



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE FLORESTAS
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FLORESTAL

ALICE SOUZA DA COSTA

**TINGIMENTO DE CELULOSE PRODUZIDA DO PSEUDOCAULE
DA BANANEIRA (*Musa sp*) COM CORANTES NATURAIS**

PROF. DR. AZARIAS MACHADO DE ANDRADE

ORIENTADOR

SEROPÉDICA, RJ

Julho – 2010



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE FLORESTAS
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FLORESTAL

ALICE SOUZA DA COSTA

**TINGIMENTO DE CELULOSE PRODUZIDA DO PSEUDOCAULE
DA BANANEIRA (*Musa* sp) COM CORANTES NATURAIS**

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Florestal, como requisito parcial para a obtenção do Título de Engenheira Florestal, Instituto de Florestas da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

Prof. Dr. Azarias Machado de Andrade

Orientador

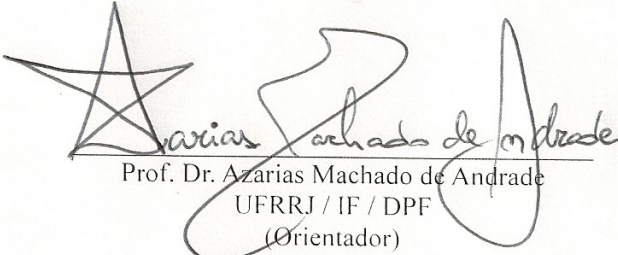
SEROPÉDICA, RJ

Julho - 2010

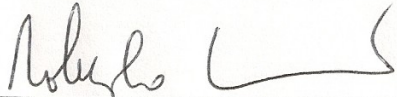
TINGIMENTO DE CELULOSE PRODUZIDA DO PSEUDOCAULE
DA BANANEIRA (*Musa sp*) COM CORANTES NATURAIS

Comissão examinadora:


Aprovada em: 13 / 07 / 2010.



Prof. Dr. Azarias Machado de Andrade
UFRRJ / IF / DPF
(Orientador)



Prof. Dr. Roberto Carlos Costa Lelis
UFRRJ / IF / DPF
(Membro)



Prof. Dr. Edvã Oliveira Brito
UFRRJ / IF / DPF
(Membro)

DEDICATÓRIA

Dedico,

À minha família.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por sempre me guiar e proteger em todos os momentos de minha vida.

À minha família, por todo o seu apoio, dedicação e amor.

Ao Professor Azarias Machado de Andrade, por aceitar ser o meu orientador e me ajudar a concluir o Curso de Engenharia Florestal.

Aos amigos e colegas de Curso, que me trouxeram alegrias em diversos momentos da minha vida, em especial a Nayara.

À Carolina, companheira de laboratório, por me ajudar a realizar os experimentos necessários à feitura desta monografia.

Ao Matheus, por todo o seu amor e carinho, que me motivam a ser uma pessoa melhor.

RESUMO

Nos últimos anos a demanda por corantes naturais tem crescido bastante, principalmente para atender a parcela do mercado que opta pelo uso de produtos naturais, menos agressivos ao ambiente. Recentemente, corantes naturais passaram a ser utilizados na fabricação de diversos produtos, inclusive para a produção de papéis artesanais, como uma maneira de diferenciação e agregação de valor ao produto final. O presente trabalho de pesquisa estudou a possibilidade de se utilizar os extratos de cenoura (*Daucus carota*), beterraba (*Beta* sp) e couve (*Brassica oleracea*), como fonte de corantes naturais, para o tingimento de pasta celulósica artesanal de pseudocaule de bananeira (*Musa* sp) e produção de papéis coloridos. Os corantes, beta-caroteno, betalaina e clorofila foram extraídos dos vegetais através de trituração em liquidificador doméstico e posterior filtragem dos sumos obtidos. Foram utilizados quatro agentes fixadores de tinta no processo de tingimento da polpa celulósica: alúmen de potássio a 3% ($KAl(SO_4)_2$), vinagre a 25% (CH_3CO_2H), cloreto de sódio a 7% ($NaCl$) e álcool etílico com o grau de pureza de 70% (C_2H_5OH). Os resultados dos tingimentos, em sua maioria, foram positivos. Embora os papéis tenham sido efetivamente tingidos, as colorações obtidas não foram as esperadas. O corante que apresentou os melhores resultados de fixação foi a betalaina da beterraba, e o melhor agente fixador de tinta, para a maioria dos corantes naturais analisados, foi o alúmen de potássio a 3%.

Palavras-chave: corantes naturais, papel, bananeira.

ABSTRACT

In recent years the demand for natural dyes has grown sufficiently, mainly to take care of the market parcel that opts to purchase natural products, less aggressive to the environment. Natural dyes had passed to be used in the manufacture of diverse products, also for the production of artisan papers, as a way of differentiation and aggregation of value to the end item. The present work of research studied the possibility of using extracts of carrot (*Daucus carota*), beetroot (*Beta sp*) and borecole (*oleracea Brassica*) as pigment source for artisan production of colorful papers of pseudostem of banana tree (*Muse sp*). The dyes, beta-carotene, betalain and chlorophyll had been extracted of the vegetables through grinding in domestic blender and posterior filtering of the obtained juices. Four fixing agents had been used in the process of dyeing the cellulosic pulp: potassium alum 3% ($KAl(SO_4)_2$), vinegar 25% (CH_3CO_2H), sodium chloride 7% ($NaCl$) and ethyl alcohol 140 proof (70%) (C_2H_5OH). The results of the application of the natural dyes had been, in its great majority, positives, but despite the papers have been effectively dyed, the gotten colorations had not been the waited ones. The dye that obtained better results was betalaína, and optimum fixing agent, for the majority of the dyes, was the potassium alum.

Keywords: natural dyes, paper, banana tree.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	x
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1 Breve Histórico dos corantes.....	3
2.2 Coloração Pasta Celulósica e Papéis.....	3
2.3 Tipos de Corante.....	4
2.3.1 Corantes artificiais.....	4
2.3.2 Corantes naturais.....	6
2.3.2.1 Extrato de beterraba.....	7
2.3.2.2 Extrato de cenoura.....	8
2.3.2.3 Extrato de couve.....	9
2.4 Fatores que Afetam o Tingimento de Pastas Celulósicas e Papéis.....	10
2.4.1 Qualidade da água.....	11
2.4.2 Carga.....	11
2.4.3 Aditivos.....	11
2.4.4 Ordem de adição.....	12
2.4.5 Grau de refino.....	12
2.4.6 Secagem e acabamento.....	12
2.4.7 Material fibroso.....	12
2.5 Características do Gênero <i>Musa</i>	13
2.6 Corantes e o Ambiente.....	14
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	14
3.1 Material.....	14
3.1.1 Pasta celulósica do pseudocaulo de bananeira (<i>Musa sp</i>).....	14
3.1.2 Fontes de corantes naturais.....	15
3.1.3 Fixadores de tinta (agentes fixadores).....	16
3.2 Métodos.....	16
3.2.1 Extração dos corantes naturais.....	16
3.2.2 Tingimento das pastas celulósicas.....	16

3.2.3 Formação dos papéis tingidos.....	17
3.2.4 Análise da fixação das cores.....	17
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	17
5 CONCLUSÃO.....	20
6 RECOMENDAÇÕES.....	20
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	20

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. E Estrutura Química da Betanina.....	7
Figura 2. E Estrutura Química Básica das Betalaínas.....	8
Figura 3. Fórmula Estrutural do Beta-Caroteno.....	9
Figura 4. Fórmulas Estruturais das Clorofilas 'a' e 'b'.....	10
Figura 5. Sistema de polpação artesanal utilizado por PIMENTEL (2010), para o cozimento de pseudocaulos de bananeira (<i>Musa sp</i>), onde: A = Fogão a gás e B = Panela de pressão de cinco litros, confeccionada em aço inoxidável.....	15
Figura 6. Fontes dos corantes naturais que foram utilizados na pesquisa. Da esquerda para direita: couve (<i>Brassica oleraceae</i>), beterraba (<i>Beta sp</i>) e cenoura (<i>Daucus carota</i>).....	16
Figura 7. Papéis tingidos com os corantes naturais, apresentados com as suas cores iniciais (A) e revertidas (B). Em que: 1 = Papel testemunha; 2 = Papéis da pasta tingida com clorofila; 3 = Papéis da pasta tingida com beta-caroteno.....	18
Figura 8. Diferentes tonalidades de coloração (coluna) obtidas de acordo com os corantes e agentes fixadores empregados. Em que: 1 = Papéis da pasta tingida com beta-caroteno; 2 = Papéis da pasta tingida com clorofila; 3 = Papéis da pasta tingida com betalaína e A = Agente fixador cloreto de sódio; B = Agente fixador alúmen de potássio; C = Agente fixador vinagre; D = Agente fixador álcool.....	19

LISTA DE TABELAS

Tabela1. Resultados das comparações para avaliar o grau de fixação dos corantes naturais nos papéis, sob o efeito de quatro agentes fixadores.....	17
--	----

1 INTRODUÇÃO

A origem dessa película fibrosa, conhecida por papel, data do ano 105 d.C. e a sua descoberta é atribuída a um funcionário da corte chinesa, chamado Ts'ai Lun. Esta invenção passou a ser difundida por vários lugares do mundo e a sua técnica de produção foi se aperfeiçoando com o passar dos tempos. No início, fibras de bambu e de seda eram utilizadas para a produção de papel e, mais tarde, tal insumo passou a ser produzido com restos de tecido, porém, mantendo-se os princípios básicos de fabricação.

Com a invenção da imprensa, o aumento no consumo fez com que a produção de papel aumentasse muito. A produção tipográfica consumia muito mais papel do que no tempo dos copistas e a necessidade de se importar a matéria-prima tornava ainda mais difícil a produção nos países consumidores. Normalmente, os navios que traziam o papel importado levavam restos de tecidos para serem usados nos países produtores. Entretanto, as indústrias de papel não conseguiam aumentar a produção por carência de matéria-prima, o que dificultava o atendimento de uma demanda cada vez mais crescente. Diversos países chegaram a proibir a exportação dos restos de tecidos.

A fabricação do papel era totalmente artesanal até o fim do século XVIII, sendo as folhas de papel produzidas uma a uma e, em quantidades bastante reduzidas. As oficinas de papel eram bastante primitivas e as indústrias surgiram quando se tornou possível mecanizar o processo. A invenção da imprensa foi um grande impulso para o aprimoramento da produção de papel. Em 1798 o francês Louis-Nicolas Robert inventou uma máquina capaz de produzir fitas de papel de 12 a 15 metros de comprimento por 40 cm de largura e, na Inglaterra, o invento foi aperfeiçoado por Henry de Fourdriner e seu irmão para um modelo de confecção cilíndrica. Ao longo dos anos, o processo de fabricação de papel foi sofrendo vários aperfeiçoamentos até que, atualmente, máquinas de papel apresentam a capacidade de produção de até 3000 metros de papel por minuto (D'ALMEIDA, 1988).

No final do século XVII, com a descoberta do cloro e a produção de alvejantes, tornou-se possível o branqueamento do papel, que anteriormente só podia ser obtido a partir dos trapos brancos. Este fato ampliou muito o número de matérias-primas passíveis de serem utilizadas, incluindo as coloridas. Atualmente, a cor no papel representa uma importância significativa, considerando-se que papéis coloridos são utilizados na identificação, na publicidade, no comércio, na correspondência e para destacar diferenças entre mercadorias. O atrativo de vários produtos é muitas vezes quantificado por sua cor ou pela cor da sua embalagem, uma vez que isto representa o primeiro contato do consumidor com a mercadoria. Portanto, a coloração passou a ser um dos parâmetros determinantes da aceitação de um produto pelo mercado consumidor (D'ALMEIDA, 1988).

Atualmente, a grande maioria das indústrias adota, para o tingimento de papéis, corantes artificiais. Isto ocorre, principalmente, em função da estabilidade da cor, disponibilidade, pureza, poder tintorial e menor preço dos mesmos, quando comparados com os corantes naturais. Porém, como muitos dos corantes artificiais são considerados tóxicos e cancerígenos, o uso dos mesmos tem passado por questionamentos de uma grande parcela da população, que se preocupa com a qualidade de vida e com a proteção do ambiente. Tal fato, já levou à proibição do uso de diversos corantes sintéticos em diversos países, principalmente na Europa. Por outro lado, essa barreira ao uso de vários corantes artificiais tem estimulado a pesquisa de fontes de corantes naturais, para o atendimento das necessidades das indústrias de um modo geral.

Notadamente, os corantes naturais, de origem vegetal, apresentam grande potencial como substitutos dos corantes sintéticos. Parece que, até então, a indústria papelreira não implementou esta troca por motivos tecnológicos e econômicos. Porém, nos últimos anos, a melhoria das técnicas de extração vem tornando os corantes vegetais cada vez mais atrativos e competitivos. Assim, tais corantes têm sido analisados e utilizados, sobretudo, pela indústria alimentícia e, no setor de celulose e papel, também já se observam alguns avanços neste sentido. Papéis artesanais têm sido tingidos com pigmentos naturais, como uma forma de diferenciar e agregar valor ao produto final e, ao mesmo tempo, atender a um segmento do mercado que opta pela aquisição de produtos naturais, oriundos de fontes renováveis e menos danosos à natureza. Tal segmento, inclusive, mostra-se disposto a pagar um preço até maior por estes produtos.

Entretanto, para serem utilizados em larga escala pela indústria papelreira, é necessário que os corantes naturais sejam submetidos a estudos mais abrangentes e detalhados sobre as possíveis interações físico-químicas entre as moléculas dos mesmos e da fibra celulósica. Também devem ser avaliadas as interações entre o corante e outros aditivos, bem como as alterações provocadas no processo de fabricação, nas propriedades do papel e nos efluentes gerados. O Brasil, em função da sua grande diversidade vegetal, é um potencial produtor de pigmentos coloridos, naturais e renováveis.

O presente trabalho de pesquisa objetivou o tingimento de pasta celulósica produzida do pseudocaule de bananeira (*Musa* sp), utilizando-se corantes naturais. Os corantes naturais avaliados foram a clorofila da couve (*Brassica oleracea*), betalaina da beterraba (*Beta* sp) e carotenóide da cenoura (*Daucus carota*).

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Breve Histórico dos Corantes

Desde os tempos mais remotos o homem utiliza as cores como maneira de se expressar. Dados arqueológicos revelam que, de 40.000 até 10.000 a.C., eram utilizadas peças de vestuário e utensílios coloridos (WEINTZ, 1993). Em 5.000 a.C. corantes já eram utilizados na coração de cosméticos e substâncias naturais como o açafrão e a páprica já eram utilizadas na coloração de alimentos desde 1.500 a.C. (MASCARENHAS, 1998).

Até o século XIX, era pequeno o número dos pigmentos e corantes conhecidos, obtidos de vegetais, animais e minerais e os custos de produção eram elevados (FARINA, 1975). O primeiro corante sintético foi produzido em 1856, pelo químico inglês William Henry Perkin, tendo como matéria-prima a anilina (amino-benzeno). A partir de então, tornou-se popular o uso desta palavra para a designação de qualquer corante e o sucesso da anilina incentivou a procura por novos corantes sintéticos (WEINTZ, 1993).

Devido às suas características de maior poder tintorial, menor custo que os corantes naturais, maior estabilidade à luz, ao pH e temperatura, os corantes artificiais foram substituindo os corantes naturais na produção industrial. A indústria de alimentos não foi uma exceção e o fato de vários destes corantes serem tóxicos levou os consumidores a optar por produtos com aditivos naturais, ao invés dos sintéticos (CARVALHO, 1992).

A nova tendência de mercado valoriza os produtos considerados “ecológicos”. O consumidor passou a entender a necessidade de se preocupar com o ambiente e a idéia de sustentabilidade fez com que os produtos naturais e renováveis apresentassem vantagens de mercado em relação aos sintéticos (MASCARENHAS, 1998).

A indústria alimentícia foi uma das pioneiras na utilização dos corantes naturais e, atualmente, é o setor que mais consome os mesmos. A indústria têxtil também tem demonstrado grande interesse na substituição dos corantes artificiais, utilizados para tingir tanto as fibras naturais quanto as sintéticas, devido à melhor qualidade do produto final e ao decréscimo dos possíveis impactos ambientais. Visando, principalmente, a redução das alergias nos usuários de cosméticos, as indústrias deste setor também têm utilizado cada vez mais produtos naturais na preparação dos mesmos (SCHMITT, 2005; ROSSI, 2008).

2.2 Coloração de Pasta Celulósica e Papéis

Há, fundamentalmente, duas maneiras de se colorir papéis: a coloração da pasta celulósica e a coloração superficial da folha de papel. A indústria papeleira tem utilizado, predominantemente, o primeiro processo.

A coloração da pasta consiste na aplicação do corante antes da formação da folha, durante a preparação da pasta celulósica. A solução corante é adicionada em um ponto onde se tenha boa homogeneização, a circulação da pasta seja constante e o tempo suficiente para a adsorção do corante pelas fibras (D'ALMEIDA, 1988). Utilizando este processo garante-se a uniformidade na coloração da massa durante a produção, o que evita as diferenças de tonalidades causadas pela variação de consistência de massa ou tempo de contato entre o corante e as fibras. A tonalidade requerida é atingida mais rapidamente, reduzindo-se assim o tempo não-produtivo da máquina e a quantidade de aparas. Este método também permite a implementação de um sistema de controle de cor automatizado e a manipulação das tintas é menor, o que aumenta a higiene industrial (CLARIANT, 2002).

Na coloração superficial da folha de papel o corante é aplicado após a formação do papel, podendo ser realizada de duas maneiras: adicionando-se o corante à suspensão de amido que é aspergida na superfície da folha, ou colocando o corante nas caixas das calandras e distribuí-lo na superfície da folha, quando esta passa entre os rolos. Este método é utilizado para coloração de papéis de alta gramatura, como papelão (PIRES, 1988). Este método não apresenta o mesmo resultado que a coloração da pasta celulósica em relação à regularidade da cor, mas tal problema pode ser solucionado utilizando-se a combinação dos dois métodos de coloração superficial. Entretanto, obtém-se uma economia considerável de corantes, principalmente em papéis de alta gramatura e cartões, por não haver perdas de corantes na água de reciclagem (CLARIANT, 2002).

2.3 Tipos de Corantes

Os corantes são substâncias que dão cor ou intensificam a cor já existente. Substâncias corantes orgânicas apresentam, geralmente, uma estrutura química constituída por um sistema de ligações duplas conjugadas, responsável pela cor, e grupos substituintes que alteram a tonalidade e a intensidade da cor e a solubilidade do corante. A estabilidade do corante ao calor, à luz e aos agentes de redução depende da estabilidade do núcleo colorido da sua molécula (CASEY, 1961). Nem sempre as moléculas dos corantes apresentam as afinidades químicas necessárias para a sua fixação nas fibras. Alguns corantes naturais são aderidos às fibras com o auxílio de mordentes, também chamados de agentes fixadores, que são, normalmente, sais de elementos inorgânicos como ferro, alumínio, cobre ou orgânicos, como o tanino. Os mordentes formam complexos com os corantes, possibilitando a modificação da estrutura fibrilar e permitindo a fixação da cor (ARAÚJO, 2005).

2.3.1 Corantes artificiais

Os corantes artificiais podem ser classificados como orgânicos e inorgânicos. Os corantes orgânicos são, predominantemente, compostos que contêm o grupo azo ($-N=N-$), que

permite o deslocamento de elétrons, caracterizando-os como cromóforos. Corantes inorgânicos são, geralmente, compostos de cádmio ou óxidos de selênio e ferro (OLIVEIRA, 1997).

Atualmente, os corantes artificiais orgânicos são os mais importantes para a indústria papelreira. A grande maioria destes corantes são fabricados, em larga escala, a partir de produtos como benzeno, tolueno, parafinas, antraceno e outros derivados do petróleo. Também são utilizados compostos inorgânicos como sais, ácidos, álcalis e outros, através de processos de síntese orgânica.

Os corantes mais utilizados na coloração de papéis são classificados como diretos, ácidos, básicos e pigmentos (SHREVE, 1980; SOUZA, 1998). Os corantes diretos são aqueles que se fixam diretamente na superfície da fibra celulósica, sem a necessidade de um tratamento especial, sendo obtidos de corantes que possuem radicais amina. São resistentes à luz, estáveis a tratamentos úmidos, com um ótimo poder tintorial, gerando águas residuais claras e apresentando cores menos marcantes que os corantes ácidos e básicos. Como são pouco solúveis, apresentam boa afinidade com as fibras celulósicas e, muitas vezes, não exigem a utilização de mordentes, muito embora estes possam ser empregados em alguns casos para a obtenção de algumas vantagens (PIRES, et al., 1988; SOUZA, 1998; ARAÚJO, 2005).

Os corantes ácidos são obtidos a partir da inserção de grupos ácidos auxocrômicos como: hidroxila (-OH) e carboxila (-COOH) na molécula e a sua estrutura química fundamental é o complexo azo. Os corantes ácidos apresentam grande quantidade de grupos solubilizantes, o que não permite uma boa ligação entre a superfície da fibra e a molécula do corante, além disso, por serem aniônicos, não apresentam boa afinidade com a polpa celulósica. Por isso é necessário o uso de mordentes, como o sulfato de alumínio, para a retenção da cor no papel. São corantes de resistência razoável à luz e apresentam cores vibrantes (SHREVE, 1980; SANDOZ, 1992).

Corantes básicos são, geralmente, derivados de amina (-NH₂), normalmente da classe do xanteno ou do triarilmetano. Formam precipitados insolúveis em certas substâncias aniônicas, são catiônicos, geralmente puros, apresentam boa solidez na água e geram águas residuais limpas. Entre os corantes sintéticos é o que apresenta maior poder tintorial, mas são pouco estáveis à luz. Podem ser encontrados para venda na forma de sulfatos, cloretos ou oxalatos. Reagem quimicamente com os grupos ácidos (hidroxila fenólica, carboxila) da fibra celulósica, mantendo o radical orgânico colorido retido na mesma enquanto o radical ácido permanece em solução, reação que ocorre rapidamente. Neste caso, os mordentes não são necessários, a não ser que a polpa celulósica seja altamente branqueada, o que dificulta a retenção do corante. São utilizados, geralmente, na produção de papéis de média qualidade e de embalagem (SHREVE, 1980; SOUZA, 1998).

Os primeiros pigmentos eram obtidos diretamente da natureza, sendo tanto de origem mineral (solos e rochas) como orgânica (vegetais e animais) e, com o transcorrer do tempo,

passaram a ser sintetizados artificialmente. Os pigmentos são sólidos insolúveis, obtidos a partir de alguns minerais ou através da síntese de compostos inorgânicos ou orgânicos. Necessitam de mordentes para se fixarem nas fibras, pois não possuem afinidade com as mesmas. Desta forma, apenas na presença de um agente fixador, que confere uma forte carga positiva à massa, é possível a fixação do pigmento às fibras, através de ligações eletrostáticas. Foram as primeiras substâncias utilizadas para colorir papel e apresentam algumas vantagens sobre os demais corantes, sobretudo no que tange à resistência à luz, aos agentes destrutivos e altas temperaturas. Entretanto, são mais caros e necessitam de porcentagens de adição mais elevadas, uma vez que apresentam um menor poder tintorial (ALMEIDA, 2005; BARCELOS, 2006).

2.3.2 Corantes naturais

Os corantes naturais são obtidos dos reinos mineral, vegetal e animal, sendo os mais importantes extraídos de vegetais. Os corantes vegetais mais usados são: alizarina, antocianina, curcumina, páprica, clorofila, urzela, extrato de urucum, vermelho beterraba, entre outros. Os corantes minerais mais comuns são, normalmente, compostos de ferro, como o ocre, âmbar e sienna, que possuem um baixo poder tintorial. Os corantes naturais obtidos de animais ou plantas são muito utilizados pelas indústrias de alimentos e de cosméticos, sobretudo por não causarem danos à saúde. Diversas plantas podem ser consideradas corantes, embora sejam classificadas em grupos diferentes, como hortaliças (espinafre e beterraba), frutíferas (uva), especiarias (urucum, páprica, açafrão).

A tendência mundial de busca por uma alimentação mais natural e saudável tem proporcionado um aumento no consumo de corantes naturais. Estes podem ter sua origem nas matérias-primas naturais, extratos de matérias-primas e substâncias corantes extraídas e purificadas. Os corantes naturais, em geral, apresentam menor estabilidade que os corantes artificiais, principalmente à degradação por ação luminosa. A estabilidade está relacionada com o tamanho da molécula do corante (o carmim obtido da cochonilha, *Dactylopius coccus*, é bastante estável, por ter uma molécula muito grande), com o tamanho dos agregados que se adsorvem à superfície da fibra e, em alguns casos, com o tipo de agente fixador utilizado. Do ponto de vista químico, os corantes naturais são bem menos uniformes que os corantes artificiais (OLIVEIRA, 1997; ARAÚJO, 2005).

A estabilidade do corante à luz, ao calor e, aos agentes redutores e oxidantes, também depende da estabilidade do núcleo colorido do corante. As radiações gama e ultravioleta induzem a formação de radicais livres nos compostos orgânicos, principalmente nas ligações π . Estas ligações acabam se tornando um ponto fraco na estrutura molecular, pois absorvem energia provinda de qualquer fonte, como luz, calor, etc, capaz de excitar a molécula. Ao atingir um determinado valor de energia esta ligação rompe-se, formando compostos de degradação, coloridos ou não, que geram um desbotamento da cor ou seu desaparecimento.

As ligações π aparecem em grande número nas clorofilas e nos carotenos, pois é a ligação característica de compostos com duplas ou triplas ligações, e esses pigmentos contêm 11 e 14 ligações duplas, respectivamente (RAMIREZ-NIÑO, 1998; MATOS, 1999; PONTE et al., 1999).

2.3.2.1 Extrato de beterraba

A beterraba constitui ótima fonte de pigmentos, algumas variedades chegam a apresentar valores superiores a 200 mg de betacianina por 100 g do vegetal fresco, o que representa conteúdo de sólidos solúveis maior que 2% (HENRY, 1996).

O extrato de beterraba é obtido do suco da beterraba (*Beta vulgaris*), por um processo de prensagem ou pela extração aquosa e posterior purificação. O produto desta extração contém várias substâncias corantes pertencentes à classe das betalainas, tendo como principal cromóforo a betanina (75 a 95%) e pequenas quantidades de isobetaninas e prebetaninas, sendo solúvel em água e insolúvel em óleo. A betanina apresenta maior poder tintorial que alguns corantes sintéticos (OLIVEIRA, 1997). A Figura 1 apresenta a estrutura química da betanina.

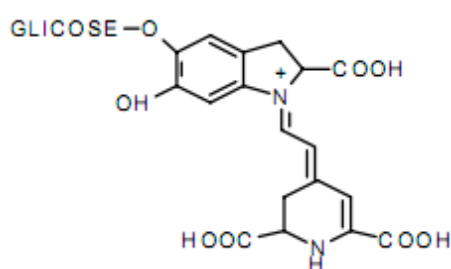


Figura 1. Estrutura Química da Betanina.

Fonte: CONSTANT, 2002

Como os flavonóides, as betalainas só podem ser encontradas em plantas e apresentam comportamento e aparência semelhantes às antocianinas. Antigamente eram conhecidas como antocianidinas nitrogenadas (BOBBIO, 1992). A maioria das betalainas são encontradas na ordem de vegetais Centrospermeae, a qual pertence a beterrada. São conhecidas, aproximadamente, setenta betalainas, todas com a mesma estrutura fundamental: 1,7 diazoheptamelina, sendo cinquenta delas pigmentos vermelhos chamados betacianinas e vinte pigmentos amarelos, denominados betaxantinas (STUPPNER & EGGER, 1996). A Figura 2 apresenta a estrutura química básica das betalainas.

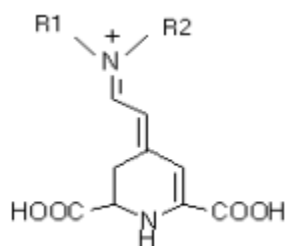


Figura 2. Estrutura Química Básica das Betalaínas.

Fonte: CONSTANT, 2002.

Os principais fatores que influenciam a estabilidade das betalaínas são: pH, temperatura, íons metálicos, oxigênio e luz. A tonalidade da cor obtida está relacionada com o pH da solução, sendo que com o pH entre 4,0 e 7,0 a solução apresenta coloração vermelho-brilhante e uma maior estabilidade, em pH mais ácidos a coloração torna-se vermelha-escura e, em pH mais básicos vermelho-violeta. O extrato é sensível a tratamento térmico, em pH ótimo sofre a isomerização para isobetanina, em meio alcalino é hidrolisado para ácido betâmico e ciclodopa-5-o-glicosídeo. Portanto, deve-se evitar o aquecimento prolongado ou temperaturas elevadas. O aumento da vida útil do concentrado pode ser conseguido adicionando-se ácido cítrico e ascórbico, que irão atuar, respectivamente, como complexante dos íons metálicos e antioxidante. O extrato de beterraba pode ser encontrado para comercialização na forma de xarope ou pó, sendo o teor de betanina geralmente encontrado nesses produtos de 0,2% na forma líquida e 0,25% na forma de pó. O extrato é utilizado, principalmente, para a produção de sorvetes, iogurtes, balas, molhos e cosméticos (OLIVEIRA, 1997).

2.3.2.2 Extrato da cenoura

Do extrato da cenoura (*Daucus carota*) é obtido um pigmento denominado beta-caroteno, responsável pela coloração laranja característica da raiz e precursor da vitamina A dentro de um organismo vivo (provitamina A). O beta-caroteno tem ponto de fusão de 176 a 182 graus célsius, sendo sensível ao calor, ar, luz e umidade. É insolúvel em água e álcool e solúvel em óleo, fazendo parte de um grupo de pigmentos chamados carotenóides (OLIVEIRA, 1997; DIAS et al., 2002; ARAÚJO, 2005). A Figura 3 apresenta a fórmula estrutural do beta-caroteno.

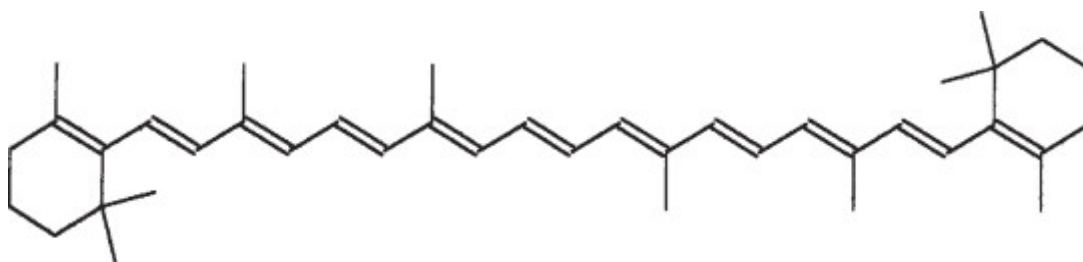


Figura 3. Fórmula Estrutural do Beta-Caroteno.

Fonte: OLIVEIRA, 1997.

Os carotenóides também são denominados pigmentos fotossintéticos acessórios, pois durante a fotossíntese absorvem energia que pode ser transferida para a clorofila, além de protegerem as moléculas de clorofilas e proteínas contra a fotoxidação sob luz excessiva. Podem ser encontrados em todas as células fotossintetizantes e nas membranas tilacoidais em associação com as clorofilas. Sua coloração nas folhas é, geralmente, mascarada pela clorofila. Os carotenóides contêm em sua estrutura um sistema conjugado de dupla ligação do tipo poliênico. Normalmente, são hidrocarbonetos puros (carotenos) ou hidrocarbonetos oxigenados (xantofilas). Seus espectros de absorção de luz variam na região entre 400 a 550 nm. Os carotenóides estão entre os pigmentos mais importantes e abundantes na natureza, sendo encontrados em plantas como a cenoura, tomate, folhagens verdes, damasco, laranja etc. Também podem ser encontrados em produtos de origem animal como ovos, crustáceos e pescados diversos. Esses pigmentos têm coloração que varia do amarelo ao vermelho (HENRIQUES et al., 1998; ARAÚJO, 2005).

2.3.2.3 Extrato de couve

O pigmento verde extraído da couve e de outras plantas esverdeadas é formado por dois componentes principais: clorofila 'a' e clorofila 'b', na proporção de 1:3, em peso. As clorofilas, responsáveis pela fotossíntese nas plantas, se localizam nos cloroplastos e estão associadas a proteínas e lipídios que envolvem as moléculas de pigmento protegendo-as. As clorofilas 'a' e 'b' se diferenciam estruturalmente pela existência de um grupo aldeído na clorofila 'b' (-CHO), enquanto na clorofila 'a' um grupo metila (-CH₃) substitui este grupo. Ambas possuem estrutura básica tetrapirrólica, complexada com o íon magnésio e um quinto anel, anexo ao macrociclo porfirínico. Este anel, formado por cinco membros, contém um grupo carbonílico de cetona, que é suficiente para caracterizar o composto como sendo uma clorofila, independente dos estados de oxidação ou das cadeias laterais (OLIVEIRA, 1997; SOARES, 2006). A Figura 4 apresenta as fórmulas estruturais das clorofilas 'a' e 'b'.

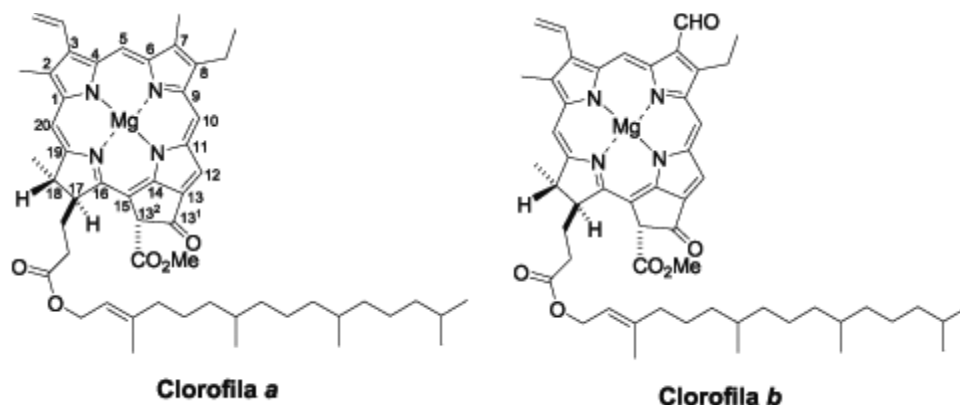


Figura 4. Fórmulas Estruturais das Clorofilas 'a' e 'b'.

Fonte: MAESTRIN, 2009.

Atualmente os pigmentos clorofilianos são de grande importância comercial, sendo utilizados como pigmentos e antioxidantes. O teor de pigmentos nas plantas pode alcançar até 0,4% da sua matéria seca, mas o teor mais frequentemente encontrado é 0,2%. Esses valores não são afetados significativamente pela época de colheita da planta ou por variações de insolação (OLIVEIRA, 1997; STREIT, 2005).

A clorofila pode se apresentar na forma de um pó cristalino, de coloração preta-azulada, pouco solúvel em água e hexano, muito solúvel em éter etílico, clorofórmio, acetona e etanol e em alguns outros solventes polares. A clorofila 'b' é mais polar que a clorofila 'a' devido ao substituinte aldeído. Soluções de clorofila têm a cor verde, cuja tonalidade varia de acordo com o solvente utilizado (VON ELBE, 2000). Clorofilas são quimicamente instáveis, podendo ser alteradas ou destruídas com facilidade, modificando a percepção e a qualidade dos produtos. Em geral, as clorofilas são relativamente instáveis e sensíveis à luz, oxigênio, aquecimento e a degradação química (STREIT, 2005).

2.4 Fatores que Afetam o Tingimento de Pastas Celulósicas e Papéis

O processo de coloração de pastas celulósicas e papéis é bastante complexo. Além do tipo do corante e do processo de coração, outras variáveis podem afetar os resultados do tingimento, tais como: qualidade da água, carga, aditivos, ordem de adição, grau de refino, secagem/acabamento e material fibroso.

2.4.1 Qualidade da água

A qualidade da água (turvação, cor, dureza, pH, etc.) afeta diretamente a estabilidade do corante, a tonalidade e a intensidade da cor. Para a garantia de bons resultados deve-se utilizar água livre de óleos, agentes de dureza, sais de metais pesados e cloro.

Quando o pH do papel é neutro, a estabilidade do corante à luz é geralmente melhor. Alguns corantes podem ser prejudicados com sais de cálcio presentes na água dura, principalmente corantes ácidos que, ao reagirem com esses sais, podem formar precipitados na solução. Para corrigir este problema sulfato de alumínio pode ser adicionado à solução, antes da adição do corante, para reduzir a dureza da água (CASEY, 1961; OLIVEIRA, 1997).

2.4.2 Carga

Quando presente na pasta celulósica, a carga exige maior quantidade de corante. Estima-se que sejam necessários 25% a mais de corante para cada 10% a mais de carga na pasta celulósica (D'ALMEIDA, 1988).

2.4.3 Aditivos

Aditivos são substâncias adicionadas durante a formação do papel, com o objetivo de conferir a este uma melhor qualidade final, eliminar ou minimizar problemas operacionais, ou ainda conferir certas características específicas ao mesmo como, por exemplo, aumentar a brancura, a resistência a tração, diminuir a porosidade, etc. As mudanças causadas no sistema por esses aditivos resultam em diferenças na coloração da folha de papel. O amido é um dos aditivos mais utilizados, pois interfere consideravelmente nas características do papel, melhorando a sua resistência mecânica e a textura superficial (TAMEZAVA, 1981).

Agentes fixadores de tinta também são considerados aditivos e são usados para a retenção de certos tipos de corante (OLIVEIRA, 1997). O sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$) ou "alúmen" como é chamado, devido ao seu efeito similar ao verdadeiro alúmen, ou seja, o alúmen de potássio ($KAl(SO_4)_2$) é amplamente utilizado como agente fixador. O sulfato de alumínio pode ser obtido pela dissolução de hidróxido de alumínio ($Al(OH)_3$) em ácido sulfúrico (H_2SO_4), ou extraído da bauxita por um processo industrial. Além da função de retenção de corantes, cargas, fibras e finos, o sulfato de alumínio também atua como agente controlador de pH, coagulante, purificador de água, agente controlador de pitch, etc. Suas principais características químicas são: capacidade de adsorção dentro das fibras e finos, pequeno raio iônico e alta densidade de carga positiva. As desvantagens do uso de sulfato de alumínio são: corrosão, diminuição da resistência mecânica do papel, formação de sais de sulfato de bário e alumínio, que podem gerar problemas no maquinário (BRÜCKLE, 1993).

2.4.4 Ordem de adição

A ordem de adição é importante para garantir uma maior eficiência e retenção dos aditivos e homogeneidade do papel produzido. Por exemplo, a adição do corante deve preceder a colocação do agente fixador, para se conseguir uma melhor uniformidade na coloração do papel (D'ALMEIDA, 1988).

2.4.5 Grau de refino

A intensidade da coloração está relacionada com o grau de refino, sendo que, geralmente, as partes mais hidratadas ou refinadas produzem papéis de coloração mais intensa. Porém, é sabido que o aumento da intensidade da coloração não se deve ao aumento da adsorção dos corantes, mas sim ao aumento da densidade e ao alto grau de compactação das folhas produzidas com pastas altamente refinadas. O refino proporciona a diminuição dos espaços vazios entre as fibras, diminuindo assim a quantidade de luz refletida e aumentando a quantidade de luz transmitida o que, por sua vez, aumenta as chances do corante na folha absorver luz de um comprimento de onda específico, aumentando a proporção de luz colorida (CASEY, 1961; D'ALMEIDA, 1988).

2.4.6 Secagem e acabamento

Por serem muito solúveis, os corantes ácidos são transportados pela água para a superfície da folha durante a secagem do papel, o que pode resultar na heterogeneidade da cor, caso as temperaturas de secagem sejam elevadas. Alguns corantes são sensíveis à variação de temperatura e a maioria dos corantes naturais torna-se instável sob altas temperaturas. Dependendo da umidade existente no papel, certas operações de acabamento podem afetar a sua coloração final. Por exemplo, se a calandragem, ou seja, a compressão do papel entre cilindros de aço, for executada com muito rigor, a coloração final tenderá a ser mais intensa e o papel poderá ficar manchado, caso haja uma excessiva umidade na folha (D'ALMEIDA, 1988).

2.4.7 Material fibroso

O material fibroso é um fator de essencial importância para a produção de papéis coloridos. As pastas celulósicas, sobretudo a pasta kraft não branqueada, variam bastante de cor e, em geral, é impossível obter um papel colorido de tom mais claro que a cor da fibra utilizada na sua produção. Os diversos tipos de fibras apresentam diferentes afinidades ao corante utilizado, por isso captam diferentemente a cor desejada. Assim, se for utilizada uma mistura com diferentes tipos de fibras, poderá ocorrer problemas como a presença de manchas

na superfície do papel. Geralmente, para se evitar este problema deve-se, primeiramente, adicionar as fibras que possuem menos afinidade com o corante e, em seguida, as de maior afinidade com o mesmo. Quando este procedimento não puder ser realizado, deve-se baixar a concentração do corante ao máximo possível, através de diluição (D'ALMEIDA, 1988).

2.5 Características do Gênero *Musa*

Originária da Ásia e dos trópicos Australianos o gênero *Musa* atualmente encontra-se difundido em várias regiões tropicais e subtropicais ao redor do mundo. A bananeira pertence à família Musaceae, cresce rapidamente atingindo alturas de 2 a 9 m. Muito resistente e adaptável pode ser encontrada em elevações de até 920 m de altitude ou mais dependendo da latitude local, cresce em diferentes tipos de solo, preferencialmente nos bem drenados. É um gênero de grande importância, uma vez que pode ser utilizado pelo ser humano para diversas finalidades, tais como: na alimentação, na ornamentação, na confecção de utensílios, roupas, remédios, bebidas, etc. (NELSON et al., 2006).

O gênero *Musa* caracteriza-se pela presença de um falso caule denominado “pseudocaule”, formado pela superposição das bainhas foliares, enquanto o seu verdadeiro caule é um rizoma subterrâneo. As raízes têm origem no cilindro central do rizoma, sendo fasciculadas e dispostas horizontalmente em maior porcentagem nas camadas superficiais do solo. Suas folhas, em geral, são grandes e possuem forma oblonga ou elíptica. A inflorescência é formada por flores masculinas e femininas e dá origem ao cacho, que é constituído pelo pedúnculo da inflorescência (engajo), eixo da inflorescência (ráquis), conjunto de frutos (pencas de bananas) e botão floral (coração), que é formado pelas flores masculinas ainda em desenvolvimento e suas respectivas brácteas. Os frutos denominados bananas variam em forma, tamanho e cor, dependendo da espécie, sendo geralmente cilíndricos e alongados. (NELSON et al., 2006; COSTA, 2008).

Atualmente, a banana é umas das frutas mais consumidas em todo mundo, sendo sua produção mundial de aproximadamente 90,7 milhões toneladas/ano. O Brasil produz 7,1 milhões t/ano, ocupando o quarto lugar no ranking mundial dos produtores, atrás da Índia, Filipinas e China. A Índia, maior produtora mundial, produz 23,2 milhões de t/ano (FAO, 2008). Segundo VIEIRA (2009), depois da laranja, a banana é a fruta mais explorada no Brasil, sendo o mercado nacional o décimo segundo maior consumidor mundial desta fruta. O consumo per capita vem se tornando maior a cada ano, alcançando, no ano de 2005, o consumo de 29, 2 kg/ habitante/ ano. A banana é produzida em todas as regiões brasileiras, sendo que a Bahia é o estado que mais produz bananas no Brasil, seguido por São Paulo e Santa Catarina.

Caracteristicamente, ao longo do ano a cultura da banana gera uma grande quantidade de resíduos, na forma de pseudocaulos cortados para se evitar o aparecimento de fungos de difícil tratamento e a proliferação de doenças. Por se tratar de um material muito fibroso, o

pseudocaule da bananeira apresenta um elevado potencial para ser utilizado na produção de pasta celulósica e papel. Tal possibilidade é de grande relevância para as regiões produtoras de banana, por agregar valor ao referido resíduo, gerar novas fontes de renda e reduzir possíveis impactos ambientais negativos devido ao acúmulo do mesmo (BALZER et al., 2007).

2.6 Corantes e Ambiente

A emissão de efluentes coloridos é o principal problema ambiental relacionado à utilização de corantes pelas indústrias. Além do efeito estético negativo causado por esses corantes nos corpos d'água, há também a interferência da transmissão da luz através da coluna de água, o que afeta bastante o ambiente aquático, causando a redução da biodiversidade da fauna e da flora, favorecendo o crescimento de algas e o aumento da demanda química de oxigênio - DQO (NASCIMENTO, 2005; YAMANAKA, 2006).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAL

3.1.1. Pasta celulósica do pseudocaule de bananeira (*Musa sp*)

Para os testes de tingimento com os corantes naturais foram utilizadas pastas celulósicas branqueadas, derivadas de pseudocaulas de bananeira (*Musa sp*), produzidas de forma artesanal por PIMENTEL (2010), no Laboratório de Papel e Celulose do Instituto de Florestas da UFRRJ. As pastas celulósicas foram produzidas de pseudocaulas obtidos em diferentes locais no interior do campus da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, UFRRJ, no município de Seropédica, Estado do Rio de Janeiro. A pasta celulósica foi produzida através de um processo de polpação artesanal com hidróxido de sódio, com posterior desagregação (em liquidificador doméstico), depuração e lavagem da pasta. A Figura 5 apresenta o sistema de polpação artesanal utilizado pelo citado autor, durante as polpações artesanais dos pseudocaulas de bananeira (*Musa sp*).



Figura 5. Sistema de polpação artesanal utilizado por PIMENTEL (2010), para o cozimento de pseudocaules de bananeira (*Musa* sp), onde: A = Fogão a gás e B = Panela de pressão de 5 Litros, confeccionada em aço inoxidável.

3.1.2 Fontes de corantes naturais

Os corantes naturais foram extraídos de couve (*Brassica oleracea*), beterraba (*Beta* sp) e cenoura (*Daucus carota*), adquiridos nos supermercados e nas feiras livres das cidades de Seropédica e Rio de Janeiro, no Estado do Rio de Janeiro. Da couve obteve-se a clorofila, corante de cor esverdeada; da beterraba a betalaina, corante de cor avermelhada; e, da cenoura, o beta-caroteno, corante de cor alaranjada. As fontes dos corantes naturais são apresentadas na Figura 6.



Figura 6. Fontes dos corantes naturais que foram utilizados na pesquisa. Da esquerda para a direita: couve (*Brassica oleracea*), beterraba (*Beta sp*) e cenoura (*Daucus carota*).

3.1.3 Fixadores de tinta (Agentes Fixadores)

Para a fixação das cores analisadas (verde, vermelha e laranja), resultantes dos corantes naturais, foram utilizados os seguintes agentes fixadores: alúmen de potássio a 3% ($KAl(SO_4)_2$), vinagre a 25% (CH_3CO_2H), cloreto de sódio a 7% ($NaCl$) e álcool etílico com o grau de pureza de 70% (C_2H_5OH). Tais fixadores foram adotados pela facilidade de obtenção no mercado, ausência de toxidez e pelo grande número de citações fazendo referências à eficácia dos mesmos como agentes fixadores de tinta.

3.2. MÉTODOS

3.2.1 Extração dos corantes naturais

Os vegetais fornecedores dos corantes naturais foram triturados no copo de um liquidificador doméstico, juntamente com água (100g/1 litro de água). Em seguida, os respectivos extratos foram filtrados em uma peneira de aço inoxidável, com malhas apresentando a abertura média de 1,0mm. Os sumos obtidos destas filtragens foram acondicionados em recipientes de vidro, com a capacidade volumétrica de 1 litro.

3.2.2 Tingimento das pastas celulósicas

Foram separadas porções suficientes das pastas celulósicas branqueadas, derivadas de pseudocaules de bananeira (*Musa sp*), para formação de folhas de 2g a.s (absolutamente secas). Estas porções foram colocadas nos recipientes de vidro de 1 litro, juntamente com os respectivos sumos e agentes fixadores de tinta, onde permaneceram em repouso por 24 horas.

3.2.3 Formação dos papéis tingidos

Foram confeccionadas três folhas de papéis isotrópicos, para cada tratamento, numa Coluna Formadora TAPPI. Para a produção das folhas de papel foram utilizadas porção das pastas celulósicas de pseudocaule de bananeira suficientes para que quando secas as folhas pesassem 2 g. Utilizou-se pastas tingidas, ou não, com os respectivos corantes naturais.

3.2.4 Análise da fixação das cores

A fixação das cores nas pastas celulósicas de pseudocaule de bananeira foi avaliada de forma visual, tendo como referência as folhas de papéis produzidas com as pastas que não foram submetidas ao tingimento (testemunha). Para facilitar a interpretação dos resultados, as fixações das cores dos corantes naturais foram classificadas em 'Fixação Nula', com pontuação = 0,0 (zero), 'Fixação Mediana', com pontuação variando de 0,5 a 1,0 e 'Fixação Adequada', com pontuação variando de 1,5 a 2,0, sempre tendo por base a coloração apresentada pela testemunha.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 mostra o resultado das comparações realizadas para avaliar o grau de fixação dos corantes naturais nos papéis tingidos, sob o efeito de quatro agentes fixadores, tendo como referência a testemunha.

Tabela 1. Resultados das comparações para avaliar o grau de fixação dos corantes naturais nos papéis, sob o efeito de quatro agentes fixadores

CORANTE NATURAL	AGENTE FIXADOR				Pontuação
	Cloreto de Sódio a 7%	Alúmen de Potássio a 3%	Vinagre a 25%	Álcool Etilico 70%	
Clorofila	0,0	1,0	2,0	1,5	4,5
Betalaína	1,5	2,0	1,0	0,5	5,0
Beta-Caroteno	0,0	0,5	0,0	0,0	0,5
Pontuação	1,5	3,5	3,0	2,0	

Os resultados das fixações dos corantes naturais, apresentados na Tabela 1, foram positivos, uma vez que a maioria das pontuações variou de mediana (0,5 a 1,0) a satisfatória (1,5 a 2,0). Embora os papéis tenham sido efetivamente tingidos pela ação dos corantes

naturais, as cores obtidas não foram exatamente aquelas que eram esperadas. Logo após o tingimento, os papéis tingidos com a clorofila da couve ficaram com uma coloração esverdeada muito clara e, com a exposição à luz solar, houve uma mudança na cor ('reversão'), passando do verde para caqui. Os papéis corados com as betalaínas da beterraba apresentaram coloração cinza sob várias tonalidades, dependendo do agente fixador utilizado, ao invés da coloração avermelhada, como se esperava. Os papéis tingidos com o beta-caroteno da cenoura apresentaram, primeiramente, uma coloração coral muito fraca, que foi se desbotando com o passar do tempo ('reversão'), chegando a um tom bege claro. A Figura 7 apresenta os papéis tingidos com os corantes naturais, produzidos com a pasta celulósica de pseudocaule de bananeira (*Musa sp*), com as suas cores iniciais e revertidas.

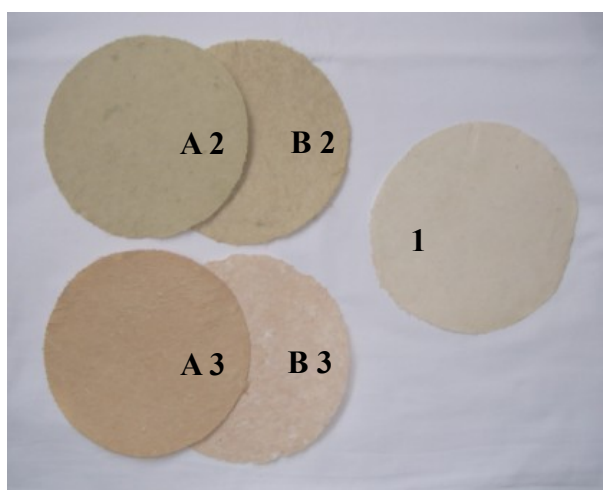


Figura 7. Papéis tingidos com os corantes naturais, apresentados com as suas cores iniciais (A) e revertidas (B). Em que: 1 = Papel testemunha; 2 = Papéis da pasta tingida com clorofila; 3 = Papéis da pasta tingida com beta-caroteno.

Estudos químicos mais abrangentes, relacionados à dinâmica da fixação dos corantes naturais na superfície fibrilar, poderão favorecer o entendimento do processo de reversão de cores constatados na presente pesquisa. Tais estudos, certamente, irão indicar, além das reais causas desta reversão, outros agentes fixadores mais específicos e eficientes para os corantes naturais que foram analisados. OLIVEIRA (1997) e ARAÚJO (2005) mencionam que a exposição de papéis recém tingidos à luz solar e ao calor pode provocar a reversão nas cores dos mesmos, em virtude da formação de compostos não coloridos. Segundo tais autores, a estabilidade da cor depende, principalmente, da estabilidade do núcleo colorido do corante natural.

Ainda de acordo com os resultados observados na Tabela 1, o melhor agente fixador de tinta avaliado foi o alúmen de potássio a 3%, que fixou os três corantes naturais analisados.

Este agente fixou de forma satisfatória a betalaína da beterraba e, medianamente, a clorofila da couve e o beta-caroteno da cenoura, recebendo, de um total de 6,0 pontos, a pontuação 3,5. O segundo agente fixador de tinta mais eficiente, sobretudo no caso da clorofila da couve (fixação satisfatória) e da betalaína da beterraba (fixação mediana), foi o vinagre a 25%, que recebeu a pontuação 3,0.

Dentre os corantes naturais analisados, o melhor foi a betalaína da beterraba, que foi fixado por todos os agentes de fixação analisados. Os níveis de fixação da betalaína da beterraba foram satisfatórios para o alúmen de potássio a 3% e cloreto de sódio a 7% e, medianos, para o vinagre a 25% e álcool etílico 70%. De um total de 8,0 pontos, a betalaína da beterraba recebeu a pontuação 5,0. O segundo corante natural mais eficiente foi a clorofila da couve, que se fixou satisfatoriamente pela ação do vinagre a 25% e álcool etílico 70% e, medianamente, sob os efeitos do alúmen de potássio a 3%. Entretanto, não houve fixação deste corante natural pela ação do cloreto de sódio a 7%. De um total de 8,0 pontos, a clorofila da couve recebeu a pontuação 4,5.

O beta-caroteno foi o corante que recebeu menor pontuação (0,5), pois apenas o agente fixador alúmen de potássio conseguiu realizar a fixação deste corante no papel. Nos tratamentos com outros agentes fixadores o resultado foi nulo, ou seja, não houve fixação do corante no papel. A Figura 8 apresenta as diferentes tonalidades de coloração obtidas de acordo com os corantes e agentes fixadores empregados.

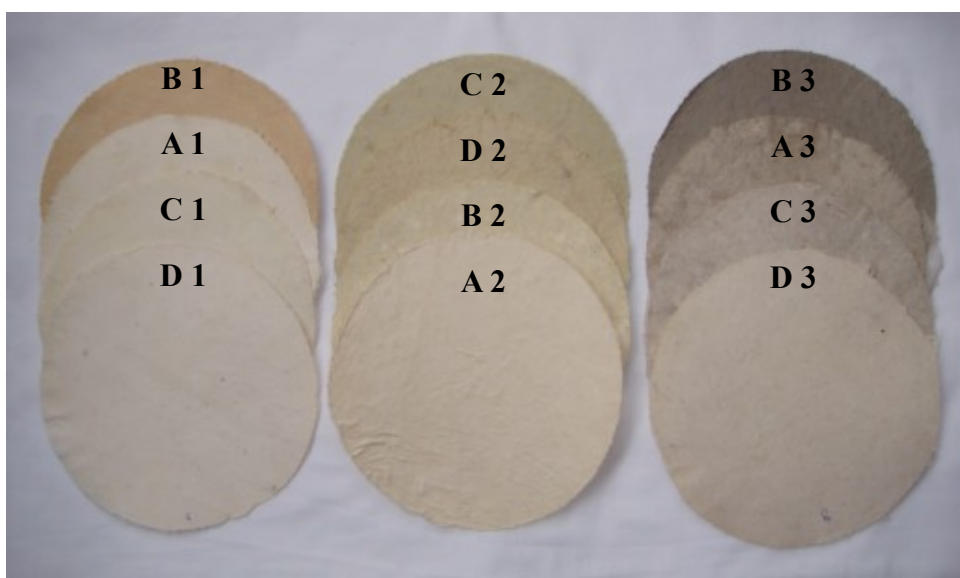


Figura 8. Diferentes tonalidades de coloração (coluna) obtidas de acordo com os corantes e agentes fixadores empregados. Em que: 1 = Papéis da pasta tingida com beta-caroteno; 2 = Papéis da pasta tingida com clorofila; 3 = Papéis da pasta tingida com betalaína e A = Agente fixador cloreto de sódio; B = Agente fixador alúmen de potássio; C = Agente fixador vinagre; D = Agente fixador álcool.

5 CONCLUSÕES

Considerando-se as condições pré-estabelecidas para a presente pesquisa e, tendo-se por base os resultados observados, pode-se concluir que:

1º) É possível o tingimento de pasta celulósica artesanal do pseudocaule de bananeira (*Musa* sp), com os corantes naturais ora analisados.

2º) É possível a fixação de cores naturais utilizando-se os agentes fixadores avaliados na presente pesquisa.

3º) A clorofila da couve e a betalaína da beterraba respondem satisfatoriamente a, pelo menos, um dos agentes fixadores de tinta ora avaliados.

4º) Os melhores resultados de fixação foram apresentados pelo alúmen de potássio a 3%, para a betalaína da beterraba e, pelo vinagre a 25%, para a clorofila da couve.

5º) Houve reversão das cores originais dos papéis tingidos com clorofila e beta-caroteno.

6 RECOMENDAÇÕES

As causas da reversão das cores originais dos papéis tingidos com clorofila e beta-caroteno devem ser analisadas em pesquisas específicas, que serão desenvolvidas futuramente.

Outros agentes fixadores também poderão ser estudados, principalmente para fixação do beta-caroteno, visto que o único agente fixador, analisado neste trabalho, que conseguiu fixar este corante foi o alúmen de potássio.

Poderão ser implementadas também, mudanças nos métodos, como por exemplo a realização do tingimento em meio alcalino, como uma tentativa de se evitar a reversão.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, J.; SINÉZIO, J.C.C. Estudo da degradação dos pigmentos sintéticos orgânicos por incidência da radiação ultravioleta. In: VI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, **Anais...**, São Paulo, 2005, 24 a 27 de julho.

ARAÚJO, M.E.M. Corantes naturais para têxteis - da antiguidade aos tempos modernos. **Texto de apoio ao Curso de Mestrado em Química Aplicada ao Patrimônio Cultural**, p.4-8, Lisboa, 2005.

BALZER, P. S. ; VICENTE, L.L.; BRIESEMEISTER, R.; BECKER, D; SOLDI, V.; FELTRAN, A.R.J.M.B. Estudo das propriedades mecânicas de um composto de PVC modificado com fibras de bananeira. **Polímeros**, São Carlos, v. 17, n. 1, Mar. 2007 .

BARCELOS, J. Pigmentos orgânicos, 2007. Disponível em: <http://www.joaobarcelos.com.br/pig_org.pdf> Acessado em: 2 de junho de 2010.

BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F.A. Introdução à química de alimentos. 2.ed., São Paulo: Varela, p.234, 1992.

BRÜCKLE, I. The Role of Alum in Historical Papermaking. **Abbey Newsletter**. v. 17, n. 1, Sep. 1993.

CARVALHO, P.R.N. Potencialidades dos corantes naturais. **Revista Brasileira de Corantes Naturais**, v.1, n.1, p.224-245, 1992.

CASEY, J.P. **Pulp and paper – chemistry and paper technology**. V2 – Papermaking. New York: Interscience Publishers, Inc., p.1190-1247, 1961.

CLARIANT S.A. **Catálogo eletrônico – Químicos e corantes para indústria de papel**. Sonopress S.A., Ago, 2002.

CONSTANT, P.B.L.; STRINGHETA P.C; SANDI, D. Corantes Alimentícios. **B.CEPPA**. Curitiba, v. 20, n. 2, p. 203-220, Dez, 2002.

COSTA, J.R.M. **Viabilidade Agro-econômica de genótipos de bananeira do tipo terra com resíduos orgânicos**. Campina Grande, Paraíba, 2008. Dissertação (Doutorado em recursos naturais) Universidade Federal de Campina Grande.

D'ALMEIDA, M.L.O.; **Celulose e papel, tecnologia de fabricação da pasta celulósica**, São Paulo, v.2, 2 ed., Escola Senai Theobaldo de Nigris, Depto. Regional de São Paulo, IPT - Centro Técnico de Celulose e Papel, 1988.

DIAS, M.V.D; GUIMARÃES, P.I.C.; MERÇON, F. Corantes naturais como indicadores de pH. **Química nova na escola**. n. 17, p.27-31, Mai, 2003.

FAO. FAO Statistical Databases. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx>>
Acessado em: 10 junho 2010.

FARINA, M. **Psicodinâmica das cores em publicidade**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, p.35-36, 1975.

HENRIQUES, N.M.; NAVALHO, J.C.; VARELA, J.C.; CANCELA, M.L. *Dunaliella*: uma fonte natural de beta-carotena com potencialidades de aproveitamento biotecnológico. **Boletim de biotecnologia**, n. 61, Algarve, 1998. p. 12-18.

HENRY, B.S. Natural food colours. Em: HENDRY, G.A.F; HOUGHTON, J.D. **Natural food colorants**. 2 ed. Glasgow: Blackie Academic e Professional, p.40-79, 1996.

LIMA, A.L.S.; PEEIRA, M.H.G.; PINTO, L.H.P.A.C. **Corantes sintéticos – a química das cores**. UFRJ, Rio de Janeiro.

MAESTRIN, A.P.J.; NERI, C.R.; OLIVEIRA, K.T.; SERRA, O.A.; IAMAMOTO, Y. Extração e purificação de clorofila a, da alga *Spirulina maxima*: um experimento para os cursos de química. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 32, n. 6, 2009.

MASCARENHAS, J.M.O. **Corantes em Alimentos : Perspectivas, Usos e Restrições**. Viçosa, MG: UFV, 1998.

MATOS, J.A.M.G. Mudança nas Cores dos Extratos de Flores do Repolho Roxo. **Química nova na escola**. n. 10, p.6-10, Nov, 1999.

NASCIMENTO, A.P.; LIMA, C.A.P.; LIMA, G.G.C.; VIEIRA, F.F. Degradação Fotocatalítica de Corantes Sintéticos: Análise da Influência de Parâmetros Operacionais. In: 23º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. Campo Grande, MS, 2005, 18 a 23 de setembro.

NELSON, S.C.; PLOETZ, R.C.; KEPLER, A.K. Musa species (banana and plantain). **Species Profiles for Pacific Island Agroforestry**. Ago, 2006.

OLIVEIRA, R.C. **Estudos de aplicações de corantes naturais para a indústria papelreira**. Viçosa, MG: UFV, Dez, 1998.

PIMENTEL, C.T. **Polpação Artesanal do Pseudocaule da Bananeira (*Musa sp*).** Seropédica, RJ, UFRRJ. Monografia (Trabalho de conclusão do Curso de Engenharia Florestal), não publicada, Jul, 2010.

PIRES, F.S Preparação da Massa. Em: D'ALMEIDA, M.L.O.; **Celulose e papel, tecnologia de fabricação da pasta celulósica**, São Paulo, v.2, 2 ed., Escola Senai Theobaldo de Nigris, Depto. Regional de São Paulo, IPT - Centro Técnico de Celulose e Papel, p.643-650, 1988.

PONTE, M.X.; SILVA, K.M.; PENNA, J.R.W. Estudo da fotodegradação da bixina em sementes de urucum (*Bixa orellana*). **Revista Brasileira de Corantes naturais**, v.3, p.11-16, 1999.

RAMIREZ-NIÑO, J.; MENDOZA, D.; CASTAÑO, V.M. A comparative study on the effect of gamma and UV irradiation on the optical properties of chlorophyll and carotene. **Radiation Measurements**, v.29, n.2, p.195-202, 1998.

ROSSI, T. Corantes Naturais: Fontes, Aplicações e Potencial para Uso da Madeira. **Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais**, Piracicaba-SP, Jul, 2008. Disponível em: <<http://ojs.c3sl.ufpr.br/ojs2/index.php/alimentos/article/viewfile/1248/1048>>. Acessado em: 17 abril de 2010.

SANDOZ S.A. **Corantes na indústria de papel**. Apostila, São Paulo, 24p., 1992.

SCHMITT, F.; SOUZA, A.A.U.; SOUZA, S.M.A.G.U. Análise da fixação do corante de urucum na estamperia de substratos de algodão. In: VI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, **Anais...**, São Paulo, 2005, 24 a 27 de julho.

SHREVE, R.N. Intermediários, corantes e suas aplicações. Em: **Indústrias de Processos Químicos**, 4 ed., Rio de Janeiro, p.238-675, 1980.

SOARES, R.R.S. **Estudo de propriedades da Clorofila a e da Feofitina a visando a Terapia Fotodinâmica**. Maringá. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Estadual de Maringá, Mar, 2006.

SOUZA, P.R.L. **Controle da cor de papéis brancos: efeitos de alvejantes ópticos e matizantes**. Viçosa. UFV. Set, 1998.

STREIT, N.M.; CANTERLE, L.P.; CANTO, M.W.; HECKTHEUER, L.H.H. As clorofilas. **Cienc. Rural**, Santa Maria, v. 35, n. 3, Junho 2005 .

STUPPNER, H.; EGGER, R. Application of capillary zone electrophoresis to the analysis of betalains from *Beta vulgaris*. **Journal of Chromatography A**, v. 735, p. 409-413, 1996.

TAMEZAVA, J. **Influência de alguns aditivos nas propriedades de papéis kraft de *Pinus strobus* var. *chiapensis* e de *Eucalyptus grandis***. Viçosa, MG, 1981. Dissertação (Mestrado em ciência florestal).

VIEIRA, L.M. Banana. **Centro de Socioeconomia e planejamento agrícola**, Santa Catarina, Jul, 2009. Disponível em: <http://cepa.epagri.sc.gov.br/informativos_agropecuarios/banana/Banana_310709.pdf> Acessado em: 3 de Junho de 2010.

VON ELBE, J.H. Colorantes. In: FENNEMA, O.W. **Química de los alimentos**. 2.ed. Zaragoza : Wisconsin – Madison, Cap.10, p.782-799, 2000.

WEINTZ, H.J. Cores naturais – Plantas da Amazônia e seu aproveitamento tecnológico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CORANTES NATURAIS, 2, SIMPÓSIO BRASILEIRO DE URUCUM,1. Belém. **Anais...**, Belém: EMBRAPA-CPATU, 1993.

YAMANAKA, H.T; BARBOSA, F.S.; BETIO, N.L.S; FAZENDA, J.; BONFIM, G. Guia técnico ambiental – tintas e vernizes – série P+L. FIESP/SENAI. São Paulo. p.44-50, 2006.