visa avaliar a maior ou menor capacidade que os corantes apresentam de serem absorvidos pela fibra e a resistência que oferecem na sua devolução ao banho;
- Uniformidade: homogeneidade da cor em toda a superfície tingida;
- Solidez de cor: dificuldade que a cor apresenta em desaparecer sob fatores como o desgaste após exposição solar e

- Economia: o tingimento deve utilizar quantidades de corantes, auxiliares e tempo de realização estritamente necessária à obtenção de um elevado desempenho nas características referidas (CARVALHO, 2007).

4.5.3 A fibra de algodão

Cada fibra possui características e propriedades diferentes, sejam as dimensões de suas cadeias moleculares, cristalinidade, cor, massa específica, ponto de fusão ou transição vítrea, elasticidade, hidrofiliidade e muitas outras propriedades que irão conferir aos tecidos aplicações diversas. Assim, destaca-se a importância de se conhecer de forma profunda as fibras têxteis e seus aspectos técnicos a fim de selecionar a fibra e os processos adequados para se atingir os objetivos desejados (PICCOLI, 2008).

As fibras têxteis também podem ser classificadas em fibras naturais e fibras químicas (regeneradas ou sintéticas). As fibras naturais se subdividem conforme a Figura 5.

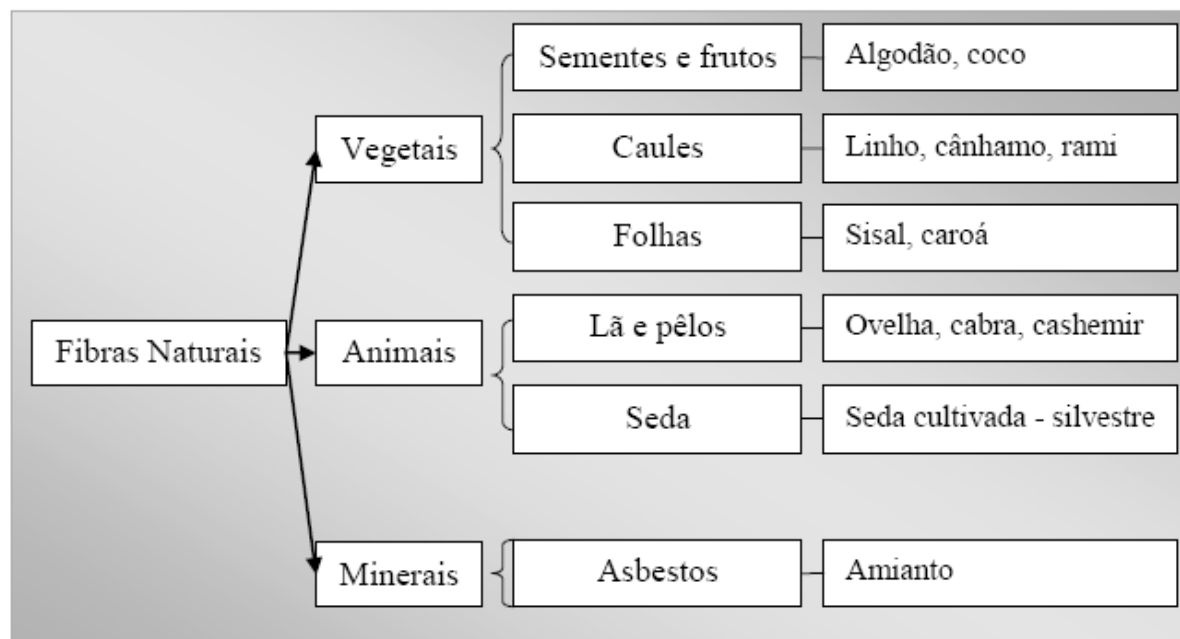


Figura 5 - Classificação das fibras têxteis naturais

O algodão é a fibra natural de origem vegetal e sua fibra apresenta um comprimento variando entre 24 e 38 mm. Esta fibra existe na natureza envolvendo sementes do fruto do algodoeiro, gênero *Gossypium*. Esta planta de pequeno porte é um arbusto com cerca de 1,20 m de altura. Após a floração, o ovário transforma-se numa cápsula que com a maturação estala, libertando um tufo de fibras geralmente brancas que são então colhidas (ALFIERI, 1991 apud PICCOLI, 2008).

A constituição química do algodão é formada por celulose, que é um polissacarídeo de cadeia longa e alto peso molecular (Figura 6), sendo o composto orgânico mais comum encontrado na natureza. A celulose encontra-se ligada a diversas outras substâncias, sendo a mais comum a lignina, além de gomas, resinas, gorduras, ceras e pigmentos e possui regiões cristalinas e amorfas. Estas regiões amorfas possuem características, em relação às regiões cristalinas como baixa resistência à tração, vazios e porosidade que permitem a absorção de umidade e de corantes, bem como maior elasticidade e alongamento (BITTENCOURT, 2008; SALEM, 2000). Segundo Collier e Tortora (2001), o algodão possui em torno de 70% de cadeias cristalinas e 30% de regiões amorfas. Apesar do seu alto grau de cristalinidade, a orientação é baixa e forma ângulo com a fibra (PICCOLI, 2008).

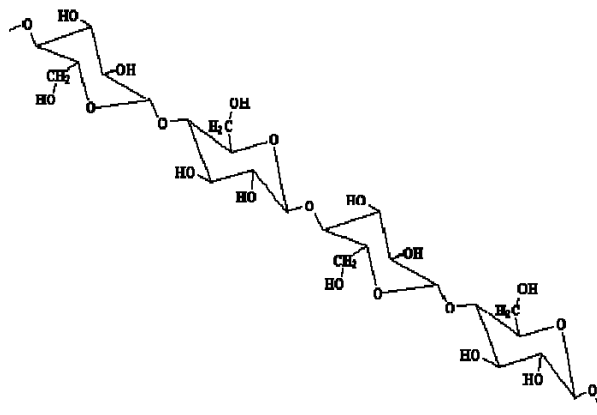


Figura 6- Cadeia de celulose de algodão (Fonte: BITTENCOURT, 2008)

A estrutura da fibra do algodão pode ser observada na Figura 7, onde:

- (a) São as camadas de celulose externa conhecida como cutícula;
- (b) São as camadas centrais de celulose;
- (c) São as camadas internas conhecidas como lúmen;
- (d) São as camadas de cera;
- (e) São resíduos protoplasmáticos.

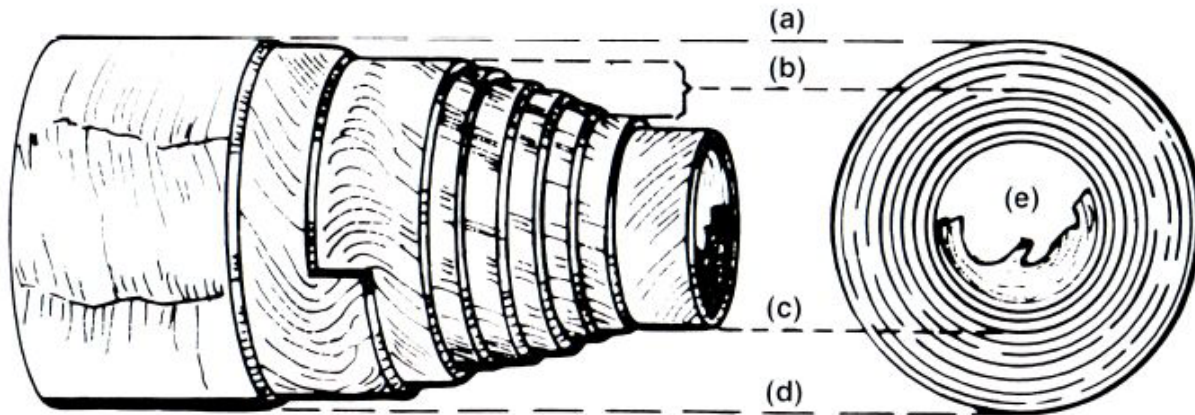


Figura 7- Estrutura da fibra de algodão (Fonte: PICCOLI, 2008)

Fibras celulósicas naturais têm regiões amorfas e cadeias cristalinas orientadas paralelamente. As áreas amorfas, se comparadas com as estruturas cristalinas das fibras possuem baixa resistência à tração, e se as estruturas cristalinas forem orientadas, a resistência aumenta ainda mais. Contudo, as áreas amorfas contribuem com a absorção de umidade e de corantes, por terem maior espaço entre as moléculas. Além disto, fibras amorfas possuem maior elasticidade e alongamento se comparadas com fibras de cadeias cristalinas orientadas. Nas Figuras 8 e 9 são apresentadas figuras de fibras de algodão. No tingimento de fibras celulósicas os corantes penetram pelas regiões amorfas (SALEM, 2000; BITTENCOURT, 2008).

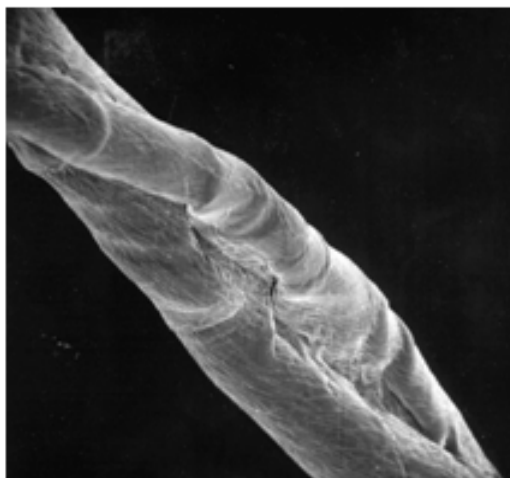


Figura 8- Fio de algodão
(Fonte: BITTENCOURT, 2008)

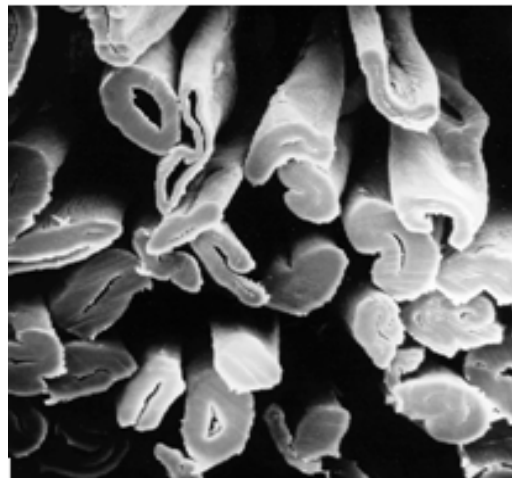


Figura 9- Corte transversal de fibras de algodão

O algodão é cultivado em mais de 60 países. Os dois maiores produtores, China e Estados Unidos, juntos produzem cerca de 40% do volume total mundial. A Índia, apesar de ter uma área plantada maior, ocupa a terceira posição devido ao baixo rendimento de suas lavouras. Na Tabela 2 está relacionada a produção no Brasil das principais fibras naturais. O algodão representa cerca de 97% do total das fibras naturais e de 90% das produzidas no Brasil, seguido em ordem de importância pela lã, pela juta, pelo rami e pela seda (INSTITUTO DE ESTUDOS E MARKETING INDUSTRIAL-IEMI, 2003 apud PICCOLI, 2008).

Tabela 2 - Produção das principais fibras naturais no Brasil

Ano	Algodão	Lã	Rami	Seda	Linho	Sisal	Juta	Total
1997	757.174	7.022	11.715	991	5.253	13.974	19.001	815.130
1998	870.740	6.107	12.665	962	3.295	8.732	17.760	920.261
1999	988.168	9.455	14.349	3.486	3.809	9.451	10.271	1.038.989
2000	1.194.568	11.427	7.248	3.657	3.327	13.556	7.231	1.241.014
2001	1.052.227	9.531	7.552	4.013	3.092	15.483	8.469	1.100.367
2002	996.897	10.827	7.552	4.013	3.092	16.788	9.926	1.049.095

Fonte: IEMI (2003 apud PICCOLI, 2008)

4.6 O retorno dos corantes naturais

A tintura de tecidos é uma arte que começou há milhares de anos. Há evidências de que os antigos egípcios utilizavam hena, carmim e outros corantes na pele há cerca de 5.000 a.C. Em alimentos, os corantes começaram a ser usados na China, Índia e Egito há cerca de 1.500 a.C (GUARATINI; ZANONI, 1999). Apesar de amostras muito antigas de tecidos tingidos serem raras, materiais têxteis do Egito são datados de 3.200 a.C e na Índia, de 2.000 a.C, mostrando evidências do uso de corantes naturais em tecidos desde épocas remotas (BECHTOLD et al., 2003).

Até o século XIX, os corantes naturais eram essencialmente obtidos dos reinos animal e vegetal, que ofereciam todos os recursos para sua obtenção. O cultivo de plantas e a criação de animais ou suas coletas junto às fontes naturais, o processamento e a comercialização de materiais corantes deles obtidos, tiveram importantíssimo papel sócio-econômico no passado, em nível mundial (GREEN, 1995).

Por outro lado, no entanto, a obtenção de corantes naturais gerou grandes exemplos de impactos ambientais, o que chegou a tornar algumas espécies ameaçadas de extinção. A tinta púrpura, tal como inventada pelos fenícios, era obtida a partir de um líquido viscoso contido nas glândulas existentes sob as brânquias de moluscos marinhos gastrópodes (tais como o gênero *Murex*). Certas fontes chegaram a afirmar, talvez com exagero, que dez mil conchas produziram um único grama de corante. Outro exemplo foram os líquens do gênero *Rocella*, que possuíam um crescimento muito lento nas rochas e falésias próximas ao mar e, mesmo depois de anos após as coletas, as plantas não cresciam nas zonas degradadas. Nos países ocidentais, as indústrias têxteis, impuseram a procura de novas fontes de corante o que gerou no passado importante impacto e quase desaparecimento das madeiras tintoriais, tais como a amoreira-dos-tintureiros (*Morus tinctoria*) na Colômbia e o pau-brasil (*Caesalpinia echinata*) uma das mais espetaculares explorações massivas das cores oferecidas pela natureza (CARDON, 1999; BUENO, 2002).

Ao final do século XIX, iniciou-se a descoberta de corantes sintéticos em 1771, por Woulfe e em 1856, por Perkin, que marcou o início da primeira escala industrial desses produtos. Assim, os corantes naturais foram rapidamente substituídos devido a

diversos fatores, destacando-se: baixo custo decorrente das economias de escala na produção, flexibilidade de localização perto dos centros consumidores, a homogeneidade da composição, garantia da qualidade, ampla gama de cores com boas propriedades de solidez e a padronização de técnicas de aplicação (BECHTOLD; MAHAMUD-ALI; MUSSAK, 2007; GREEN, 1995; PUNTENER; SCHLESINGER, 2000).

Hoje, a maioria dos corantes sintéticos são basicamente os corantes azóicos, compostos que raramente ocorrem na natureza. Em geral, em termos de mercado, a comercialização mundial dos corantes sintéticos é estimada em \$ 20 bilhões (GURLEY, 1996).

Atualmente, devido aos questionamentos dos organismos internacionais da saúde e dos consumidores, pelo uso indiscriminado dos corantes sintéticos, ligados ao desenvolvimento de doenças degenerativas e ao impacto ambiental, o uso e estudos de corantes naturais voltou a ter importância nos últimos anos (LOKHANDE; DORUGADE, 1999; GUARANTINI; ZANONI 1999; GAMARRA 2009).

Na indústria têxtil, a introdução de corantes naturais pode ser vista como uma etapa de um processo contínuo de tinturaria e acabamento têxtil, visando maior sustentabilidade no que diz respeito à água, produtos químicos, energia e consumo (BECHTOLD et al., 2003).

Em termos ambientais, mesmo na tentativa de reduzir os efluentes tóxicos, reaproveitar banhos de tingimento, reciclar água e aumentar o nível de exaustão no tingimento para cerca de 65 %, ainda há importante poluição ambiental, no descarte de 40 % de corantes sintéticos que não reagem nos banhos de tingimentos. Isso torna a indústria de síntese de corantes uma fonte de grande poluição, que descarrega metais pesados, sais e outros resíduos tóxicos no ambiente (GURLEY, 1996; COMPANHIA PERNAMBUCANA DO MEIO AMBIENTE-CNPH, 2001). Estima-se que cerca de 15% da produção mundial de corantes é perdida durante a síntese, processamento ou suas aplicações, o que representa cerca de 1,20 t por dia desta classe de compostos descartadas no meio-ambiente (ZOLLINGER, 1991, CLARKE; ANLINKER, 1978; WEBWER; STICKNER 1993 apud GUARANTINI; ZANONI, 1999). Vale a pena ressaltar que corantes naturais apresentam a característica de terem seus efluentes tratados pelo método de biodegradação, o que é apresentando como uma área promissora para

o tratamento desses efluentes, aumentado ainda mais o interesse sobre os mesmos (GUARATINI; ZANONI, 1999).

Ao contrário de como ocorreu no passado com o pau-brasil, o retorno dos corantes naturais está intrinsecamente relacionado a diversos aspectos da sociedade envolvendo a sustentabilidade, produtos verdes e ecológicos, além de nichos específicos de mercado (BECHTOLD et al., 2003; BECHTOLD; MAHAMUD-ALI; MUSSAK, 2007).

É fato que a quantidade necessária de plantas tintoriais para atender a demanda de consumo industrial têxtil seja muito grande. Puntener e Schlesinger (2000) estimam que tal valor situa-se na ordem de 100 mil toneladas por ano. No entanto, é importante que se tente viabilizar a ampliação desse uso, visto que a maioria dos corantes sintéticos é derivada do petróleo.

Visando obter formas de fornecimento de corantes naturais no futuro a partir de matérias-primas renováveis, os autores Cardon (2007); Puntener e Schlesinger (2000) concordaram com propostas quanto as formas de obtenção de corantes naturais, que devem incluir fermentação, engenharia genética, através de fungos ou bactérias, bem como enfatizam a utilização de resíduos para obtenção de corantes naturais.

Cardon (2007) cita o uso de resíduos e, com base em estimativas de produção mundial, seria possível obter corantes naturais para indústria alimentícia e têxtil. Por exemplo, para a fabricação de arcos de violino, a partir de pau-brasil, visando atendimento mundial, consome-se de 150 a 200 t de madeira por ano, cujo rendimento de processo é baixo, cerca de 20 a 30 %. Deste modo resta uma grande quantidade de resíduos em forma de serragem, que poderiam ser destinados para a fabricação de corante natural. Além disso, a autora cita que na indústria de processamento de frutas para fabricação de suco de uva e vinho, 650 mil toneladas de enocianinas poderiam ser recuperadas a partir de bagaço de uva, por ano. Outras formas de obtenção de corantes naturais sugeridas pela autora seriam as investigações e pesquisas de novas fontes, tais como bactérias e fungos que produzem pigmentação.

O Laboratório de Química Celulose e Energia – LQCE, da ESALQ/USP, vem desenvolvendo pesquisas no âmbito do uso de resíduos de processos florestais, na obtenção de corantes naturais. Segundo Rossi e Brito (2004 e 2006), os resíduos de

espécies florestais usadas em serrarias apresentam amplo potencial de serem utilizados como fonte para obtenção de corantes naturais para aplicação em tecidos e em papel. Além disso, os autores afirmam que os corantes naturais obtidos, possuem uma ampla gama de tonalidades e solidez de cor à luz e à lavagem, aceitáveis à indústria têxtil.

Em pesquisas adicionais conduzidas no LQCE foram avaliadas também variáveis relativas à secagem da madeira e dos tempos de extração do corante natural, a partir de resíduos de madeira de jatobá (*Hymenaea courbaril*), demonstrando haver pequenas variações de intensidade de cor nos tecidos tingidos de acordo com tratamentos estudados (MAZELLA et al., 2005). Avaliou-se também o potencial de obtenção de corantes naturais a partir de madeiras de diversas espécies de eucalipto. Os resultados mostraram uma gama de tonalidades bege a marrom nos tecidos tingidos finais, indicando o potencial de uso de corantes naturais a partir das madeiras de espécies estudadas (MAZELLA et al, 2006).

Em se tratando de folhas de eucalipto, Flint (2007) também realizou tingimento de fibras têxteis com extração de diversas espécies e verificou uma variada gama de cores. No entanto, a autora comenta que a aplicação dos corantes obtidos de eucalipto em fibras celulósicas é mais difícil, pois estas fibras são geralmente neutras, necessitando do uso de um mordente, enquanto fibras protéicas são levemente alcalinas e possuem afinidade aos extratos geralmente ácidos de folhas da espécie.

4.7 Exigências e desafios dos corantes naturais na indústria têxtil

A partir dos anos 90, o mundo percebe que o novo século é a era da preservação dos recursos ambientais e da qualidade de vida, ou seja, aumenta-se em escala geométrica a complexidade dos produtos, dos mercados e da logística como um todo. Além disso, a diferenciação dos produtos vem sendo vista como um caminho para a satisfação dos clientes, principalmente no mundo da moda. O grande desafio destas empresas está em viabilizar matérias-primas e processos, que minimizem os impactos ambientais, utilizem fontes naturais renováveis e, ainda, possam ter como vantagem

competitiva funcionalidades que, de alguma forma, melhorem a qualidade de vida do ser humano (PICCOLI, 2008).

Atualmente, o setor têxtil brasileiro investe uma média de US\$ 1 bilhão por ano para manter seus parques industriais atualizados a nível tecnológico e ambiental (BASTIAN, 2009). Todavia, ainda hoje, grande parte dos corantes utilizados no beneficiamento têm origem sintética, cuja produção provoca sérios danos ambientais com origem notadamente ligada à indústria petrolífera (GURLEY, 1996).

Como forma de reduzir os problemas ambientais, a indústria têxtil tem adotado estratégias como Produção mais Limpa (P+L) visando, por exemplo, a eliminação do uso de matérias-primas tóxicas, aumento da eficiência de água e energia, redução na geração de efluentes etc (BASTIAN, 2009). Como consequência, o aumento do interesse em matérias-primas naturais e renováveis vem se mostrando presente, o que motiva atualmente a utilização dos corantes naturais.

Segundo Bechtold, Mahamud-Ali e Mussak (2007) a introdução de corantes naturais nas indústrias têxteis modernas depende de vários requisitos, que têm que ser cumpridos, dentre eles: adaptação dos processos tradicionais de tingimento nos atuais equipamentos (BECHTOLD et al., 2003); o fornecimento de uma quantidade adequada de corantes naturais (ANGELINI et al., 2003), bem como seleção de corantes que originem produtos finais com propriedades de solidez de cor aceitáveis (SUBRAMANIAN SENTHIL KANNAN; GETHAMALINI, 2005; RAPPL; BECHTOLD; MUSSAK, 2005; BRÜCKNER et al., 2007; BECHTOLD et al., 2004).

A grande maioria das pesquisas com corantes naturais para aplicação têxtil enfatiza a seleção de matérias primas vegetais, procedimentos de tingimento, cores obtidas e propriedades de solidez (GULRAJANI; SRIVASTAVA; GOEL, 2001; LEE et al., 2001; KUMAR; BHARATI; 1998; LOKHANDE; DORUGADE; NAIK; 1998; BECHTOLD et al. 2006; RÄISÄNEN; NOUSIAINEN; HYNINEN, 2001 apud BECHTOLD; MAHAMUD-ALI; MUSSAK, 2007). Dentre os procedimentos de tingimentos mais citados na literatura, encontra-se a aplicação mordentes antes ou após os tingimentos, visando aumentar as propriedades de solidez e cor (SCHWEPPE, 1992; GLOVER, 1998; TAYLOR, 1986; DEO; DESAI, 1999; BHATTACHARYA; DOSHI; SAHASRABUDHE, 1998; NISHIDA; KOBAYASHI, 1992 apud BECHTOLD et al., 2003).

No entanto, pouca informação é encontrada na literatura referente a variação entre corantes obtidos de uma mesma espécie e de plantas diferentes, a reprodução dos tingimentos e as técnicas simples para padronizar e analisar os corantes, com base na cor e no poder tintorial dos mesmos em tecidos (BECHTOLD; MAHAMUD-ALI; MUSSAK, 2007).

Dentre as citações encontradas na literatura, os autores Bechtold et al. (2003) avaliaram o potencial de diversos corantes obtidos de plantas originais de clima temperado, visando o tingimento de tecidos de linho e lã. As extrações dos corantes foram realizadas em água e a seleção dos corantes obtidos foi realizada no processo de tingimento. Os autores propuseram um tingimento mais simples do que os realizados em geral na literatura, em que se utilizou para o tingimento apenas um banho que continha tanto os mordentes e corantes simultaneamente. Com isso pretendeu-se aperfeiçoar o procedimento de tingimento e melhor adaptá-lo às demandas das modernas tinturarias. Após a seleção dos corantes que melhor se adaptaram a esse método de tingimento, foram determinadas as propriedades de solidez de cor à luz, lavagem e fricção, demonstrando ser possível, em alguns casos, obterem-se solidez de cor aceitáveis à indústria têxtil com corantes naturais.

É importante ressaltar que no mencionado trabalho, dentre os corantes que apresentaram maior solidez de cor, sem o uso de qualquer mordente, destacaram-se os que continham taninos e cujas tonalidades variavam de marrom, bege e preto.

4.8 Corantes naturais e solidez de cor

4.8.1 Normas empregadas de solidez de cor na indústria têxtil

Solidez de cor é definida pela resistência da cor de têxteis a diferentes agentes aos quais eles possam estar expostos durante sua fabricação e uso subsequente (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, 2006a).

Para avaliação da solidez de cor dos tecidos tingidos à lavagem é aplicada a norma ABNT NBR ISO 105-C06/2006 – Ensaio de solidez da cor: Parte C-06: Solidez

de cor à lavagem doméstica e comercial (2006d), do Comitê Brasileiro de Têxteis e do Vestuário (CB-17).

A solidez de cor pode ser avaliada pela alteração da cor da amostra, ou pela capacidade de transferir a cor a um tecido-testemunha que não possui corante (NEVES; CRESPIIM, 2000).

A quantificação da alteração da cor e da transferência da cor ao tecido testemunha é avaliada e expressa em números de solidez, mensurados a partir da comparação visual do corpo-de-prova testado e o tecido original, com base nas escalas cinzas AATCC que variam entre 5 e 1, havendo também valores numéricos intermediários, como 4-5, 3-4 e assim por diante. Essas classes podem ser descritas nos termos qualitativos, como apresentado na Tabela 3.

Tabela 3- Avaliação do resultado de solidez de cor através da comparação do corpo-de-prova ensaiado com a escala cinza, atribuindo-se nota de 1 a 5, em que 5 é a melhor nota (Fonte: NEVES; CRESPIIM, 2009)

Alteração		Transferência	
Nota	Significado	Nota	Significado
5	Cor inalterada	5	Não houve transferência
4	Pequena alteração	4	Pequena transferência
3	Apreciável alteração	3	Apreciável transferência
2	Distinta alteração	2	Distinta transferência
1	Grande alteração	1	Grande transferência

Estas escalas estão especificadas na ABNT NBR ISO 105-A02 (ABNT, 2006b). Geralmente, esses itens exibindo solidez de cor equivalente as classes 1 e 2 são considerados não aceitáveis pelo ponto de vista do consumidor (NEVES; CRESPIIM, 2000).

A escala cinza para avaliação de alteração de cor é constituída por pares de tiras-padrão cinza, representando cada par um contraste visual da amostra antes e depois da transferência (Figura 10). A escala cinza de alteração de cor consiste de nove pares de fatias cinza padrões, sendo que cada par representa uma diferença na cor ou

contraste (desbotamento e resistência) correspondendo a um índice numérico de solidez de cor (ABNT, 2006b).

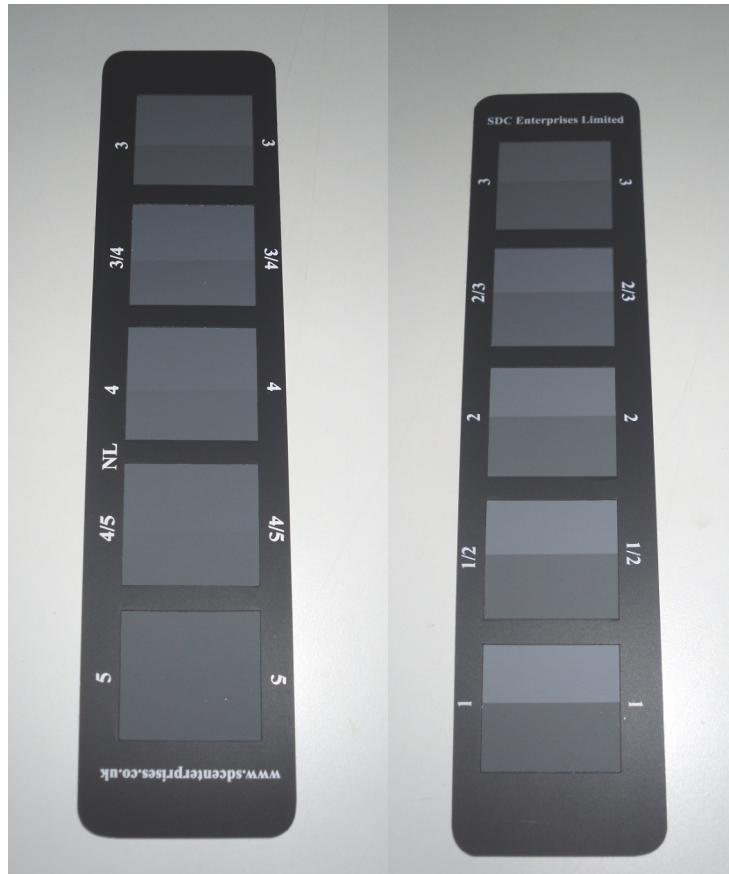


Figura 10 – Escala cinza de alteração de cor

A alteração de cor que ocorre num ensaio pode ser também pode ser qualificada em termos de uma alteração de luminosidade (mais clara, mais escura), em saturação (mais vermelha, mais amarela) ou qualquer combinação dessas características (NEVES; CRESPIM, 2000).

A avaliação para manchamento ou transferência de cor é tão importante quanto o teste original para mudança de cor. Peças de vestuário estão normalmente em contato com outros itens durante o uso ou lavagem. A migração de cor de um item para o outro (como de forro de casaco para camiseta, de calças para tapeçaria, de roupas de dormir, para roupa de cama, etc.) podem resultar em um artigo inutilizável. A escala de manchamento consiste de pares de brancos nominais e fatias de cor cinza

representando cada uma, a diferença na cor ou contraste correspondendo a um índice numérico para manchamento (NEVES; CRESPIM, 2000; ABNT, 2006c).

Para avaliação da solidez de cor sob ação de luz, a norma utilizada é ABNT NBR ISO 105-B02/2007 – Ensaio de solidez da cor: Parte B-02: Solidez de cor à luz artificial: Ensaio da lâmpada de desbotamento de arco de xenônio (2007), do Comitê Brasileiro de Têxteis e do Vestuário (CB-17). A avaliação da alteração de cor dos tecidos é realizada utilizando-se os tecidos azuis de lã de referência, designados 1 a 8, constituídos de oito tiras de tecido de lã, tintas em oito tonalidades e intensidades de azul, que corresponde aos índices de solidez de 1 a 8, de forma crescente (NEVES; CRESPIM, 2000). Na Tabela 4 é apresentada a composição dos corantes padronizados para a composição dos tecidos azuis de lã de referência.

Tabela 4 – Denominação dos corantes que compõe os tecidos azuis de lã de referência (Fonte: ABNT, 2007)

Índice de resistência	Corante (designação do Colour Index)
1	CI Acid Blue 104
2	CI Acid Blue 109
3	CI Acid Blue 83
4	CI Acid Blue 121
5	CI Acid Blue 47
6	CI Acid Blue 23
7	CI Solubilized Vat Blue 5
8	CI Solubilized Vat Blue 8

*Colour Index (terceira edição).

4.8.2 Solidez de cor de corantes naturais

O próprio ar pode fazer as cores perderem sua luminosidade original (...) e essa não se dá sempre da mesma forma em todos os locais, mas é relativa às matérias heterogêneas de que está composto o ar. No campo, por exemplo, e principalmente num lugar alto, um pano escarlate conserva por muito mais tempo seu brilho vivo do que nas cidades grandes, nas quais os vapores de urina, de teor alcalinos são abundantes. Do mesmo modo, o lodo do campo, que à margem dos caminhos reais não é ordinariamente mais do que terra diluída com água da chuva, não mancha o escarlate, como faz, por exemplo, o lodo das cidades, cheio de matérias de urina, e talvez muito ferro dissolvido (HELLOT, p. 247-248 apud BUENO, 2002, p. 208-209).

Mesmo pelo fato do pau-brasil ter sido considerada uma “tintura menor” devido às características de perda de cor, como nas do texto descrito acima, esse corante foi utilizado largamente durante os séculos XVI até XIX (ARAÚJO, 2005). As características positivas deste corante, foram sua versatilidade, obtendo-se diversas tonalidades através de variações do pH do banho de tingimento, bem como seu baixo custo em relação às “tinturas maiores”. Além disso, para reduzir custo das receitas de tingimento com “tinturas maiores” (cuja solidez de cor era maior) o pau-brasil, esteve presente em quase todas as receitas de escarlate, carmim, violetas, misturado aos outros corantes (BUENO, 2002).

Em termos industriais atuais, pode ser enfatizado que o sucesso de uso de produtos naturais para tingimento depende da sua versatilidade, como ilustrado pelo caso do pau-brasil, ou seja, da vasta possibilidade de nuances a partir de um mesmo corante natural. No entanto, outro fator crucial para a viabilidade do uso de um corante natural na indústria têxtil é a sua condição de fixação no produto final.

Para que a ligação entre fibra e corante ocorra, geralmente, para os produtos naturais, são utilizados mordentes, isto é, substâncias que auxiliam nessa etapa, aumentando as propriedades de solidez de cor no produto final (VANKAR, 2000;

GUARATINI; ZANONI, 1999). O mordente combina com as moléculas de corante e da fibra produzindo um complexo mordente-corante permanente e insolúvel. Os mordentes mais usados são sais metálicos e além de melhorar as propriedades de solidez de cor também podem originar uma vasta gama de cores (GURLEY, 1996).

Em termos de solidez à luz, a maioria dos corantes naturais tem solidez entre pobre a moderada, enquanto os corantes sintéticos apresentam uma larga gama de solidez à luz entre pobre (fugitivo) e excelente (estável) (CREWS, 1982; ARAÚJO, 2005; CRISTEA; VILAREM, 2006). A solidez à luz é influenciada por fatores internos, tais como: a química e do estado físico de corante, a concentração do corante, a natureza das fibras e o tipo do mordente (CRISTEA; VILAREM, 2006).

Sobre a estrutura química da molécula de um corante, há duas partes em que é dividida: o esqueleto principal (cromóforo) e os grupos substituintes (auxócromos). A análise dos corantes naturais revela que quase 50% de todos os corantes naturais utilizados para colorir têxteis são flavonóides, que possuem pobre solidez à luz. Outros aspectos da estrutura química também podem afetar a solidez à luz, tais como a simetria das moléculas do corante, ou seja, moléculas simétricas normalmente apresentam maior solidez à luz que as moléculas não-simétricas, enquanto que quanto maior for a molécula do corante, menor é, em geral, sua solidez a luz (ARAÚJO, 2005; CRISTEA; VILAREM 2006).

O estado físico do corante também influencia o nível de agregação das moléculas. Quanto mais finamente disperso o corante está dentro da fibra, menor a solidez a luz. Fibras com grandes agregados de corante tendem a perder a cor mais lentamente, pois uma menor superfície do corante é exposta ao ar e à luz (PUNTENER; SCHLESINGER, 2000; CRISTEA; VILAREM 2006, CREWS, 1987; 1982).

Por fim, em relação à concentração do corante, a solidez da cor à luz em uma fibra tingida geralmente aumenta com o aumento da concentração, devido, principalmente a um aumento no tamanho médio de partículas submicroscópicas de corante na fibra (CRISTEA; VILAREM 2006).

Em relação à solidez de cor à lavagem, depende-se muito dos métodos de aplicação e tingimento, que, em comum, podem ser complicados e demorados (PUNTENER; SCHLESINGER, 2000).

Corantes naturais produzem todas as tonalidades necessárias, no entanto, em geral, eles só podem ser utilizados com auxílio de sais metálicos, também designados mordentes (PUNTENER; SCHLESINGER, 2000). Os mordentes são substâncias necessárias para fixar a maioria dos corantes naturais, através da combinação da fibra com a molécula de corante. No entanto, os mordentes comumente utilizados por corantes naturais produzem efluentes tóxicos (GURLEY, 1996). Este problema afeta diretamente as exigências ecológicas e sustentáveis do uso de corantes naturais na atualidade, sendo que o uso de mordentes naturais ou mesmo o não uso de mordentes poluentes é uma alternativa fortemente justificável.

Dentre os trabalhos relacionados às propriedades de solidez de cor podemos citar os autores Padfield e Landi (1966) que, através de experimentos para verificar a resistência de cor dos corantes à luz, verificaram que todos os corantes naturais estudados tiveram uma solidez de cor à luz abaixo da nota 5. A maioria teve uma solidez abaixo da nota 4. Além disso, os autores notaram, adicionalmente, que uma baixa umidade relativa do ar reduz o desbotamento.

Popoola (2000) verificou que os corantes naturais de *Curcuma longa* (açafreão-da-terra) e *Bixa orellana* (urucum) tingidos em tecidos de algodão e junco apresentaram solidez à luz e a lavagem consideradas, embora baixas, aceitáveis na indústria têxtil com notas médias respectivamente de 3,9 e 2,5.

Crews (1982) avaliou a solidez de cor à luz de corantes naturais amarelos tingidos em lã com auxílio sais metálicos no banho de pré-mordentagem. Via de regra, os tecidos tingidos através de pré-mordentagem com sais de ferro, cobre e cromo, demonstraram maior solidez que quando pré-mordentados com sais de alumínio e estanho. Crews (1987), também avaliou as curvas de perda de cor dos corantes em função da exposição à luz e concluiu que, em geral, os corantes naturais possuem perda de cor muito rápida inicialmente até se estabilizar em uma taxa constante, similar às exibidas com corantes sintéticos.

Por fim, na pesquisa de Bechtold et al. (2003), houve grande variação de solidez de cor de tecidos tingidos, com corantes naturais sendo que grande parte destes originaram tecidos coloridos com solidez à luz, lavagem e ao suor aceitáveis na indústria têxtil. Vale ressaltar que as análises de solidez do corante natural obtido de

Betula alnus L. variação *betulosa*, mostraram para solidez de cor à luz alteração de nota 3 e solidez à lavagem nota 2-3, para tecidos de linho. Em relação ao manchamento, as notas foram de 4 para tecidos de lã e fibras celulósicas. O uso de mordentes, alterou a solidez de cor à luz e à lavagem. Com uso de ferro como mordente, houve aumento de nota de alteração para 3-4 em solidez à luz e 3 para solidez à lavagem. No caso de mordente de alumínio, ocorreu redução da nota de alteração de cor para 2-3 à luz e, aumento de 3 à lavagem. No entanto, para solidez de cor à lavagem, o aumento de nota de alteração de cor, foi acompanhado de uma redução de nota de manchamento 3-4 em lã e fibras celulósicas. O corante natural de *Betula alnus* L. variação *betulosa*, possui como componentes químicos principais, os taninos.

4.9 Colorimetria

A percepção ótica de cor que surge na observação de um objeto é fruto da ação conjunta de fatores que provocam esta impressão aos órgãos do sentido da visão. Estas propriedades podem ser englobadas em propriedades espectrais da luz iluminante, propriedades espectrais do objeto e propriedades espectrais do observador (BITTENCOURT, 2007, KONICA MINOLTA SENSING, 1998). Ao se tratar de cor, há que distinguir entre a cor obtida aditivamente (cor luz) ou a cor obtida subtrativamente (cor pigmento). Neste último caso, uma superfície sem pigmentação (branca) é tingida, misturando-lhe as cores secundárias da luz (ciano, magenta e amarelo) originando preto (CARVALHO, 2007).

As fontes luminosas foram padronizadas e hoje em dia todos os aparelhos para medição de cores seguem as normas estabelecidas pela CIE (Comission International d'Eclairage – 1931) razão pela qual seus resultados de medição podem ser comparados. As fontes padrão normalizadas pela CIE e que têm atualmente aplicação na medição de cores são a fonte padrão D65 (semelhante à luz do dia), a fonte padrão A, (semelhante à lâmpada de incandescência) e a fonte padrão C (semelhante à luz do dia, possuindo radiação ultravioleta e remissão na banda do azul). Em relação às propriedades espectrais dos objetos não possuidores de luz própria e não são translúcidos, apenas poderão ser definidos como possuidores de cor se expostos às

radiações de um iluminante. As radiações desta fonte incidirão sobre o objeto, que absorverá parte das radiações, refletindo outra parte. A esta definição, dá-se o nome de grau de remissão (β), para um comprimento de onda λ determinado pela equação 1 (BITTENCOURT, 2007).

$$\beta(\lambda) = \frac{\phi R(\lambda)}{\phi(\lambda)} \dots \dots \dots eq.1$$

em que:

β = grau de remissão;

ϕR = quantidade de luz remetida;

ϕ = quantidade de luz incandescente;

λ = comprimento de onda (nm).

O grau de remissão é um número relativo, dependendo, portanto da fonte iluminante. Caso seja definido um branco ideal que remite em todos os comprimentos de onda a totalidade das radiações que sobre ele incidam, tem-se um grau de remissão igual a 1, enquanto que, no caso do preto ideal, o grau de remissão é igual a zero. A montagem de um gráfico onde no eixo das abscissas são colocados os comprimentos de onda e nas ordenadas o grau de remissão, vai permitir a descrição das cores através de curva de remissão, nas quais geralmente se assinala a porcentagem de remissão, como observada na equação 2 (BITTENCOURT, 2007).

$$R = \beta \times 100 \dots \dots \dots eq.2$$

em que:

R = curva de remissão (%);

β = grau de remissão de determinado objeto, iluminado por um determinado iluminante.

Em relação ao observador, a CIE definiu em 1931 um observador padrão de 2° e, em 1964, um observador adicional foi criado, denominado observador padrão suplementar de 10°. A diferença principal entre o observador 2° de 10° é que, em uma distância de 50 cm, por exemplo, o campo visual de visualização de 2° seria de Ø1,7cm, enquanto que o campo de visão de 10° seria um círculo de Ø8,8cm, como apresentado na Figura 11 (KONICA MINOLTA SENSING, 1998).

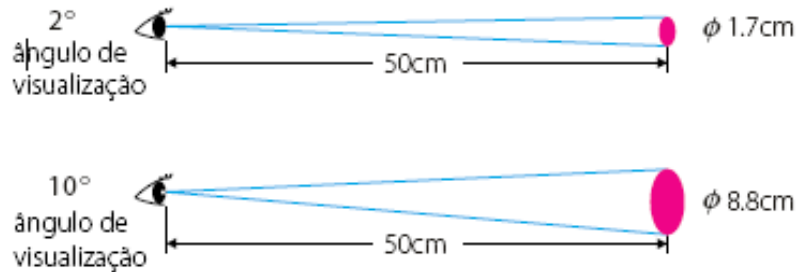


Figura 11 – Campo de visão dos observadores 2° e 10° (Fonte: KONICA MINOLTA SENSING, 1998)

Os valores tristímulus XYZ e o espaço de cor Yxy, formam a base do atual espaço de cores CIE. O conceito dos valores tristímulus está baseado nos três componentes teóricos da visão de cores, os quais estabelecem que o olho possui três receptores primários de cores (vermelho, verde e azul) e que todas as cores são misturas dessas três cores primárias. São conhecidas como as funções de relação de cor: o $x(\lambda)$ possui alta sensibilidade na região de comprimentos de onda vermelho, o $y(\lambda)$ possui alta sensibilidade na região de comprimentos de onda verde e o $z(\lambda)$ alta sensibilidade na região de comprimentos de onda azul. As cores que são observadas são o resultado de proporções (estímulos) diferentes de $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$ recebidos de um objeto. Os valores tristímulus XYZ são calculados utilizando-se as funções de relação de cor desses, através das equações 3 a 6 (KONICA MINOLTA SENSING, 1998).

$$X_{10} = K \int_{380}^{780} S(\lambda) \bar{x}_{10}(\lambda) R(\lambda) d\lambda \dots \dots \dots eq.3$$

$$Y_{10} = K \int_{380}^{780} S(\lambda) \bar{y}_{10}(\lambda) R(\lambda) d\lambda \dots \dots \dots eq.4$$

$$Z_{10} = K \int_{380}^{780} S(\lambda) \bar{z}_{10}(\lambda) R(\lambda) d\lambda \dots \dots \dots \text{eq.5}$$

$$K = \frac{100}{\int_{380}^{780} S(\lambda) \bar{y}_{10}(\lambda) d\lambda} \dots \dots \dots \text{eq.6}$$

em que:

$S(\lambda)$ = Distribuição de energia espectral do iluminante.

$x_{10}(\lambda)$, $y_{10}(\lambda)$, $z_{10}(\lambda)$ = Funções de relação de cor do observador padrão suplementar 10° CIE (1964).

$R(\lambda)$ = Refletância espectral da amostra

Os valores tristímulus XYZ, são úteis na definição de uma cor, porém os resultados não podem ser facilmente interpretados. Em função disso, em 1976, a CIE especificou um espaço de cor para utilização de medição de cores em superfícies, o qual foi conhecido como espaço de cores CIE 1976 ($L^*a^*b^*$) ou CIE LAB. Este espaço de cor proporciona então, uma representação tridimensional (Figura 12) para a percepção do estímulo de cores em se posicionando cada cor num espaço tridimensional e permitindo a sua localização através de coordenadas: L^* , a^* e b^* . O eixo L^* representa a luminosidade de determina cor e varia entre zero (preto) e 100 (branco). As duas outras coordenadas a^* e b^* representam variações entre vermelho/verde e amarelo/azul, respectivamente (Figura 13) (KONICA MINOLTA SENSING, 1998; CARVALHO, 2007; HARDER; CANNIATA-BRAZACA; ARTHUR, 2007).

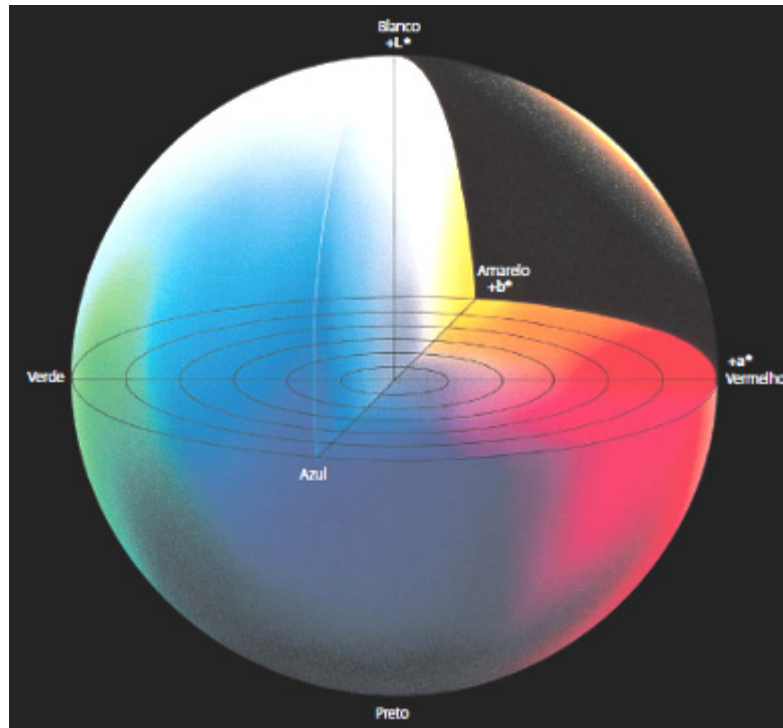


Figura 12- O espaço de cor CIE LAB (Fonte: KONICA MINOLTA SENSING, 1998).

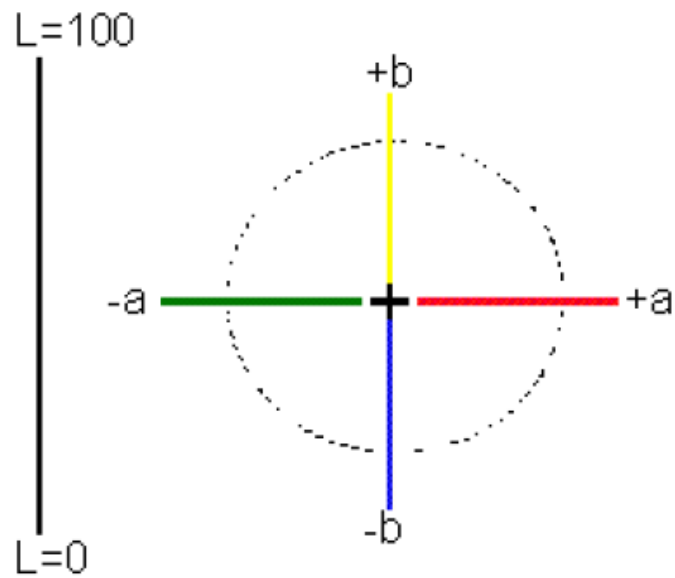


Figura 13 - O eixo L^* representa a luminosidade e varia de zero a 100, o eixo a^* varia de verde a vermelho e o eixo b^* varia do azul ao amarelo (Fonte: KONICA MINOLTA SENSING, 1998)

Os valores de L^* , a^* , e b^* são obtidos através dos valores da tricomia de acordo com as seguintes equações:

$$L^* = 116 \times \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} - 16 \dots \dots \dots \text{eq.7}$$

$$a^* = 500 \times \left[\left(\frac{X}{X_n} \right)^{1/3} - \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} \right] \dots \dots \dots \text{eq.8}$$

$$b^* = 200 \times \left[\left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} - \left(\frac{Z}{Z_n} \right)^{1/3} \right] \dots \dots \dots \text{eq.9}$$

Onde X_n , Y_n , e Z_n são os valores de X , Y , e Z para o iluminante que foi aplicado no cálculo de X , Y , e Z da amostra base. Os quocientes X/X_n , Y/Y_n , e Z/Z_n deverão ser sempre superiores a 0,008856. No caso de serem inferiores, terá de se aplicar outro conjunto equações ligeiramente diferente do apresentado (CARVALHO, 2007).

Se dois pontos no espaço representando dois estímulos são coincidentes, então a diferença de cores entre os dois estímulos é zero. Conforme aumenta a distância entre os dois pontos no espaço, é assumido que a diferença de cor percebida entre os estímulos representa aumentos correspondentes. O valor da diferença na cor entre dois estímulos é, portanto, a distância Euclidiana (ΔE^*) entre os dois pontos no espaço tridimensional (Figura 14). O ΔE^* é calculado através da equação 10 (KONICA MINOLTA SENSING, 1998).

O ΔE^* , para comparação de cores, mostra-se simples para ser aplicável no contexto industrial, facilitando a comparação de tratamentos distintos de tingimento, ao invés de tomar as propriedades de cor L^* , a^* e b^* separadamente. Segundo Regula (2004) o ΔE^* menor que 1 é o valor máximo da tolerância colorimétrica aceitável pela indústria têxtil, para o iluminante CIE(D65).

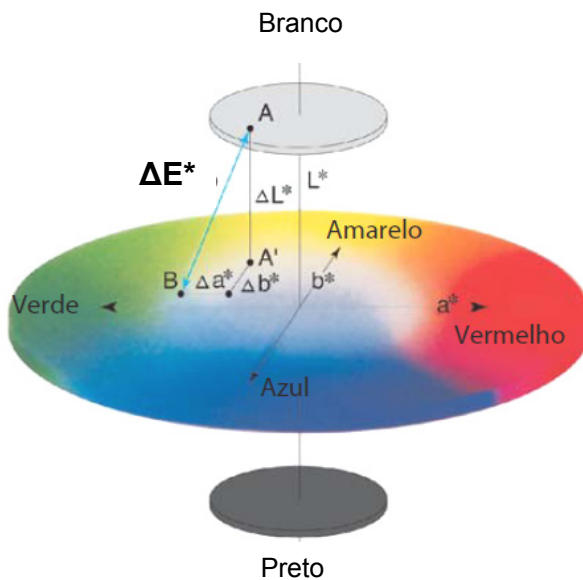


Figura 14 - Distância euclidiana (ΔE^*) entre dois pontos no espaço tridimensional. ΔE^* é o valor da diferença entre dois pontos (Fonte: KONICA MINOLTA SENSING, 1998).

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \dots \dots \dots eq.10$$

em que:

$\Delta L^* = L^*$ (cor padrão) – L^* (cor a ser comparada);

$\Delta a^* = a^*$ (cor padrão) – a^* (cor a ser comparada);

$\Delta b^* = b^*$ (cor padrão) – b^* (cor a ser comparada)

5 MATERIAL E MÉTODOS

5.1 Coleta do resíduo efluente

A empresa que forneceu o resíduo efluente para o presente estudo foi a Destilaria Meneghetti, localizada no município de São João do Paraíso, MG. Possui 12.000 hectares de eucalipto em área própria e uma produção anual de aproximadamente 720 t de óleo essencial. Das espécies utilizadas na obtenção do óleo: *Corymbia citriodora*, *E. globulus* e *E. staigeriana*, destaca-se o *C. citriodora*, por representar, aproximadamente, 90 % de toda produção.

O resíduo efluente foi obtido no contexto do processo de produção do óleo essencial de *Corymbia citriodora* (ex *Eucalyptus citriodora*), no período de 30 de setembro a 03 de outubro de 2008, junto à Destilaria Meneghetti, localizada no município de São João do Paraíso, MG.

O processo de produção de óleo essencial compreendia a passagem de vapor d'água durante 50 minutos, com a pressão mantida entre 3,5 a 4,5 kg (Figura 15). Ao final desse tempo o processo era interrompido e naturalmente a dorna esfriava. Assim, o líquido condensado consistia no resíduo efluente aquoso de coloração escura, que era retirado de forma intermitente de 3 dornas, na proporção amostral de 1 L a cada destilação, até se obter o volume de 40 L do material (Figura 16).



Figura 15 - Dornas utilizadas na produção de óleo essencial

* Locais de remoção do resíduo efluente



Figura 16- Resíduo efluente gerado após resfriamento da dorna

5.2 Preparo do corante a partir do resíduo efluente

O material coletado foi encaminhado ao Laboratório de Química Celulose e Energia, LQCE/ESALQ/USP, parte do qual foi usado para determinação de suas características e parte submetida à concentração visando à redução do seu teor de água, em recipientes esmaltados, aquecidos de forma a permitir a evaporação desse líquido (Figura 17).



Figura 17- Concentração do resíduo efluente mediante aquecimento para evaporação d'água

A redução do teor de água permitiu a obtenção do que se passou a denominar de corante natural, que serviu para os estudos sobre tingimento têxtil. Tal redução foi visada, no sentido de concentrar os componentes corantes do resíduo efluente, de forma a tornar mais facilitado o manuseio do produto e, certamente, tornando mais econômico seu transporte e seu armazenamento, na visão de sua futura utilização pela indústria têxtil.

Para a definição da concentração apropriada do efluente, de forma a transformá-lo em corante, foram realizados testes preliminares, que indicaram como condição ideal de remoção de água até um ponto em que se chegasse a um teor de sólidos totais (TST) próximos de 50 %. Concentrações superiores a essa implicaram no início da

degradação térmica (“queima”) do material, além de torná-lo muito viscoso, dificultando, assim seu manuseio. Sendo assim, decidiu-se uma redução no volume de resíduo efluente de aproximadamente 14 vezes, permitindo atingir-se a concentração pretendida.

5.3 Avaliações do resíduo efluente e de seu corante natural

O resíduo efluente original e o corante natural foram analisados em relação aos seguintes parâmetros: pH, densidade, teor de sólidos totais (TST), teor de taninos condensados (TTC) e cor, no espaço CIE LAB. Todos os ensaios foram realizados nos LQCE/ESALQ/USP.

A avaliação do pH foi conduzida em pHmetro, a densidade através de picnômetro de 10 mL, tendo sido realizadas 3 repetições de ensaio para cada amostra avaliada.

O teor de sólidos totais (TST) foi determinado através de secagem dos materiais em estufa a 103 +/- 2°C, para eliminação de água e avaliação quantitativa dos sólidos obtidos, através da equação 11.

$$TST = \left(\frac{m_2}{m_1} \right) \times 100 \dots \dots \dots eq.11$$

em que:

TST = teor de sólidos totais (%);

m₁ = massa inicial (g);

m₂ = massa final (g).

A determinação do teor de taninos condensados (TTC) foi realizada empregando-se o método Stiasny (PAES; DINIZ; MARINHO, 2006). Em uma amostra de 100 mL do resíduo efluente e 100 mL de corante natural (diluído em solução de 10 %), foram adicionados 4 mL de formaldeído (37 %) e 1 mL de HCl concentrado. O material foi aquecido em refluxo, durante 30 minutos. Nesta condição, os taninos

formaram complexos insolúveis que foram separados por filtração em filtro de papel em funil de Büchner de 10 cm de diâmetro.

Após a filtração, o papel de filtro contendo o material foi transferido para um copo de Becker de 250 mL e seco a 103 +/- 2°C, por 24 h. Deduzindo-se a massa do papel de filtro, calculou-se o Índice de Stiasny, conforme equação 12.

$$IS = \left(\frac{m_2}{m_1} \right) \times 100 \dots \dots \dots eq.12$$

em que:

IS = Índice de Stiasny (%);

m_1 = Massa de sólidos em 100 mL de extrato (g);

m_2 = Massa de precipitado de taninos – formaldeído (g).

Após a obtenção do Índice de Stiasny, foi calculado o teor de taninos condensados (TTC), conforme equação 13.

$$TTC = \frac{TST \times IS}{100} \dots \dots \dots eq.13$$

em que:

TTC = teor de taninos condensados (%);

TST = teor de sólidos totais (%) (equação 11);

IS = Índice de Stiasny (%) (equação 12).

Tanto para as análises de TST e TTC, foram realizadas 8 repetições para cada amostra.

Por fim, as leituras de cor das amostras foram efetuadas mediante o uso da colorimetria, através do método CIE LAB, utilizando-se espectrofotômetro Konica Minolta 2500 d. As condições de operação do equipamento foram: varredura de 700-400 nm, iluminante CIE (D65) e ângulo do observador de 10°. O software “Oncolor for Windows”

versão 5.4.1.4 da “Cyberchrome” foi utilizada para compilação das propriedades de cor $L^* a^*$, b^* e ΔE^* e curva espectrofotométrica.

5.4 Tingimentos têxteis

Os tingimentos têxteis com corante natural foram realizados na empresa Stenville Têxtil Ltda., localizada na cidade de Jundiaí, SP, utilizando-se equipamento HT para tingimento por esgotamento (Figura 18).

Para aplicação do corante natural, foi utilizado como substrato têxtil o algodão referenciado como meia malha 100% algodão, título 30/1, e gramatura (150 g.m^{-2}) já alvejado e purgado através de métodos usuais da indústria têxtil.



Figura 18 - Equipamento HT utilizado para tingimento

5.4.1 Composição do banho de tingimento

O banho de tingimento foi composto de corante e água, sem nenhum aditivo (tensoativos, sais ou mordentes) visando um tingimento natural sustentável. A relação de banho usada foi de 1:20, isto é, 1 g de tecido para 20 mL de solução de tingimento.

A quantidade de corante foi definida a partir da massa de tecido, em porcentagem, bem como em função do sólidos totais (TST) do corante natural, tendo como base a proposta de Bechtold, Mahamud-Ali, Massuk (2007). Segundo tais autores, é necessário haver métodos simples para a padronização dos corantes naturais, sobretudo para que a indústria têxtil possa ter assegurada a adequada quantificação do produto, quando proveniente de diferentes lotes, os quais, não necessariamente possuam idênticos teores de sólidos. Nesse sentido, visando a quantificação do corante natural, foi utilizada a equação 14.

$$mc = \left(\frac{cc \times mt}{100} \right) \times \left(\frac{100}{TST} \right) \dots\dots\dots eq.14$$

em que:

mc = Massa de corante a ser aplicado no tecido(g);

cc = concentração de corante (%);

mt = massa do tecido (g);

TST = teor de sólidos totais do corante natural(%).

5.4.2 Determinação de curva de tingimento

Com a finalidade de determinar uma curva de tingimento do corante natural no presente trabalho, foi tomado como base os parâmetros definidos por Bechtold et al. (2003), conforme mostrado na Figura 19. Os autores justificam a aplicação de tais parâmetros como base de requisitos para o retorno da aplicação de corantes naturais na indústria têxtil. Em seus trabalhos, os autores avaliaram corantes com alto teor de taninos e optaram pelo tingimento por esgotamento ou exaustão, no qual o corante é

dissolvido no banho ou solução de tingimento e absorvido pelas fibras, se fixando nas mesmas. Após o tingimento, os tecidos foram lavados em água corrente durante 1 min e secos à temperatura ambiente.

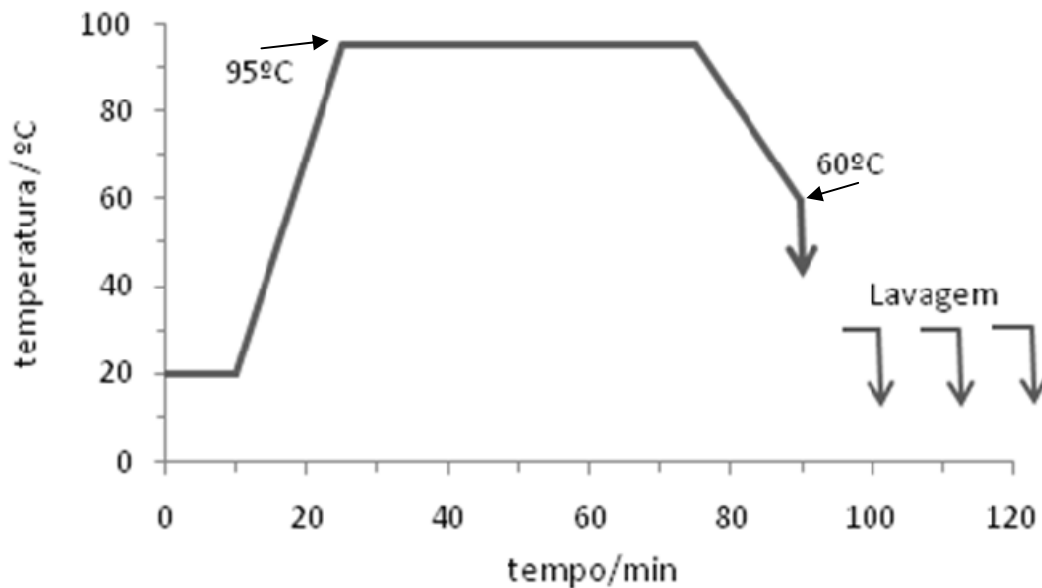


Figura 19- Curva de tingimento para corantes naturais baseada em Bechtold et al. (2003)

Conforme destacam Bechtold, Mahamud-Ali e Mussak (2007) há carência de informações na literatura sobre as condições para se obter boa reprodutibilidade dos tingimentos em relação às propriedades de cor dos tecidos tingidos finais. Por conta disso, no presente estudo definiu-se pela necessidade de avaliação da influência das variáveis no processo de tingimento em relação à cor resultante dos tecidos tingidos, de forma a se tentar encontrar um modelo padrão de tingimento. Nesse contexto, foram estudados a temperatura, o tempo e a concentração do corante, assim fixados:

- Temperatura: 75, 85 e 95°C;
- Tempo de tingimento na temperatura fixada: 30, 50 e 70 minutos;

A Tabela 5 apresenta as referências dos tratamentos efetivados sendo que, para cada um deles, foram realizadas 6 repetições, utilizando-se 1 g de tecido em cada

tingimento. Foram definidas duas concentrações de corantes aplicados: 10 e 50 %. Tendo como base tais concentrações, a massa de corante aplicado (mc) foi determinada a partir da equação 14.

Tabela 5 - Tratamentos estudados para a definição da curva de tingimento para os corantes nas concentrações de 10 e 50 %

Tratamento	Temperatura °C	Tempo* min
1	75	30
2	75	50
3	75	70
4	85	30
5	85	50
6	85	70
7	95	30
8	95	50
9	95	70

* tempo de permanência na temperatura de tingimento

A verificação da influência dos parâmetros estudados nos tingimentos foi realizada através da medição de cor dos tecidos, mediante o uso de espectrofotômetro Konica Minolta 2500 d, conforme já descrito no item 5.3, ou seja, com base na análise dos valores obtidos para L^* , a^* , b^* e ΔE^* . Antes desta medição, os tecidos foram passados em ferro de passar tradicional, regulado na função “algodão”, durante 10 segundos (Figura 20). Logo após, foram deixados em temperatura constante de 22°C para serem realizadas as análises de mensuração de cor.



Figura 20- Preparação das amostras que foram submetidas às medições de cor em espectrofotômetro

No caso do ΔE^* foi usado como base de comparação o tratamento 8, que foi considerado como padrão de tingimento que atenderia as exigências da indústria têxtil em relação à aplicação de corantes naturais, conforme propõe Bechtold et al. (2003).

Foi empregado o delineamento inteiramente casualizado, considerando 6 repetições por tratamento, sendo que cada tratamento foi avaliado segundo as propriedades de cor L^* , a^* b^* . Os resultados foram submetidos à análise de variância, com teste F. Obtendo-se significância no teste F ao nível de 5%, prosseguiu-se a análise estatística dos dados com a aplicação do teste de Tukey. As análises foram efetuadas mediante o emprego do programa estatístico computacional SAS (2004), versão 9.1.3.

Por outro lado, vale a pena reforçar que, quando os valores de ΔE^* são menores do que 1, para iluminante CIE (D65), no âmbito da indústria têxtil, isso significa que os resultados dos tingimentos são comparativamente iguais, em se considerando as cores obtidas nos tecidos tratados (REGULA, 2004).

5.5 Avaliações de solidez de cor

Para verificar a solidez de cor, um lote adicional de tecidos de algodão foi testado, compreendendo massas individuais de 5 g. Os tecidos foram tingidos através da curva proposta por Bechtold et al (2003) conforme a Figura 19, nas concentrações de 10 e 50 %, respectivamente, seguindo o mesmo procedimento de tingimento descrito no item 5.4.1. Para cada ensaio de solidez de cor à luz e à lavagem foram usados 2 tecidos tingidos.

Antes de submeter os tecidos às análises de solidez de cor, os tecidos tiveram suas cores mensuradas através do espectrofotômetro Konica Minolta 2500d, como descrito no item 5.3.

5.5.1 Avaliações de cor à lavagem

As análises de solidez à lavagem foram realizadas na empresa Stenville Têxtil Ltda., tendo sido usada a norma da ABNT/CB-17 – Têxteis e vestuário: NBR ISO 105-C06-2006 – Solidez de cor à lavagem doméstica e comercial.

A amostra antes da análise foi costurada em uma das extremidades no sentido do comprimento menor, com um tecido testemunha, denominado multifibras DW, cuja constituição é de: diacetato, algodão alvejado, poliamida, poliéster, acrílico, lã, segundo a norma ISO (105-F10) (ABNT, 2006b). Este tecido é utilizado no teste para verificar a migração de cor do tecido original para outro (Figura 21).

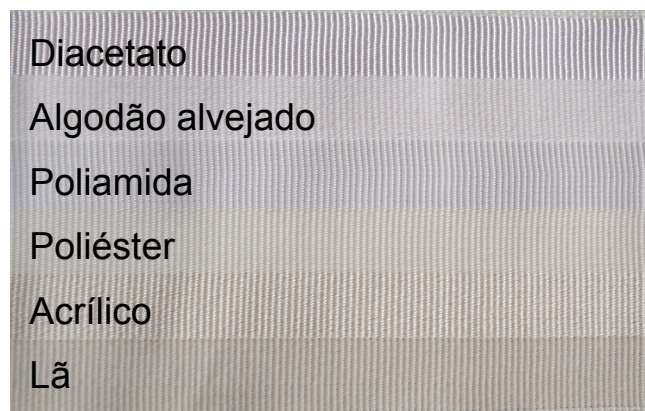


Figura 21- Tecido multifibra DW

A solidez de cor foi avaliada, no método A1S, à temperatura de 40 °C, durante 30 minutos, em solução de 150 mL de detergente padrão de 0,4 % (4 g de detergente em 1L de água), seguida de lavagem em água destilada em 2 porções separadas por 1 minuto.

Após o tratamento, a avaliação desta análise foi realizada através da i) alteração de cor da amostra tingida e ii) manchamento da amostra testemunha.

A diferença de cor mensurada no espectrofotômetro, representada pelo ΔE^* , entre o tecido tingido original e o tecido que sofreu o tratamento de lavagem é comparada com as diferenças representadas pela escala cinza da Tabela 6 para verificar a alteração de cor. Um índice de comparação de 5 é dado quando não há

diferença de cor (desbotamento ou resistência) entre o tecido original e o corpo de prova testado e assim por diante.

Na alteração de cor da amostra podem ocorrer mudanças da intensidade, nuance e brilho ou combinações dessas variáveis, em relação à amostra original. Com a finalidade de expressar as alterações de nuance ou brilho, acrescentaram-se ao índice de solidez as abreviaturas constantes da Tabela 7.

Tabela 6 - Índice de solidez de cor da escala cinza de alteração de cor, com base na comparação do ΔE^* do tecido original e o tecido após a análise de solidez de cor à lavagem (ABNT, 2006b)

Índice de solidez	Diferença de cor (CIE LAB): ΔE^*	Tolerância
5	0	0,2
4/5	0,8	$\pm 0,2$
4	1,7	$\pm 0,3$
$\frac{3}{4}$	2,5	$\pm 0,35$
3	3,4	$\pm 0,4$
2/3	4,8	$\pm 0,5$
2	6,8	$\pm 0,6$
$\frac{1}{2}$	9,6	$\pm 0,7$
1	13,6	$\pm 1,0$

Tabela 7 - Índice utilizado para qualificar a alteração de cor do tecido após análise de solidez em sua nuance, intensidade ou brilho, em relação ao tecido original (Fonte: ABNT, 2006c)

Abreviatura	Significado
Az	Mais azul
Vd	Mais Verde
Am	Mais Amarelo
Vm	Mais vermelho
C	Mais claro
E	Mais escuro
O	Opaco
B	Brilhante

Para verificação do manchamento uma amostra de tecido testemunha original teve sua cor mensurada no espectrofotômetro e, comparada a esta, foi mensurada a cor dos tecidos testemunhas após o tratamento de solidez de cor. O ΔE^* resultante foi comparado com a Tabela 8 e seu índice de manchamento foi então apontado. Um índice de 5 é dado somente quando não há diferença de cor entre o material original e um tecido após o tratamento de solidez de cor à lavagem. A pior avaliação conforme o índice de solidez é 1, onde a diferença de cor é de 36,2 entre o tecido – testemunha, antes do ensaio de solidez (sem nenhum corante) e após o ensaio de solidez (com corante transferido). O manchamento foi avaliado no tecido multifibras, nas fibras de algodão alvejado e poliamida.

Tabela 8 - Índice de solidez de cor da escala cinza de manchamento, com base na comparação do ΔE^* do tecido original e o tecido após a análise de solidez de cor à lavagem (Fonte: ABNT, 2006c)

Índice de solidez	Diferença de cor (CIE LAB): ΔE^*	Tolerância
5	0	0,2
4/5	2,3	$\pm 0,3$
4	4,5	$\pm 0,3$
3/4	6,9	$\pm 0,4$
3	9,0	$\pm 0,5$
2/3	12,8	$\pm 0,7$
2	18,1	$\pm 1,0$
1/2	25,6	$\pm 1,5$
1	36,2	$\pm 2,0$

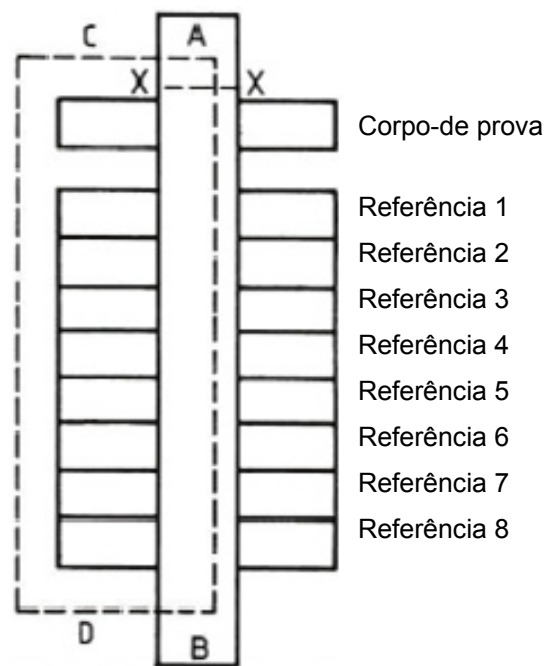
5.5.2 Avaliações de solidez de cor à luz

As avaliações de solidez de cor à luz foram realizadas no SENAI, São Paulo-SP, tendo como base a norma da ABNT/CB-17 – Têxteis e vestuário: NBR ISO 105-B02-2007 – Solidez de cor à luz artificial: Ensaio da lâmpada de desbotamento de arco de xenônio.

Os tecidos foram cortados em corpos-de-prova nas dimensões de 45 mm por 100 mm e então foram colocados no aparelho de lâmpada de xenônio Xenotest Beta+, nas condições: irradiação de 42 w.m^{-2} , umidade relativa de $50 \% \pm 5$, temperatura do corpo negro de $48^\circ\text{C} \pm 2$, temperatura da camara de $30^\circ\text{C} \pm 2$. Os tecidos de lã azuis de referência também foram colocados nas mesmas condições que os corpos-de-prova.

Os tecidos azuis de lã de referência, designados 1 a 8, são constituídos de oito tiras de tecido de lã, tintas em oito tonalidades e intensidades de azul, que correspondem aos índices de solidez de 1 a 8, de forma crescente (NEVES; CRESPIM, 2000).

Os corpos-de-prova foram então submetidos a 40 h de exposição de uma parte da amostra, mantendo-se o restante da sua superfície protegida dessa radiação (Figura 22). Após a medição, os tecidos foram condicionados por 24 h em quarto escuro, antes da avaliação de solidez de cor.



AB: cobertura opaca, disposta na posição X-X.

CD: Segunda cobertura.

Figura 22 - Montagem do corpo-de-prova e das referências para exposição no método 1.

Para avaliação da cor, os corpos-de-prova foram comparados aos tecidos de lã azuis de referência designados 1 a 8, e a escala cinza de alteração de cor, designada 1 a 5 por análise visual em cabine de luz sob iluminante CIE (D65) (Figura 23).



Figura 23 - Cabine de luz para comparação visual de cores dos tecidos tingidos, utilizando-se como iluminante CIE (D65)

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Avaliações do resíduo efluente e de seu corante natural

Na Tabela 9 e na Figura 24 são apresentados os resultados das avaliações físicas e químicas realizadas no resíduo efluente e no corante natural dele obtido.

Tabela 9 - Resultados de análises físicas e químicas do resíduo efluente e do corante natural

Análises	Resíduo Efluente	Corante Natural
pH	4,0	3,3
Densidade (g.L ⁻¹)*	1,00	1,65
Teor de sólidos totais - TST (%) ⁽ⁱ⁾	3,4	48,1
Teor de taninos condensados - TTC (%) ⁽ⁱⁱ⁾	0,6	10,9
Cor	L*	6,87
	a*	0,89
	b*	4,68

(i) Média de 3 repetições. (ii) Média de 6 repetições.

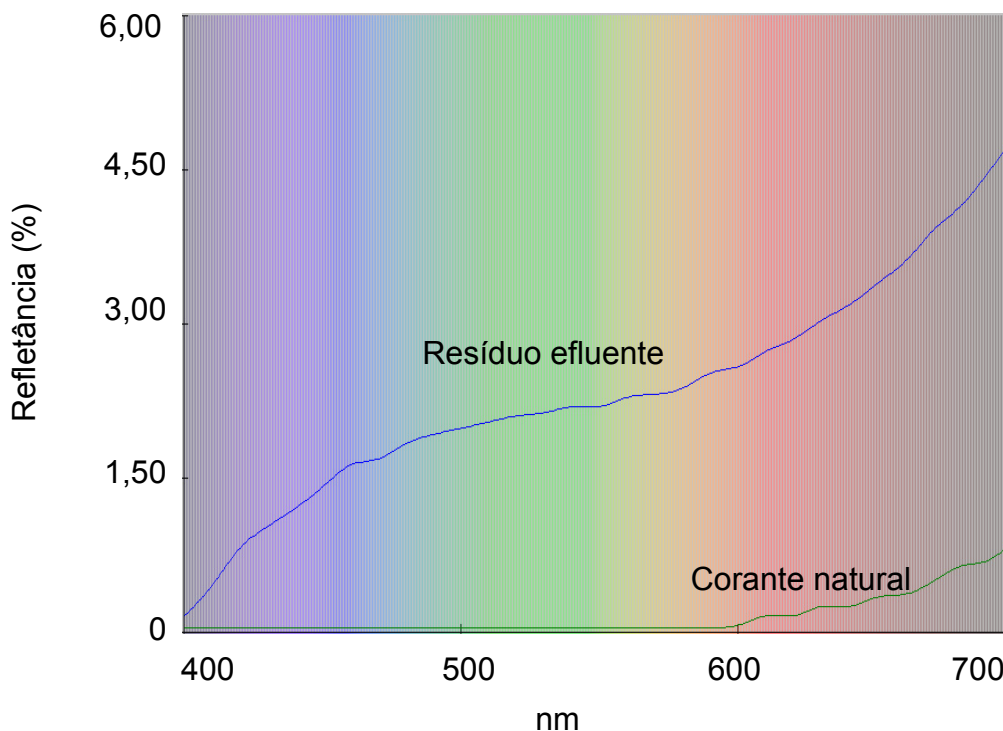


Figura 24 - Curva de remissão do resíduo efluente e do corante natural, mensurada em espectrofotômetro

É possível observar na Tabela 9 que tanto o resíduo efluente como o corante natural dele obtido possui pH ácido. Esse aspecto é importante pois estaria intrinsecamente relacionado com eventuais necessidades de cuidados especiais em relação, por exemplo, ao armazenamento.

Os valores de teor de sólidos totais (TTC) foram de 3,4 para o resíduo efluente e 48,1 para o corante natural de eucalipto. O teor de taninos condensados (TTC) do resíduo efluente foi de 0,6 % e do corante natural de 10,9 %

Em relação à cor do resíduo e do corante, na Tabela 9 podem ser observados os valores relativos às propriedades de cor L^* , a^* e b^* . Na Figura 24, estão apresentadas as curvas de remissão da cor, isto é, a refletância da cor do objeto, sob iluminante CIE (D65).

Conforme já mencionado, o eixo L^* representa a luminosidade ou brilho e varia entre zero (preto) e 100 (branco). A coordenada a^* representa variação entre vermelho/verde (sinal positivo=vermelho e sinal negativo=verde) e a coordenado b^* , corresponde a amarelo/azul (sinal positivo=amarelo e sinal negativo=azul) (KONICA MINOLTA SENSING, 1998; BECHTOLD et al, 2003; CARVALHO, 2007; HARDER; CANNIATA-BRAZACA; ARTHUR, 2007).

Tanto o resíduo, como o corante refletem a luz nos comprimentos de onda da cor marrom. O resíduo efluente apresenta maiores valores de L^* , a^* e b^* que o corante natural, principalmente para L^* e b^* , apresentando respectivamente, maior brilho e maior refletância da cor amarela, em relação ao corante. Já o L^* , ou brilho, do corante natural possui valores mais próximos a zero que o resíduo efluente, aproximando-se muito da cor preta, notadamente porque as coordenadas a^* e b^* no corante natural se aproximam de zero, com alguma refletância no componente amarelo (b^+) e vermelho (a^+). Esta baixa reflectância das propriedades de cor a^* e b^* , explicaria a tendência dos tecidos tingidos com o corante natural apresentarem a cor marrom ou bege, mesmo que a cor do corante seja próxima de preto.

6.2 Tingimentos têxteis

A Figura 25 trás uma ilustração das amostras dos tecidos tingidos. As Tabelas 10 e 11 e Figuras 26 e 27 apresentam os resultados das avaliações de cor dos tecidos, compreendendo as determinações espectrofotométricas de L^* , a^* e b^* para os diversos tratamentos.



















Temperatura (°C)	Concentração (%)					
	10			50		
	Tempo (min)					
	30	50	70	30	50	70
75						
85						
95						

Figura 25- Amostras de tecidos tingidos sob diferentes tratamentos

Tabela 10- Valores médios obtidos para L*, a* e b*, referentes às cores obtidas para os diferentes tratamentos de tingimento e análise estatística com Teste F e Teste Tukey, ao nível 0,05 de significância

Tratamento	Variáveis de Tingimento		Concentração do corante											
			10%						50%					
	Temperatura (°C)	Tempo (min)	L*	C.V.	a*	C.V.	b*	C.V.	L*	C.V.	a*	C.V.	b*	C.V.
1	75	30	70,2 ^b	0,6	2,3 ^d	5,0	10,3 ^a	5,8	60,5 ^{ab}	0,4	3,2 ^{cd}	11,3	13,0 ^{abc}	12,4
2	75	50	71,6 ^a	0,5	2,4 ^{dc}	6,4	10,3 ^a	9,1	60,4 ^{ab}	0,6	3,1 ^d	8,4	14,1 ^a	6,6
3	75	70	69,6 ^{bc}	0,6	2,5 ^{dc}	7,1	10,6 ^a	6,0	60,8 ^a	0,6	3,3 ^{cd}	13,2	13,8 ^{ab}	7,4
4	85	30	69,2 ^c	0,6	2,8 ^{cab}	5,9	10,6 ^a	5,7	60,6 ^{ab}	0,6	3,3 ^{bcd}	6,3	12,0 ^c	8,2
5	85	50	69,4 ^b	0,7	2,8 ^{cab}	5,2	10,4 ^a	5,2	60,5 ^{ab}	0,3	3,4 ^{abcd}	4,1	12,2 ^{bc}	4,2
6	85	70	68,4 ^d	1,3	2,8 ^{ab}	8,1	10,2 ^a	6,2	59,8 ^b	0,6	3,6 ^{abc}	3,4	12,6 ^{abc}	2,3
7	95	30	69,7 ^{bc}	0,3	2,8 ^{ab}	5,4	10,3 ^a	5,6	61,1 ^a	0,7	3,5 ^{abcd}	2,5	12,4 ^{cb}	2,7
8	95	50	67,1 ^e	0,6	3,1 ^a	4,1	10,1 ^a	1,0	58,2 ^c	1,4	3,8 ^a	4,4	12,6 ^{ac}	4,6
9	95	70	66,4 ^e	0,6	3,0 ^a	7,1	9,4 ^a	5,8	58,4 ^c	1,4	3,8 ^{ab}	5,5	12,0 ^c	7,8

^{abcde} Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey (p>0,05).

C.V. = coeficiente de variação (%).

Tabela 11 – Resumo da análise da variância da propriedade de cor b* com Teste F ao nível de 0,05 de significância

Fontes de Variação	GL	Soma de Quadrados	Quadrado	F	Pr > F
			Médio		
Tratamentos	8	20,57	2,57	1,24	0,297
Resíduo	45	93,06	2,06		

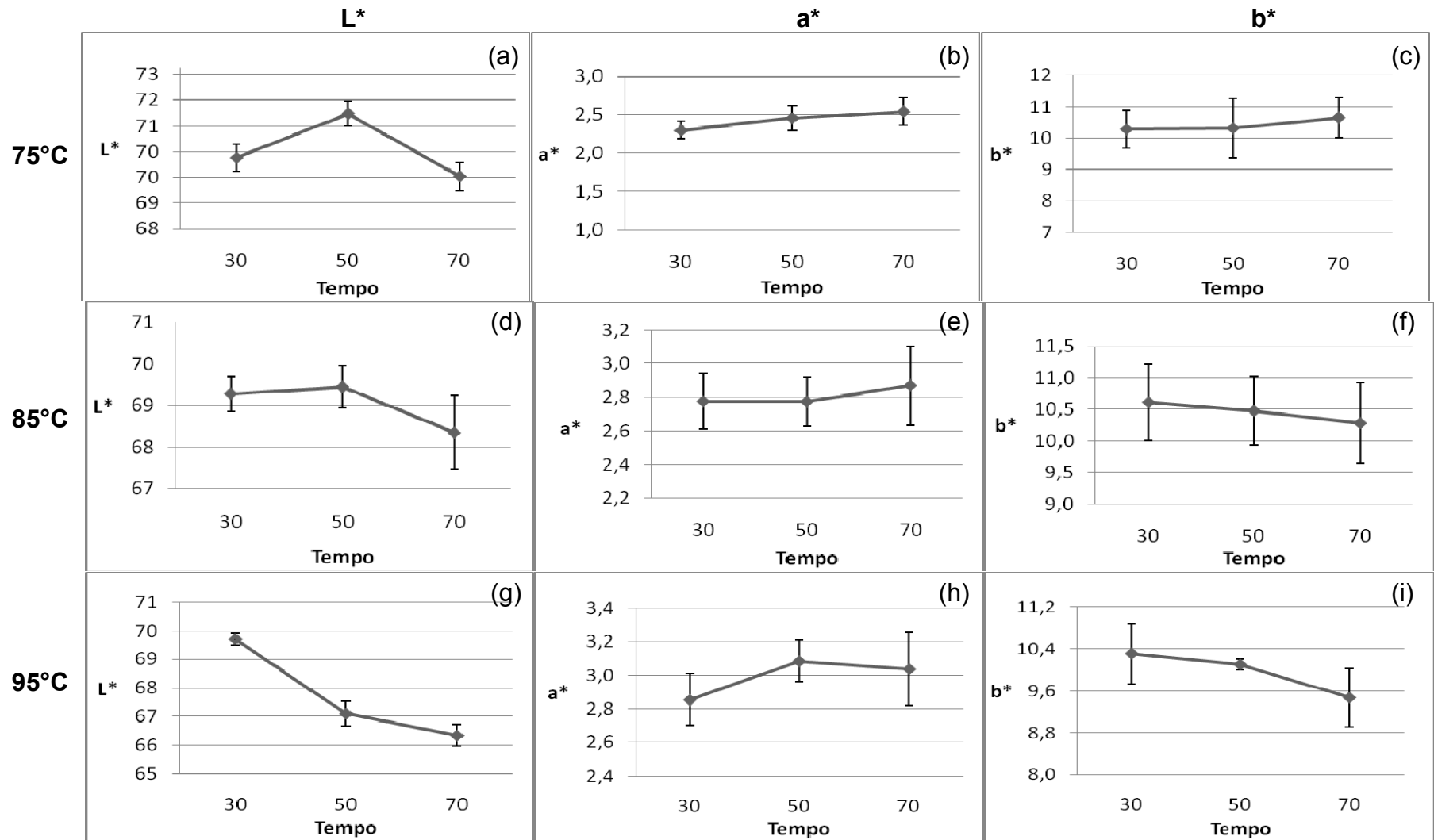


Figura 26 –Gráficos representativos das médias de L*, a* e b* para cada tempo de tingimento, juntamente com o respectivo desvio-padrão de cada média, na concentração de corante de 10 %

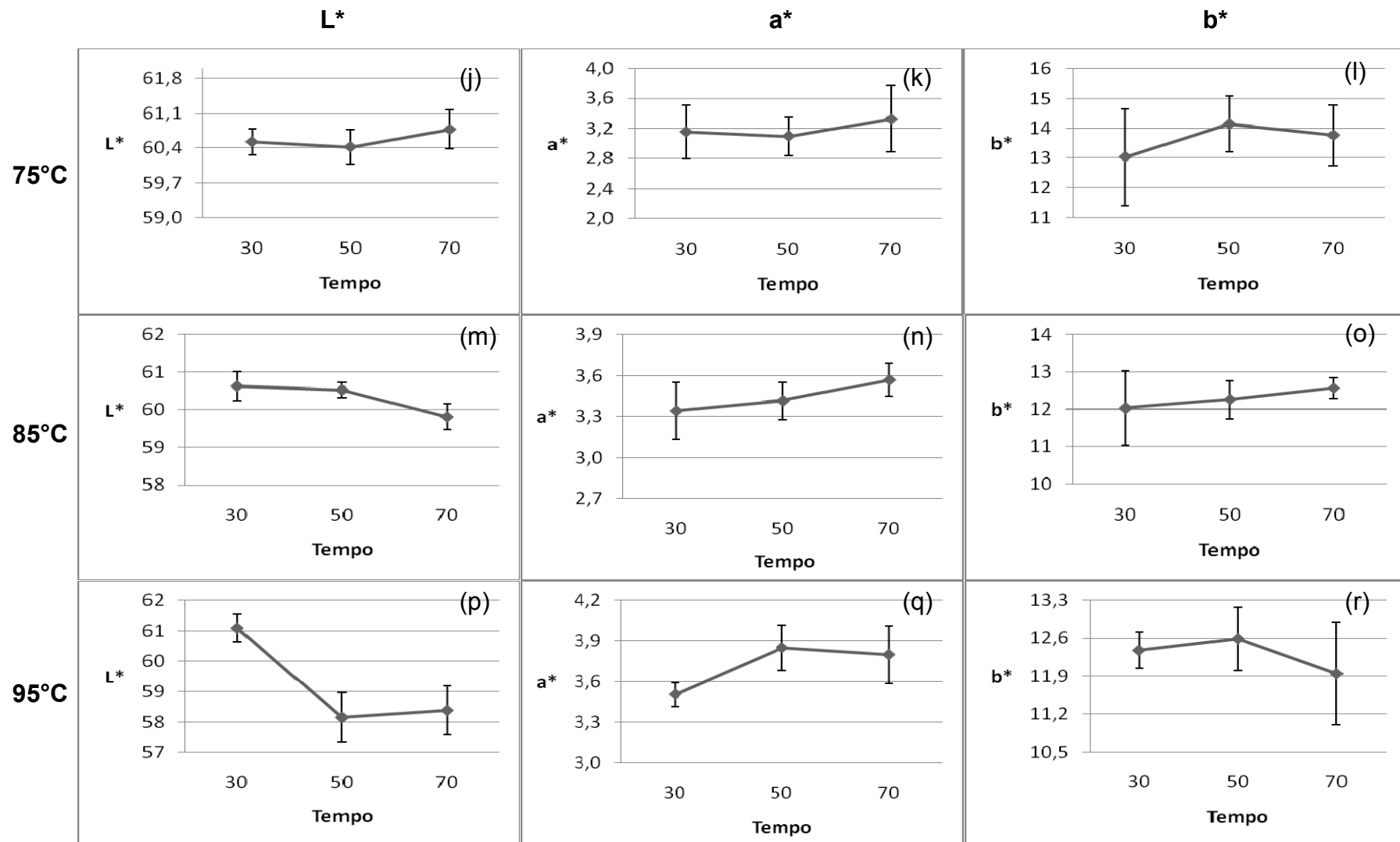


Figura 27 –Gráficos representativos das médias de L^* , a^* e b^* para cada tempo de tingimento, juntamente com o respectivo desvio-padrão de cada média, na concentração de corante de 50 %

Os valores apresentados na Tabela 11 mostram, através dos resultados da análise de variância, que para a propriedade de cor b^* , na concentração 10%, os tratamentos não apresentaram diferenças significativas. Para b^* na concentração 50% e para L^* e a^* em ambas concentrações de corante, a análise de variância mostrou diferenças significativas entre os nove tratamentos e então foi aplicado o Teste Tukey (ao nível 0,05 de significância) como apresentado na Tabela 10. Observa-se, com base nesta tabela que L^* (ou brilho) foi a propriedade de cor que mais influenciou na diferenciação dos tratamentos, sendo verificada a maior diferença entre os tratamentos 2, 6, 8 e 9. As Figuras 26 e 27, apresentam os resultados na forma gráfica para valores médios de cada propriedade de cor, para cada tempo de tingimento, nas temperaturas e concentrações do corante.

Na Tabela 10, observando-se os resultados fornecidos pelo Teste Tukey, nota-se que os tratamentos à temperatura 75°C e concentração 10% de corante, nos tempos de 30 e 70 minutos não diferiram significativamente. Isso poderia incentivar o processo de tingimento com menor tempo, resultando em economia para indústria se houvesse opção por essa temperatura de tingimento.

Além disso, todos tratamentos com temperatura 85°C , para ambas concentrações, nos tempos 30 e 50 minutos, não apresentaram diferenças significativas, podendo-se optar pelo tratamento de menor tempo. Os tratamentos a 95°C , nos tempos de 50 e 70 minutos, também não apresentaram diferenças significativas, o que incentiva novamente o emprego do tratamento de menor tempo, visando uma maior economia no processo industrial de tingimento.

Para a propriedade de cor a^* , os tratamentos de tingimento com temperatura 95°C se destacaram, exibindo as maiores médias em comparação com os demais. Eles se diferiram bastante dos tratamentos com temperatura 75°C , que apresentaram as médias mais baixas. Pode-se observar que o aumento de temperatura, em relação à propriedade de cor a^* , resultou um aumento da refletância do vermelho nos tecidos tingidos.

Ao se analisar os gráficos b e k, das Figuras 26 e 27, que representam a propriedade de cor a^* , em termos qualitativos, constata-se que o aumento do tempo de

tingimento para a temperatura de 75°C, resulta em maior refletância do componente vermelho da cor.

Nos gráficos a, d e g, da Figura 26, tem-se que L^* , em geral, tende a reduzir seus valores com o aumento da temperatura e tempo de tingimento. Desta forma, ao passo que a temperatura e tempo de tingimento aumenta, provavelmente ocorra maior difusão e fixação do corante na fibra, reduzindo o brilho, isto é, tornando o tecido mais escuro.

Por fim, para a temperatura 95°C e concentração de corante 50%, tem-se que os valores de b^* diminuem com o aumento de tempo, ou seja, o aumento do tempo de tingimento para os tratamentos nessa temperatura resultou em menor refletância do componente amarelo nos tecidos tingidos.

A Tabela 12 apresenta os valores de ΔE^* calculados em função dos parâmetros L^* , a^* e b^* , sendo que, no caso, o tratamento 8 foi considerado o padrão de referência, conforme a proposta de Bechtold et al. (2003).

Tabela 12- Valores médios de ΔE^* referentes às cores obtidas nos tecidos tingidos

Tratamento	Variáveis de Tingimento		Concentração do corante			
			10%		50%	
	Temperatura	Tempo	ΔE^*	C.V. ⁽ⁱⁱ⁾	ΔE^*	C.V. ⁽ⁱⁱ⁾
1	75	30	10,5	22,8	7,6	32,6
2	75	50	22,4	13,8	8,1	30,7
3	75	70	7,3	31	9,0	20,2
4	85	30	4,5	38,1	8,6	33,2
5	85	50	7,5	40	5,9	16,0
6	85	70	1,6	74,2	2,6	41,2
7	95	30	6,3	20,4	8,8	29,0
8 ⁽ⁱ⁾	95	50	0,2	63,8	0,7	55,0
9	95	70	0,7	79,8	0,8	89,6

(i) O tratamento 8 foi considerado padrão de referência, baseado em BECHTOLD et al. (2003).

(ii) C.V.: coeficiente de variação (%).

Há uma grande variação da cor dos tecidos tingidos entre os tratamentos, quando avaliadas as variáveis tempo e temperatura no tingimento, através do parâmetro do ΔE^* . Conforme anteriormente mencionado, no ramo têxtil, quando os valores de ΔE^* obtidos na comparação de diferentes tecidos forem inferiores a 1, pode-se concluir que suas cores são iguais, pois isso estaria dentro do limite máximo de

tolerância colorimétrica aceitável pela indústria têxtil, para iluminante CIE (D65) (REGULA, 2004).

Nesse sentido, de todos os tingimentos efetuados, somente o tratamento 9 ofereceu ΔE^* menor que 1 diferindo-se dos demais tratamentos e se aproximando do obtido no tratamento padrão de referência (tratamento 8). No entanto, a aplicação do tratamento 9 não traria nenhuma vantagem, inclusive, porque ele exigira maior tempo de tingimento, o que poderia não ser desejável em termos industriais.

6.3 Solidez de cor

Na Tabela 13 são apresentadas as propriedades de cor dos tecidos tingidos que foram destinados às análises de solidez de cor. No caso, mais uma vez tomou-se como base de referência comparativa o tratamento indicado por Bechtold et al. (2003), ou seja, o tratamento 8.

Visando comparar estes resultados com corantes naturais similares ao corante natural em questão, foram avaliados os tecidos com corante natural obtido da casca de *Betula alnus* L variação *betulosa*, citado no trabalho de Bechtold et al. (2003). Este corante foi escolhido como comparativo devido sua composição química ser constituída principalmente por taninos, bem como, devido ao método de tingimento ter sido baseado naquele trabalho.

A Tabela 14 e 15 apresenta os resultados da avaliação dos tecidos tingidos na concentração de 10 e 50 % em relação à solidez de cor, à lavagem e à luz respectivamente.

Tabela 13 - Cor dos tecidos tingidos com o corante natural obtido do resíduo efluente nas concentrações de 10 e 50 %

Cor dos tecidos tingidos	Corante natural do resíduo efluente	
	Conc. 10%	Conc. 50%
L*	67,1	58,2
a*	3,1	3,8
b*	10,1	12,6

Tabela 14 - Valores médios obtidos para solidez de cor dos tecidos tingidos submetidos à ação de lavagem doméstica A1S

Concentração corante	ΔE^*	Alteração escala cinza ⁽ⁱ⁾	Obs.	Manchamento ⁽ⁱⁱⁱ⁾					
				WO	PAC	PES	PA	CO	CA
10 %	2,19	3-4	Vm ⁽ⁱⁱ⁾	4	4	4-5	4	4	4-5
50 %	2,75	3-4	Vm ⁽ⁱⁱ⁾	3-4	4	4-5	4	4-5	4-5

- (i) Escala cinza: 1 = pobre solidez e 5 = excelente solidez.
- (ii) Observações: alterações de cor "Vm=mais vermelho.
- (iii) Manchamento = tecido multifibra acompanhado nas análises de solidez à lavagem: 1 = pobre solidez e 5 = excelente solidez. WO=lã; PAC=acrílico; PES=poliéster; PA=poliamida; CO=algodão; CA=diacetato.

Tabela 15 - Valores médios obtidos para solidez de cor dos tecidos tingidos submetidos à ação da luz de arco de xenônio.

Concentração corante	Solidez de cor à Luz ⁽ⁱ⁾	
	Alteração -referência azul	Alteração - escala cinza
10 %	2-3	2-3
50 %	3	3

- (i) Referência azul: 1 = pobre solidez e 8 = excelente solidez; Escala cinza: 1 = pobre solidez e 5 = excelente solidez;

A cor dos tecidos tingidos com corantes naturais mostrou-se bege na concentração de 10 % e marrom a 50 %. Em relação à propriedade de cor L* (brilho), o tecido com concentração de corante de 10 % apresenta maior brilho em relação a concentração de 50 %. Porém, em relação às coordenadas a* e b*, o tecido com concentração de 50 % de corante apresenta maior refletância dos componentes vermelho (a+) e amarelo (b+), que na concentração de 10 %.

De acordo com Bechtold et al (2003), a cor dos tecidos tingidos com corante de *Betula alnus* L variação *betulosa*, foram de L*=70, a*=6,2 e b*=15. O tecido foi tingido segundo o mesmo método que o utilizado no presente trabalho, em tecido de linho e não foram incluídos aditivos, tais como mordentes. Em relação às cores dos tecidos tingidos, o corante natural do presente estudo, para ambas as concentrações, 10 e 50 %, em termos de L* (brilho), apresentou menores valores que os tecidos tingidos com corante de *Betula*. O mesmo aconteceu em relação às propriedades de cor a* e b*, cujos valores encontrados para o corante de eucalipto apresentaram menor refletância de vermelho (a+) e amarelo (b*) que os tecidos tingidos com corante de *Betula*. Essa

diferença provavelmente se deve à variação nas fontes de onde foram extraídos os corantes naturais, sendo o corante do presente estudo extraído de resíduo de folhas de eucalipto e o corante de *Betula*, da casca da árvore. Além disso, é possível que haja diferença entre os teores de taninos dos corantes.

Em relação aos resultados de solidez de cor, conforme já anteriormente citado, geralmente, alterações de cor de notas 1 e 2 não são considerados aceitáveis pelo ponto de vista do consumidor (NEVES; CRESPIM, 2000). Os tecidos tingidos com corante natural do presente trabalho encontram-se dentro do padrão de aceitabilidade, já que os valores obtidos das análises de solidez foram maiores que 2.

As notas de alteração de cor alcançadas para as análises de solidez à lavagem foram de 3-4 para ambas as concentrações do corante, na escala cinza, cuja melhor nota é 5. Comparando-se então esses resultados de solidez do corante natural de eucalipto, essas notas obtidas de alteração de cor foram maiores que as exibidas pelo corante de *Betula*, que resultou na nota de 2-3, quando não utilizado nenhum aditivo (mordente).

É necessário salientar que o método de lavagem para verificar a solidez de cor do presente trabalho foi similar ao estudo realizado com *Betula*, utilizando a norma DIN 54014, a 40°C durante 30 min. Sendo assim, o corante natural de eucalipto apresentou maior nota de solidez do que o corante natural obtido de *Betula*.

Em se tratando do manchamento das análises de solidez de cor à lavagem, como observado na Tabela 14, os tecidos que apresentaram manchamentos com nota 4 para concentração de 10 %, foram lã, acrílico, poliamida e algodão. Para os tecidos tingidos à concentração de 50 %, as notas de 4 foram dadas para acrílico e poliamida e a nota de 3-4 para lã. Os outros tecidos apresentaram manchamento entre 5 e 4-5, isto é, uma variação quase imperceptível.

As notas de manchamento obtidas podem ser consideradas aceitáveis à indústria têxtil e que, por conta dos resultados obtidos, eventuais produtos que possuam uma composição de fibras de poliamida, acrílico, lã ou algodão, poderão apresentar um manchamento na ordem das notas de 3-4 a 4.

O manchamento decorrido dos tecidos tingidos com o corante natural de eucalipto aproximou-se dos resultados obtidos pelo corante de *Betula*, que teve nota de 4, para lã e fibras celulósicas.

Quanto a solidez de cor à luz dos tecidos tingidos com o corante natural de eucalipto, como apresentado na Figura 15, exibiu as notas de 2-3 e 3, respectivamente para as concentrações do corante de e 50 %.

Cristea e Vilarem (2006) citam que, em relação à concentração do corante, a solidez da cor à luz em uma fibra tingida geralmente aumenta quando a concentração é maior, devido, principalmente a um aumento no tamanho médio de partículas submicroscópicas de corante na fibra. As notas obtidas de solidez de cor à luz apresentam de fato essa tendência, visto que a nota obtida pela concentração de 50 % foi ligeiramente maior que para os tecidos tingidos com concentração de corante a 10 %.

O resultado obtido por Bechtold et al (2003), com o corante natural de *Betula*, apresentou nota de solidez à luz de nota 3. Isto demonstra que, no contexto desse importante quesito, o comportamento dos tecidos tingidos com corante natural do presente trabalho foi similar aos resultados obtidos na literatura.

Através dos resultados de propriedade de solidez de cor atingidos no estudo, tanto sob condições de lavagem, como sob condições de luz, notas aceitáveis à indústria têxtil foram obtidas. Assim, com estes resultados, será possível incentivar o uso deste resíduo efluente para obtenção de corante natural para tingimento têxtil.

A título de conjecturas e como forma de incentivar essa nova fonte de corante natural para a indústria têxtil, uma estimativa, com base na produção do resíduo efluente no Brasil foi avaliada. Considerando a quantidade de resíduo gerada em todo Brasil de 440 t por ano, para a produção do corante natural, o resíduo deve ser concentrado em torno de cerca de 20 vezes, produzindo um total estimado de 22 t de corante natural. Supondo que no tingimento de cada tonelada de fibra seja necessário cerca de 350 kg de corante, é possível tingir cerca de 60 t de fibras têxteis anualmente no Brasil. Sabendo que a produção de algodão orgânico não ultrapassa 40 t de fibras ao ano (LIMA, 2008), a quantidade de resíduo gerada em todo Brasil seria suficiente para abastecer toda produção de algodão orgânico do país.

7 CONCLUSÕES

Do presente estudo pode-se concluir que:

- .O resíduo efluente e o corante natural dele obtido exibiram ambos pH ácido, teor de sólidos totais (TST) de 3,4 e 48,1 e teor de taninos condensados de (TTC) 0,6 e 10,9 %, respectivamente;
- Tanto o resíduo efluente como o corante natural apresentaram refletância no comprimento de onda referente à cor marrom, sendo que o resíduo efluente exibiu maiores valores de L^* , a^* e b^* que o corante natural, e este, por sua vez, aproximou-se da cor preta, devido às propriedades a^* e b^* serem próximas a zero;
- Os tratamentos para determinação do método de tingimento não apresentaram diferença significativa para a propriedade de cor b^* , para concentração do corante de 10%, no entanto houve diferença significativa entre os tratamentos para esta propriedade b^* , na concentração 50% e para L^* e a^* em ambas concentrações de corante;
- A propriedade de cor L^* foi a que mais influenciou na diferenciação dos tratamentos e, em geral, tendeu a reduzir seus valores com o aumento da temperatura e tempo de tingimento, em ambas as concentrações de corante;
- Os valores de ΔE^* indicaram grande variação entre os tratamentos, sendo que, apenas um tratamento foi considerado similar ao tratamento de referência da literatura;
- Os resultados de solidez de cor à lavagem apresentaram notas de alteração de cor de 3-4 para ambas as concentrações de corante natural nos tecidos tingidos;
- O manchamento do tecido na análise de solidez à lavagem foi da ordem de 4 para os tecidos de lã, acrílico, poliamida e algodão para concentração de 10 %, sendo que o restante dos tecidos apresentaram manchamento de 4-5 a 5; na concentração de 50%, os tecidos com maior manchamento foram lã com nota de 3-4 e nota 4 para acrílico e poliamida, sendo que o restante dos tecidos apresentaram nota de manchamento entre 4-5 e 5;

- Para a solidez de cor à luz, os tecidos tingidos apresentaram alteração de 2-3 e de 3 para as concentrações de 10 % e 50 %, respectivamente;
- Os resultados atingidos de tingimento e de solidez de cor, tanto à luz como à lavagem, mostraram que o corante natural obtido a partir de resíduo efluente de folhas de *C. citriodora*, possui potencial de uso como corante natural no tingimento de algodão.

REFERÊNCIAS

ALVES, H.S. **Sequenciamento e análise do genoma cloroplastidial de eucalipto (*Eucalyptus grandis*)**. 2005. 64 p. Dissertação (Mestrado em Fisiologia e Bioquímica de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

AMAKURA, Y.; UMINOA, Y.; TSUJIA, S.; ITOB, H.; HATANOB, T.; YOSHIDAB, T.; TONOGAIA, Y. Constituents and their antioxidative effects um *Eucalyptus* leaf extract used as a natural food additive. **Food Chemistry**, Osaka, v. 77, p. 47-56, 2002

_____. Maker constituents of the natural antioxidant *Eucalyptus* leaf extract for the evaluation of food additives. **Bioscience, Biotechnology, Biochemistry**, Osaka, v. 5, n. 73, p. 1060-1065, 2009

ARAÚJO, E.S.N.N.; GIMEMES, M.A.; LOPES, C.R. Phylogenetic relationships among genera *Eucalyptus* and *Corymbia* species based on rDNA internal transcribed spacers sequences. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, n. 62, p. 75-85, dez. 2002.

ARAÚJO, M.E. **Corantes naturais para têxteis**: da antiguidade para tempos modernos. *Conservar Patrimônio*, 3-4, 39-51, 2005. Disponível em: <<http://tramasdocafecomleite.files.wordpress.com/2009/06/corantes-naturais-e-texteis2.pdf>>. Acesso em: 03 jun. 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 105-A01** – Ensaio de solidez da cor: Parte A-01: Princípios gerais do ensaio. Rio de Janeiro. 2006a. 10 p.

_____. **NBR ISO 105-A02** – Ensaio de solidez da cor: Parte A-02: Escala cinza para avaliação de alteração de cor. Rio de Janeiro. 2006b. 3 p.

_____. **NBR ISO 105-A03** – Ensaio de solidez da cor: Parte A-03: Escala cinza para avaliação de transferência de cor. Rio de Janeiro. 2006c. 2 p.

_____. **NBR ISO 105 C06** – Ensaio de solidez da cor: Parte C-06: Solidez de cor à lavagem doméstica e comercial. Rio de Janeiro. 2006d. 6 p.

_____. **NBR ISO 105-B02** – Ensaio de solidez da cor: Parte B-02: Solidez de cor à luz artificial: Ensaio da lâmpada de desbotamento de arco de xenônio, do Comitê Brasileiro de Têxteis e do Vestuário. Rio de Janeiro. 2007. 19 p.

BACHA, C.J.C.; BARROS, A.L.M. Reflorestamento no Brasil: recente evolução e o futuro. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, n. 66, p. 191-203, 2004.

BASTIAN, E.Y.O. **Guia técnico da indústria têxtil**. São Paulo: CETESB; SINDITÊXTIL, 2009. 85 p.

BECHTOLD, T.; MAHAMUD-ALI, A.; MUSSAK, R. Natural dyes for natural textile dyeing: A comparison of methods to assess the quality of Canadian golden rod plant material. **Dyes and Pigments**, Vienna, n. 75, p. 287-293, 2007.

BECHTOLD, T.; TURCANUA, A.; GANGLBERGERB, E.; GEISSLERB, S. Natural dyes in modern textile dyehouses: how to combine experiences of two centuries to meet the demands of the future? **Journal of Cleaner Production**, Vienna, Austria, v. 15, n. 4, p. 499-509, Aug. 2003.

BITTENCOURT, E. **Curso de extensão: corantes e colorimetria**. Campinas: UNICAMP, 2007.

_____. **Curso de extensão: ciência e tecnologia de fibras têxteis**. Campinas: UNICAMP, 2008.

BOLAND, D.J.; BROPHY, J.J.; HOUSE, A.P.N **Eucalyptus leaf oils: use, chemistry, distillation and marketing**. Melbourne: Inkata, 1991. 264 p.

BUENO, E. **Pau-Brasil**. São Paulo: Axis Mundi, 2002. 280 p.

CADAHÍA, E.; CONDE, E.; GARCÍA-VALLEJO M. C.; FERNÁNDEZ de SIMÓN, B. High pressure liquid chromatographic analysis of polyphenols in leaves of *Eucalyptus camaldulensis*, *E. globulus* and *E. rudis*: proanthocyanidins, ellagitannins and flavonol glycosides. **Phytochemical Analysis**, Madrid, v. 8, p. 78–83, 1997.

CARDON, D. Natural dyes today: why? In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM / WORKSHOP ON NATURAL DYES, 2007, Hyderabad. Hyderabad: UNESCO, 2007. Disponível em: <http://portal.unesco.org/culture/en/files/35781/11962634693Final_report.pdf/Final%2Beport.pdf>. Acesso em: 12 set. 2009.

_____. Les tintures naturelles. **Pour la Science**, Paris, n. 266, p. 50-55, 1999.

CARVALHO, S.F.X.F **Impregnação de cor em madeira**. 2007. 104 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Escola de Engenharia e Construção, Universidade do Minho, Portugal, 2007.

COMPANHIA PERNAMBUCANA DO MEIO AMBIENTE **Roteiro complementar de licenciamento e fiscalização para tipologia têxtil**. Recife: CPRH/GTZ. 2001. 107 p. Disponível em: <http://www.ana.gov.br/Destaque/d179-docs/PublicacoesEspecificas/Galvanoplastia/Controle_ambiental_galvanoplastia.pdf>. Acesso em: 12 set. 2009.

CONSELHO DE INFORMAÇÕES SOBRE BIOTECNOLOGIA. **Guia do eucalipto:** oportunidades para um desenvolvimento sustentável. Maio, 2008. Disponível em: <http://www.cib.org.br/publi_cib.php> Acesso em: 12 set. 2009.

CREWS, PC. The influence of mordant on the lightfastness of yellow natural dyes. **Journal of the American Institute for Conservation**, Washington, v. 21, n. 2, p. 43-58, 1982.

_____. The fading rates of some natural dyes. **Studies in Conservation**, London, v. 32, n. 2, p. 65-72, May 1987.

CRISTEA, D.; VILAREM, G. Improving light fastness of natural dyes on cotton yarn. **Dyes and Pigments**, Toulouse, v. 70, n. 3, p. 239-245, 2006.

FLINT, I. Alternative (and safer) mordants for plant-based dyes. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM / WORKSHOP ON NATURAL DYES, 2007, Hyderabad. Hyderabad: UNESCO, 2007. Disponível em: <http://portal.unesco.org/culture/en/files/35781/11962634693Final_report.pdf/Final%2Brport.pdf>. Acesso em: 12 set. 2009.

GAMARRA, F.M.C.; LEME, G.C.; TAMBOURGII, E.B.; BITTENCOURT, E.B. Extração de corantes de milho. **Ciência e Tecnologia de alimentos**. Campinas, v. 1, n. 29, p. 62-69, jan./mar. 2009.

GREEN, C. L. **Natural colourants and dyestuffs:** non-wood forest products. Rome: FAO, 1995. 116 p.

GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, E.M.V.B. Corantes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

GURLEY, S (Estados Unidos). **Mordant composition for natural dye processes. US 5509941.** 31 Mar. 1995. 23 abr.1996.

HARDER, M.N.C.; CANNIATTI-BRAZACA, S.G.; ARTHUR, V. Avaliação quantitativa por colorímetro digital da cor do ovo de galinhas poedeiras alimentadas com urucum (*Bixa orellana*). **Revista Portuguesa de Ciências Veterinárias**, Lisboa, n. 102, p. 339-342, 2007.

HILL, K.D; JOHNSON L.A.S. Systematic studies in the eucalypts: a revision of the bloodwoods, genus *Corymbia* (Myrtaceae). **Telopea**, v. 6, n. 2/3, p. 185-504,1995. Disponível em: <<http://kbd.kew.org/kbd/detailedresult.do?id=312146>>. Acesso em: 12 set. 2009.

KONICA MINOLTA SENSING **Comunicação precisa da cor:** controle de qualidade da percepção à instrumentação. Japão, 1998.

KRONKA, F.J.N.; NALON, M. A.; MATSUKUMA, C.K. **Inventário florestal das áreas reflorestadas no estado de São Paulo**. São Paulo: Secretaria de Estado do Meio Ambiente, Instituto Florestal; 2002. 184 p. Disponível em: <<http://bases.bireme.br/cgi-bin/wxislind.exe/iah/online/?IscScript=iah/iah.xis&src=google&base=REPIDISCA&lang=p&nextAction=lnk&exprSearch=26945&indexSearch=ID>>. Acesso em: 12 set. 2009.

LIMA, P.J.B.F. Algodão agroecológico no comércio justo: fazendo a diferença. **Agricultura**, Canindé, v. 5, n. 2, p. 37-41, jun. 2008.

LOKHANDE, H.T.; DORUGADE V.A. Dyeing nylon with natural dyes. **American Dyestuff Reporter**, Vienna, v. 11, n. 5, p. 29-34. Feb.1999.

MAZZELA, P.R.; ROSSI, T.; BRITO, J.O. Estudo de alguns fatores que influenciam na remoção de extrativos da madeira de jatobá (*Hymenaea* sp) visando seus usos no tingimento de tecidos. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 13., 2005, Piracicaba. **Resumos...** Piracicaba: ESALQ, 2005. 1 CD-ROM.

_____. Estudo do potencial dos extrativos da madeira de *Eucalyptus* spp. como corante natural para tingimento têxtil. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 14., 2006, Piracicaba. **Resumos...** Piracicaba: ESALQ, 2006. 1 CD-ROM.

MONTEIRO, J.M; ALBUQUERQUE, U.P; ARAÚJO, E.L. Taninos: uma abordagem da química à ecologia. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 5, p. 892-896, 2005.

NEVES, J.D; CRESPIM, L. Análise de solidez de cor em tecidos sujeitos a ensaios de lavagem com sabões em pó de diferentes propriedades. Dez. 2000. Disponível em: <br.geocities.com/lcrespim/trabalhos/lavagem.PDF>. Acesso em: 12 set. 2009.

PADFIELD, T.; LANDI, S. The light-fastness of the natural dyes. **Studies in Conservation**, v. 11, n. 4, p. 181-196, Nov. 1966. Disponível em: <<http://www.padfield.orgtimcfysfadingfade.pdf>>. Acesso em 13 jan. 2009.

PAES, J.B; DINIZ, C.E.F; MARINHO, I.V. Avaliação do potencial tanífero de seis espécies florestais de ocorrência no semi-árido brasileiro. **Cerne**, Lavras, v. 12, n. 3, p. 232-238, jul./set. 2006. Disponível em: <http://www.dcf.ufla.br/cerne/artigos/10-02-20094298v12_n3_artigo%2004.pdf>. Acesso em: 12 set. 2009.

PAIVA, S.N. **Compósito cimento-lodo de ETE de indústria de papel para aplicação na construção civil**. 2007. 110 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Produtos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba. 2007.

PEREIRA, M.A.A.; GUERINI, C.; SHOLL, W. **Comparativo do rendimento da extração de óleo essencial obtido de folhas de *eucaliptus grandis* destinada a produção de laminas de madeira com a espécie *eucaliptus citriodora* destinados a**

produção de óleo essencial. Especialização em óleos essenciais. Pontifícia Universidade Católica – PUC. Rio Grande do Sul. Disponível em: <<http://www.oleoessencial.com.br/eucaliptoagronomica>>. Acesso em 12 set. 2009.

PERES, L.E.P. **Metabolismo secundário.** Disponível em: <<http://docentes.esalq.usp.br/lazaropp/FisioVegGradBio/MetSec.pdf>>. Acesso em: 12 set. 2009

PICCOLI, H.H. **Determinação do comportamento tintorial de corantes naturais em substrato de algodão.** 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Florianópolis, 2008.

POPOOLA, A.V. Comparative fastness assessment performance of cellulosic fibers dyed using natural colorants. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 77, p. 752-755, 2000.

PRYOR, L.D; JOHNSON, L.A.S. **A classification of the *Eucalyptus*.** Canberra: Australia National University Press, 1971. 112 p.

PUNTENER, A.G., SCHLESINGER, U. Natural dyes. In: FREEMAN, H.S.; PETERS, A.T. **Colorants for non-textiles applications.** Amsterdam: Elsevier Science B.V, 2000. p. 382-455.

QUADROS, S.S. **Tratamento e reutilização de efluentes têxteis gerados nos tingimentos de tecidos de algodão.** 2005. 110 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2005.

REGULA, L. M. **Padrões virtuais e tolerâncias colorimétricas no controle instrumental das cores.** 2004. 223 p. Dissertação (Mestrado em Metrologia para a Qualidade Industrial) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2004.

ROSSI, T.; BRITO, J.O. **Avaliação dos extrativos de resíduos gerados na serraria da empresa Orsa Florestal como fonte potencial de corantes naturais para tingimento de papel e tecidos.** 2006. 27 p. Relatório (Estágio Profissionalizante) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

ROSSI, T.; POLESSI, J.S.; BRITO, J.O. Estudo dos extrativos de resíduos de madeiras utilizadas em serraria, visando seu uso como corantes naturais para tingimento têxtil In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 12., 2004, Piracicaba. **Resumos...** Piracicaba: ESALQ, 2004. 1 CD-ROM.

SALEM, V. **Curso de tingimento têxtil:** módulo 1. São Paulo: Golden Química do Brasil, 2000. 153 p.

SILVA, P.H.M.; BRITO, J.O.; SILVA JR., F.G. Potential of eleven *Eucalyptus* species for the production of essential oils. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 63, n. 1, p. 85-89, jan./fev. 2006.

VANHULLE, S. **Report on current shortcomings of the existing dyes and changes required to improve it, and create the next generation dyes (standard, market, costs)**. SOPHIED. Belgica: Université Catholique de Louvain, 2004. 98 p.

VANKAR, P.S. Chemistry of natural dyes. **Resonance**, Bangalore, p. 73-80, Oct. 2000.

VIEIRA, I.G. **Estudo de característeres silviculturais e de produção de óleo essencial de prgênes de *Corymbia citriodora* (Hook) K.D. Hill & L.A.S. Johnson procedente de Anhembi SP – Brasil Ex. Atherton QLD – Austrália**. 2004. 80 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

VILELA, G.R. **Efeito do óleo essencial de *Eucalyptus globulus* sobre espécies produtoras de aflatoxinas**. 2007. 64 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Alimentos) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.

VITTI, A.M.S.; BRITO, J.O. Avaliação do rendimento e do teor de citronelal do óleo essencial de procedência e raças locais de *Eucalyptus citriodora*. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, n. 56, p. 145-154, dez.1999.

_____. Óleo essencial de eucalipto. **Documentos Florestais**, Piracicaba, n. 17, p. 1-26, 2003.

APÊNDICE

Estudo da influência do uso de auxiliares químicos na variação da nuance de tecidos tingidos com corante natural obtido do resíduo efluente da produção de óleo essencial de *Corymbia citriodora*

1 INTRODUÇÃO

O uso de mordentes como auxiliares químicos no tingimento de corantes naturais é bastante conhecido. Seus efeitos resultam em versatilidade da gama de cores que se pode obter dos corantes naturais e normalmente estão relacionados a uma melhora das propriedades de solidez de cor (GURLEY, 1996). Dentre os procedimentos de tingimentos mais citados encontrados na literatura, encontra-se a aplicação de mordente antes ou após os tingimentos, visando aumentar as propriedades de solidez e cor (SCHWEPPE, 1992; GLOVER, 1998; TAYLOR, 1986; DEO; DESAI, 1999; BHATTACHARYA; DOSHI; SAHASRABUDHE, 1998; NISHIDA; KOBAYASHI, 1992 apud BECHTOLD et al., 2003). Além disso, há variações de cor em relação aos diferentes sais de mordentes usados (BECHTOLD; MAHAMUD-ALI; MUSAK, 2007).

Vankar (2000) e Guaratini e Zanoni (1999) citam que, geralmente para que a ligação entre fibra e corante ocorra, no caso dos produtos naturais, são utilizados mordentes, isto é, substâncias auxiliares para o aumento das propriedades de solidez de cor no produto final.

Flint (2007) cita que os mordentes mais recentemente utilizados, de maneira artesanal, para o tingimento com corantes naturais, variam entre componentes relativamente inofensivos, tais como alúmen (sulfato de alumínio e potássio), vinagre (ácido acético), cloreto de sódio, até substâncias tóxicas, potencialmente letais, tais como cromo (potássio dicromato) estanho (cloreto de estanho), cobre (sulfato de cobre) e ferro (sulfato de ferro).

A reação do mordente para fixação ocorre por combinação da molécula da fibra e do corante da fibra, o que produz um complexo mordente-corante permanente e insolúvel (GURLEY, 1996).

A ação do sal no tingimento aumenta a afinidade dos corantes na presença de eletrólitos, facilitando a aproximação das moléculas de corante da fibra, razão pela qual é utilizado o cloreto de sódio (sal comum) ou o sulfato de sódio (sal de Glauber) no processo de tingimento. No caso do material celulósico (algodão) a ação do sal tende a contrabalançar as cargas negativas do material, aproximando as moléculas de tal forma que as forças de afinidade vençam as forças de repulsão elétricas, já que material celulósico e corante possuem o mesmo potencial elétrico (CARLOS; ARAÚJO, 1984 apud CARVALHO, 2007).

No estudo do corante natural obtido a partir do resíduo efluente da destilação de folhas de *C. citriodora*, o uso de mordentes no tingimento têxtil poderia ser um aspecto adicional para aumentar a versatilidade deste corante, podendo incrementar seu potencial para tingimento de algodão. Não obstante, o comportamento de tal corante na presença de outros aditivos, como o sal (cloreto de sódio), não é conhecido. Sendo assim, visando obter informações complementares quanto ao efeito da adição de mordentes e sal nos tingimentos de tecidos com esse corante natural, justificou-se o presente estudo

2 OBJETIVO

Estudar a influência da adição dos mordentes (sulfato de ferro e sulfato de alumínio e potássio) na variação de nuance dos tecidos tingidos com corante natural. Adicionalmente, no processo de tingimento, avaliou-se o uso de sal (cloreto de sódio) na cor final dos tecidos tingidos.

3 MATERIAL E MÉTODOS

O corante natural utilizado foi obtido no contexto do processo de produção do óleo essencial de *Corymbia citriodora* (ex *Eucalyptus citriodora*), no período de 30 de setembro a 03 de outubro de 2008, junto à Destilaria Meneghetti, localizada no município de São João do Paraíso, MG.

O processo de produção de óleo essencial compreendia a passagem de vapor d' água durante 50 minutos, com a pressão mantida entre 3,5 a 4,5 kg. Ao final desse tempo o processo era interrompido e naturalmente a dorna esfriava. Assim, o líquido condensado consistia no resíduo efluente aquoso de coloração escura, que era retirado de forma intermitente de 3 dornas, na proporção amostral de 1 L a cada destilação, até se obter o volume de 40 L do material.

O material coletado foi encaminhado ao Laboratório de Química Celulose e Energia, ESALQ/USP, parte do qual foi usado para determinação de suas características e parte submetida à concentração visando à redução do seu teor de água, em recipientes esmaltados, aquecidos de forma a permitir a evaporação desse líquido.

A redução do teor de água permitiu a obtenção do que se passou a denominar de corante natural, que serviu para os estudos sobre tingimento têxtil. Tal redução foi visada, no sentido de concentrar os componentes corantes do resíduo efluente, de forma a tornar mais facilitado o manuseio do produto e, certamente, tornando mais econômico seu transporte e seu armazenamento, na visão de sua futura utilização pela indústria têxtil.

Para a definição da concentração apropriada do efluente, de forma a transformá-lo em corante, foram realizados testes preliminares, que indicaram como condição ideal de remoção de água até um ponto em que se chegasse a um teor de sólidos totais (TST) próximos de 50 %. Concentrações superiores a essa implicaram no início da degradação térmica ("queima") do material, além de torná-lo muito viscoso, dificultando, assim seu manuseio.

Para o tingimento dos tecidos, foram utilizados os mordentes: sulfato de ferro e sulfato de alumínio e potássio. Para ambos os tratamentos foi realizado um tingimento com adição e outro sem adição de sal (cloreto de sódio).

Como forma de comparar a variação de nuance com o uso de mordentes, foi realizado tingimentos testemunhas, sem uso de mordente, com e sem adição de sal.

As concentrações do corante foram de 10 e 50 %. A quantidade de mordentes adicionada foi baseada nas quantidades sugeridas por Bechtold et al (2003), de 5 g.L⁻¹.

Segundo Kongdee e Bechtold (2004), estudando o uso de mordentes de ferro para tingimento em fibras celulósicas, verificaram que o aumento da concentração do mordente no banho é produz um aumento da concentração de mordente na fibra até certo ponto, quando observa-se um decréscimo, pois segue uma curva em forma de parábola. Os autores observaram que o maior rendimento do tingimento, ocorreu quando a concentração do mordente na fibra foi maior, isto é, no ponto máximo da parábola. Sendo assim, pode-se inferir, com base nestas informações, que, com o aumento da concentração de corante, a concentração de mordente deve aumentar, visando maior rendimento do processo de tingimento nos tecidos tingidos. Dessa forma, decidiu-se proceder com as concentrações do corante natural em 10 %, utilizando-se a concentração de mordentes no banho de 5 g.L⁻¹ (BECHTOLD et al, 2003). Para o caso da concentração do corante em 50 %, visando acompanhar o aumento da concentração do corante, se propôs a concentração de mordentes a 25 g.L⁻¹. O sal, quando utilizado, foi adicionado na concentração de 20 g.L⁻¹ para todos os tratamentos.

O banho de tingimento foi composto de corante e água, mordentes e sal. A relação de banho usada foi de 1:20, isto é, 1 g de tecido para 20 mL de solução de tingimento. A massa de tecido tingida foi de 3 g.

A massa de corante natural adicionada no banho foi quantificada com base na equação 1;

$$m_c = \left(\frac{c_c \times m_t}{100} \right) \times \left(\frac{100}{TST} \right) \dots \dots \dots eq.1$$

em que:

m_c = Massa de corante a ser aplicado (g);

c_c = concentração de corante (%);

m_t = massa do tecido (g);

TST = teor de sólidos totais (%).

A curva de tingimento utilizada foi adaptada da proposta de Bechtold et al. (2003) (Figura 1), com a inclusão do mordente e o sal (quando usado), no preparo inicial do

banho de tingimento. Após o tingimento, os tecidos foram lavados em água corrente durante 1 minuto e secos à temperatura ambiente.

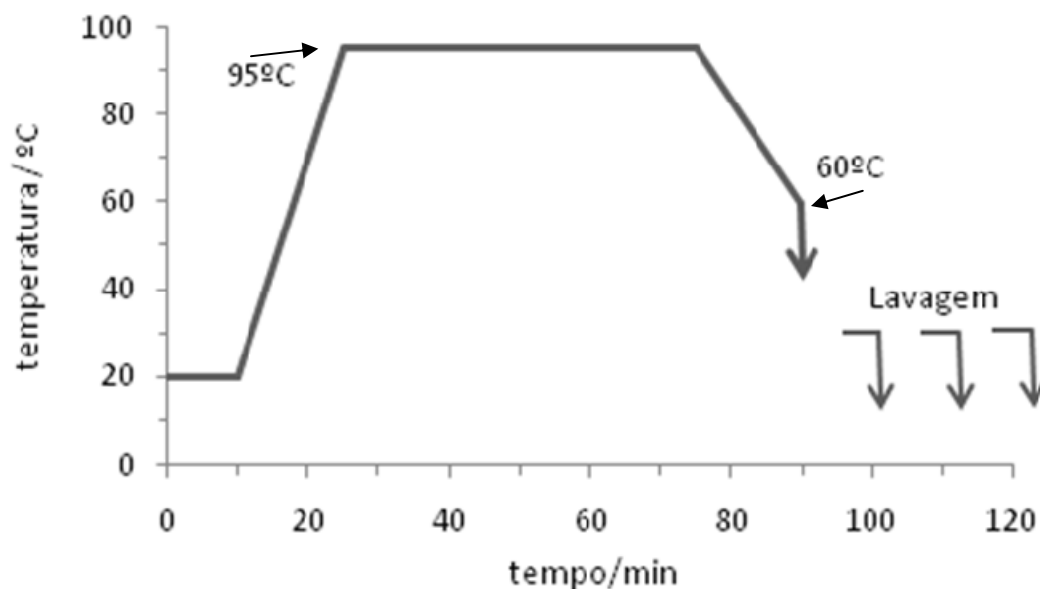


Figura 1 - Curva de tingimento para corantes naturais baseada em Bechtold et al. (2003)

Após os tingimentos, os tecidos tiveram suas cores mensuradas através do método CIELAB, utilizando-se espectrofotômetro Konica Minolta 2500 d. As condições de operação do equipamento foram: varredura de 700-400 nm, iluminante CIE (D65) e ângulo do observador de 10°. O software “Oncolor for Windows” versão 5.4.1.4 da “Cyberchrome” foi utilizada para compilação das propriedades de cor L^* , a^* , b^* e ΔE^* , e curva espectrofotométrica. O espaço de cor CIE LAB é apresentado na Figura 2.

Na Tabela 1 estão apresentadas as quantidades de corante, mordente e sal, para cada tratamento.

Tabela 1- Composição do banho do tingimento dos tratamentos

Tratamento	Descrição	Corante Natural *	Mordente*	Sal *	Água
1	Corante a 10 % Sem adição de mordentes Adição de Sal	6,3 mL	-	12 mL	41,8 mL
2	Corante a 10 % Sem adição de mordentes	6,3 mL	-	-	53,8 mL
3	Corante a 50 % Sem adição de mordentes Adição de Sal	31,3 mL	-	12 mL	16,8
4	Corante a 50 % Sem adição de mordentes	31,3 mL	-	-	28,8 mL
5	Corante a 10% Sulfato de Alumínio e potássio e sal	6,3 mL	3 mL (5g.L ⁻¹)**	12 mL	38,8 mL
6	Corante a 10 % Sulfato de Alumínio e potássio	6,3 mL	3 mL (5g.L ⁻¹)**	-	50,8 mL
7	Corante a 50% Sulfato de Alumínio e potássio e sal	31,3 mL	15 mL (25g.L ⁻¹)**	12 mL	1,8 mL
8	Corante a 50 % Sulfato de Alumínio e potássio	31,3 mL	15 mL (25g.L ⁻¹)**	-	13,8 mL
9	Corante a 10% Sulfato de ferro e sal	6,3 mL	3 mL (5g.L ⁻¹)**	12 mL	38,8 mL
10	Corante a 10 % Sulfato de ferro	6,3 mL	3 mL (5g.L ⁻¹)**	-	50,8 mL
11	Corante a 50% Sulfato de ferro e sal	31,3 mL	15 mL (25g.L ⁻¹)**	12 mL	1,8 mL
12	Corante a 50 % Sulfato de ferro	31,3 mL	15 mL (25g.L ⁻¹)**	-	13,8 mL

* O corante natural, mordente e sal, foram adicionados a partir de soluções de 1:10 (isto é, 1 g de substância para 10 mL de água).

**Concentração do mordente no banho de tingimento.

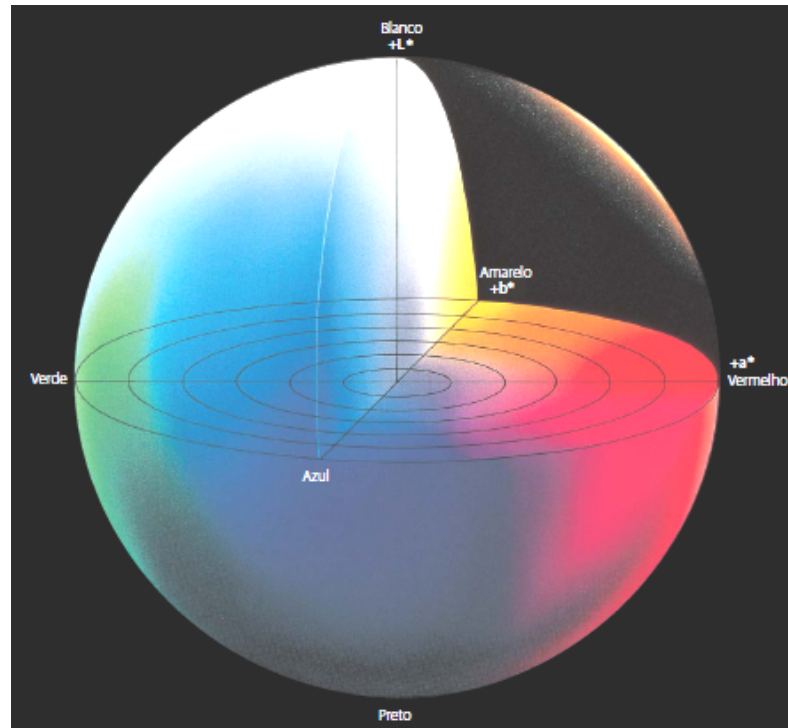


Figura 2- O espaço de cor CIELAB (Fonte: KONICA MINOLTA SENSING, 1998)

Para comparação dos resultados de cores foram analisados os seguintes aspectos:

- Variação das cores obtidas dos tingimentos com mordentes em relação ao tingimento sem uso de mordentes;
- Variação das cores dos tecidos tingidos com e sem adição de sal.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 apresenta uma ilustração dos tecidos tingidos. Na Tabela 2 estão apresentados os resultados das medições das cores dos tecidos tingidos, segundo as propriedades de cor L^* , a^* e b^* .

Nas Figuras 4 a 7, estão apresentadas as propriedades de cor dos tratamentos com concentração 10 % e 50 % com e sem uso de sal. Na Tabela 3 são apresentados os valores de ΔE^* tendo-se como referência os tecidos sem uso do sal. Assim, foram realizadas comparações visando verificar a influência do uso de sal nas cores finais dos

tingimentos. Na Figura 8, foram apresentados os valores da propriedade de cor L^* de todos os tratamentos, apresentando a tendência entre os tratamentos com uso de sal e sem adição do mesmo, respectivamente, nos tingimentos.

Como se pode observar na Figura 3, que o uso de mordentes teve grande influência na variação de cor, em relação aos tecidos tingidos sem uso de mordentes. Os tecidos tingidos com sulfato de alumínio e potássio apresentaram cores amarela/ocre, enquanto que os tecidos tingidos com sulfato de ferro, tiveram suas cores tendendo a cinza, quase preto, no caso dos tratamentos 11 e 12.

Observando-se as figuras 4 a 7, em geral, os valores da propriedade de cor L^* (brilho) dos tecidos tingidos sem mordente foram ligeiramente menores que o L^* dos tecidos tingidos com emprego de sulfato de alumínio e potássio. Por sua vez, os valores de L^* das amostras de tecidos tingidas com auxílio do mordente sulfato de ferro, independente do uso de sal, teve os valores mais baixos de brilho quando comparados aos demais tratamentos.

Em relação aos valores das coordenadas cromáticas a^* (vermelho a verde), em geral, os maiores valores encontrados foram dos tecidos tingidos sem o uso de mordente, seguido pelo valores de a^* dos tecidos tingidos com sulfato de alumínio e potássio. Os menores valores encontrados para a^* foram novamente dos tecidos tingidos com sulfato de ferro. No tocante à cor refletida, pode-se afirmar que os tecidos tingidos sem mordentes possuem maior reflectância do vermelho, em relação aos demais tratamentos tingidos com os outros mordentes. Vale notar que esta tendência independe da adição ou não de sal nos tingimentos.

Mordentes	Concentração (%)			
	10		50	
	Com sal	Sem sal	Com sal	Sem sal
Sem adição de mordente	1	2	3	4
Sulfato de Alumínio e Potássio	5	6	7	8
Sulfato de Ferro	9	10	11	12

Figura 3- Ilustração dos tecidos tingidos nos diversos tratamentos

Com relação aos valores da coordenada cromatográfica b^* (amarelo a azul), tem-se que a tendência dos maiores valores são encontrados para os tecidos tingidos com sulfato de alumínio e potássio. Isso indica uma maior reflectância da cor amarela, o que pode ser facilmente observado na Figura 3.

Tabela 2 - Valores de medição de cor dos tecidos tingidos das propriedades de cor L*, a* e b*

Tratamento	L*	a*	b*
1	64,89	3,99	13,81
2	68,66	3,44	12,19
3	58,18	3,64	14,03
4	60,14	4,29	13,77
5	69,19	1,90	24,59
6	70,14	2,49	24,45
7	61,72	3,08	28,06
8	66,08	3,50	26,68
9	45,20	0,62	1,22
10	49,31	0,40	1,44
11	36,55	1,18	3,15
12	37,16	0,47	1,30

Novamente, observa-se que os menores valores encontrados para b* são originados dos tecidos tingidos com sulfato de ferro, independente do uso de sal. É interessante notar que, em geral, a cor refletida dos tecidos tingidos com esse mordente é cinza. Ao observar o espaço de cor CIE LAB (Figura 2) nota-se que o cinza é obtido quando os valores de coordenadas cromatográficas a* e b* tende a zero, o que é exatamente o caso dos tecidos tingidos com sulfato de ferro. Por isso, ao observar os valores de a* e b* para os tratamentos 9 a 12 (tingidos com sulfato de ferro), os mesmos se apresentam relativamente baixos, tendendo a zero, notadamente no caso dos valores de a*.

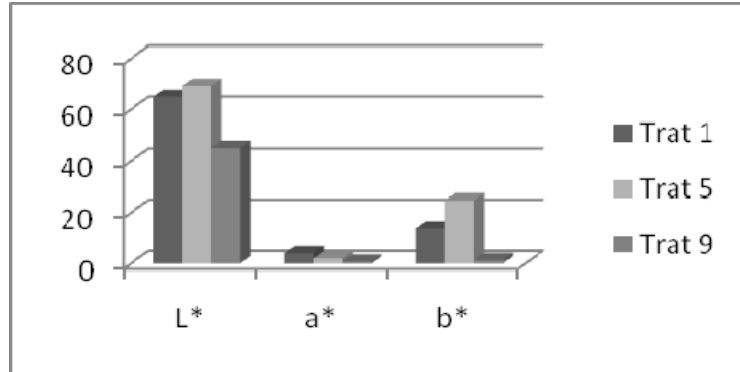


Figura 4 – Valores das propriedades de cor L*, a* e b* dos tratamentos com concentração de corante a 10 % e com uso de sal (Trat 1 = sem uso de mordente; trat 5= sulfato de alumínio e potássio e trat 9 = sulfato de ferro)

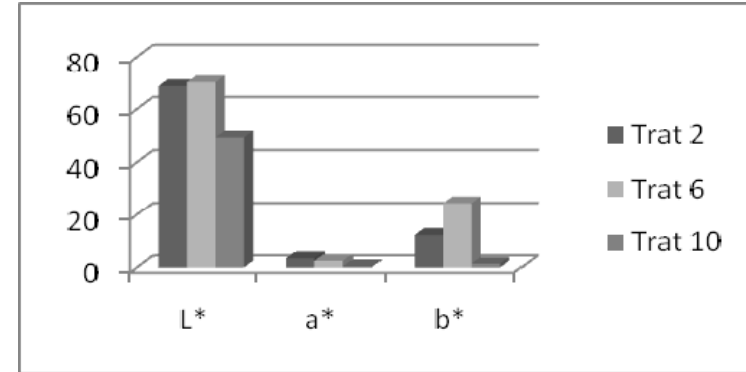


Figura 5 – Valores das propriedades de cor L*, a* e b* dos tratamentos com concentração de corante a 10 % e sem uso de sal (Trat 2 = sem uso de mordente; trat 6= sulfato de alumínio e potássio e trat 10 = sulfato de ferro)

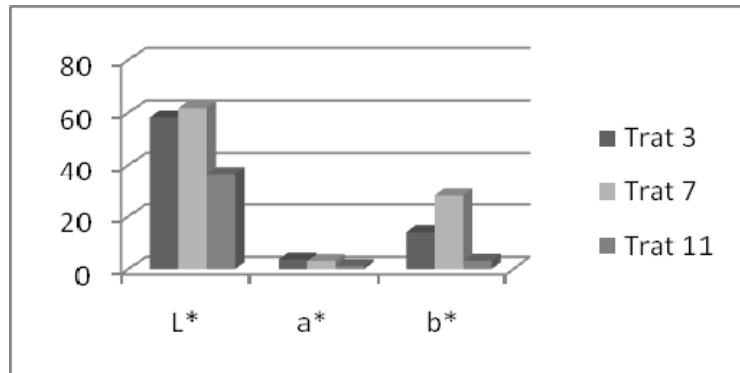


Figura 6 – Valores das propriedades de cor L*, a* e b* dos tratamentos com concentração de corante a 50 % e com uso de sal (Trat 3= sem uso de mordente; trat 7= sulfato de alumínio e potássio e trat 11 = sulfato de ferro)

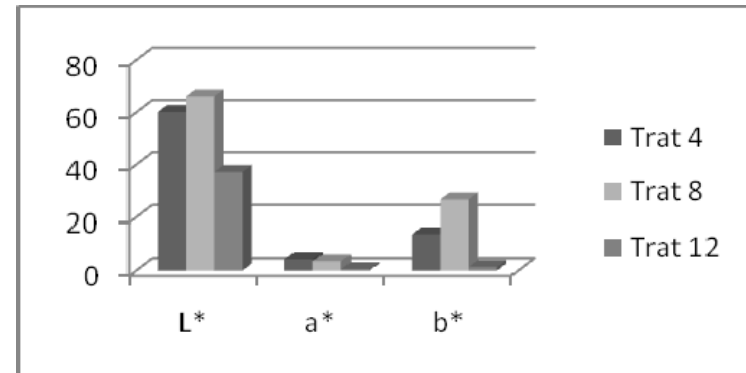


Figura 7 – Valores das propriedades de cor L*, a* e b* dos tratamentos com concentração de corante a 50 % e sem uso de sal (Trat 4= sem uso de mordente; trat 8= sulfato de alumínio e potássio e trat 12 = sulfato de ferro)

Tabela 4 - Comparação da cor, através do ΔE^* entre os tratamentos com uso de sal e sem adição do mesmo

Comparação entre tratamentos	ΔE^*
1 e 2	6,7
3 e 4	2,5
5 e 6	1,3
7 e 8	6,4
9 e 10	4,2
11 e 12	4,5

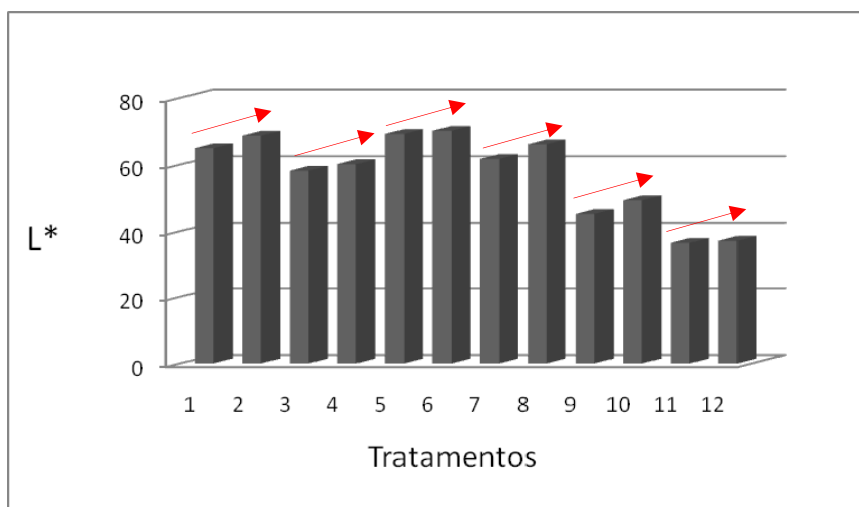


Figura 8 - Valores de propriedade de cor L* dos tecidos tingidos, nos diversos tratamentos, apresentando a tendência entre os tratamentos com e sem adição de sal e, respectivamente, nos tingimentos

Na Tabela 4, através da observação dos valores de ΔE^* , pode-se notar que nenhuma das cores obtidas nos tingimentos com sal e sem sal são iguais, segundo as exigências da indústria têxtil. Para serem consideradas iguais, as cores deveriam ter os valores de ΔE^* menores que 1, para estivessem dentro do nível de tolerância colorimétrica, para iluminante CIE(D65) (REGULA, 2004).

Observando-se a Figura 3 e a Tabela 3, as propriedades de cor de L* apresentam uma tendência que demonstra a influência da adição de sal, nos tingimentos, resultando em menor brilho em relação aos tingimentos em que o sal não é adicionado. Tal tendência pode ser visualizada na Figura 8.

Pode-se notar ainda nas Figuras 3 e 8 que a influência mais notável da adição de sal ocorreu nos tecidos tingidos com concentração do corante a 10 %. Isto se deve, provavelmente à manutenção da concentração do sal que foi adicionado, independente da concentração de corante. Se a concentração de sal tivesse aumentado com o aumento da concentração de corante, provavelmente a influência da sua adição nas concentrações de corante de 50 % teria sido maior. No entanto, mais estudos devem ser realizados para se confirmar tal aspecto.

Os resultados estimulam mais estudos, no sentido de se verificar as propriedades de solidez de cor dos tecidos tingidos com mordentes, em relação aos tecidos sem estas substâncias. Além disso, incentivam a verificação da influência da concentração de sal quando se aumenta a concentração do corante natural.

5 CONCLUSÕES

Do presente estudo pode-se concluir que:

- .Os mordentes influenciaram a cor dos tecidos tingidos, sendo que, quando presentes na forma de sulfato de alumínio e potássio induziram a obtenção de coloração amarela/ocre e quando na forma de sulfato de ferro, levaram ao cinza/preto.
- Os maiores valores de L^* e b^* das propriedades de cor foram encontrados nos tecidos tingidos com sulfato de alumínio e potássio e os menores para L^* , a^* e b^* foram observados para os tecidos tingidos com sulfato de ferro;
- A adição de sal exerceu influência nas cores dos tecidos, notadamente reduzindo a propriedade L^* (brilho).

REFERÊNCIAS

BECHTOLD, T.;TURCANUA, A; GANGLBERGERB, E; GEISLERB, S. Natural dyes in modern textile dyehouses: how to combine experiences of two centuries to meet the demands of the future? **Journal of Cleaner Production**, Vienna, v. 15, n. 4, p. 499-509, Aug. 2003.

CARVALHO, S.F.X.F **Impregnação de cor em madeira**. 2007. 104 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Escola de Engenharia e Construção, Universidade do Minho, Portugal, 2007.

GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, E.M.V.B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 1, p.71-78. 2000.

GURLEY, S (Estados Unidos). **Mordant composition for natural dye processes**. **US 5509941**.31 Mar. 1995. 23 abr.1996.

FLINT, I. Alternative (and safer) mordants for plant-based dyes. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM / WORKSHOP ON NATURAL DYES, 2007, Hyderabad. Hyderabad: UNESCO, 2007. Disponível em: <http://portal.unesco.org/culture/en/files/35781/11962634693Final_report.pdf/Final%2Breport.pdf>. Acesso em: 12 set. 2009.

KONGDEE, A; BECHTOLD T. In-fibre formation of Fe(OH)₃: a new approach to pigment coloration of cellulose fibres. **Dyes and Pigments**, Autrich, v. 60, n. 2, p. 137-142, 2004.

REGULA, L. M. **Padrões virtuais e tolerâncias colorimétricas no controle instrumental das cores**. 2004. 223 p. Dissertação (Mestrado em Metrologia para a Qualidade Industrial) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2004.

VANKAR, P.S. Chemistry of natural dyes. **Resonance**, Bangalore, p. 73-80, Oct. 2000.