



Otimização de um processo de tingimento com corantes naturais

Carlos Gomes

junho | 2022

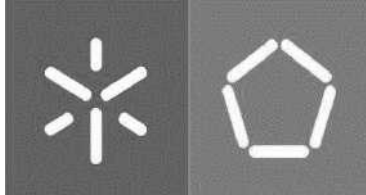


Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Carlos Daniel da Costa Gomes

Otimização de um processo de tingimento com corantes naturais

junho de 2022



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Carlos Daniel da Costa Gomes

**Otimização de um processo de tingimento
com corantes naturais**

Dissertação de Mestrado
Mestrado Integrado em Engenharia Têxtil

Trabalho efetuado sob a orientação da
Professora Doutora Teresa Miranda

junho de 2022

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.

Carlos Daniel da Costa GOMES



Atribuição-NãoComercial-CompartilhaIgual CC BY-NC-SA

AGRADECIMENTOS

À semelhança do grande poeta português Fernando Pessoa, também eu “(...) tenho em mim todos os sonhos do mundo”¹. Um dos sonhos tornou-se agora realidade, materializado nesta dissertação, no âmbito do Mestrado em Engenharia Têxtil. A concretização dos sonhos que realmente valem a pena exige trabalho, esforço e dedicação. Felizmente, contamos sempre com palavras e gestos que nos incitam a nunca desistir, mesmo quando sentimos que as forças se esgotam e que as dúvidas nos tiram a lucidez. Por isso, seria impensável não manifestar aqui a minha profunda gratidão a todos aqueles que me ajudaram a tornar o “sonho” numa realidade.

Agradeço à minha orientadora, Professora Doutora Teresa Miranda, uma referência na área Química por todo o apoio e ao Professor Jorge Santos pela disponibilidade para a resolução dos problemas que surgiram.

Agradeço a todos os professores que fizeram parte do meu percurso escolar e me proporcionaram oportunidades para aprender.

Agradeço à minha orientadora na empresa, Doutora Sofia Vale, por toda a paciência e dedicação e cuja excelência profissional me permitiu aprender imenso.

Agradeço à Eng.^a Branca Marta e à Doutora Matilde Faria pela disponibilidade prestada na realização de todos os ensaios e por toda a ajuda e partilha de ideias e conhecimento.

Agradeço aos meus amigos, que estiveram presentes ao longo do meu percurso.

Por último, mas não menos importante, agradeço à minha família e pessoas mais queridas, em particular, aos meus pais que sempre me apoiaram e confiaram em todas as minhas decisões, um agradecimento especial ao meu irmão, Eng.^o Pedro Gomes, que é um exemplo e uma inspiração para mim e sem ele nada disto teria acontecido; e à Doutora Patrícia Faria por toda a paciência, ajuda e companheirismo.

Por fim, agradeço a todas as pessoas que reuniram esforços e prestaram ajuda, quer direta ou indiretamente, para que a realização deste trabalho fosse um sucesso.

¹ de Campos, Â. (1944). *Tabacaria*. Alêtheia Editores.

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

Carlos Daniel da Costa GOMES

RESUMO

Hoje em dia, é notória uma evolução do mercado têxtil que procura adaptar-se às necessidades que aparecem constantemente. Como tal, o setor de beneficiamento de tecidos, no qual se inclui o tingimento, é um dos mais impactantes da indústria têxtil, em função da grande quantidade de água e produtos químicos usados durante todo este processo. Para colmatar este problema, o mercado tem manifestado um crescente interesse em agregar valor às matérias têxteis com produtos naturais. O tingimento natural apresenta-se como uma ótima alternativa para a inserção de práticas sustentáveis na cadeia têxtil, uma vez que utiliza corantes naturais que são renováveis, biodegradáveis e não tóxicos.

Por conseguinte, o presente estudo tem como principal objetivo a otimização de tingimentos com corantes naturais nos quais se obtenham bons resultados de solidez à luz, solidez à lavagem, solidez às lavagens múltiplas e solidez à fricção a seco e a húmido. Visando atingi-lo, procedeu-se à otimização de um processo de tingimento que permitisse a obtenção de substratos têxteis tingidos uniformemente e com as características relativas à solidez supramencionadas.

Numa primeira fase, foi escolhido um corante natural obtido através das folhas da amoreira, sendo este utilizado em todos os tingimentos efetuados neste estudo. Posteriormente, foram estudados quais os fatores que seriam alterados durante o processo de tingimento. Para aumentar a afinidade entre as fibras têxteis e a molécula de corante estudou-se um processo de cationização utilizando sais de amónio quaternário, que foi, em seguida, comparado com um processo utilizando o mordente alúmen de potássio e de seguida o mordente sumagre. Visando a melhoria dos resultados obtidos, foi estudada a possibilidade de incrementar algumas etapas pós-tingimento no sentido de melhorar a solidez à luz e a solidez à lavagem.

Os estudos realizados permitiram a avaliação das propriedades de maior interesse como o rendimento colorístico, uniformidade do tingimento obtido, resultados da solidez à luz e resultados de solidez às lavagens múltiplas. A análise destes resultados revelou que o tingimento a pH alcalino, a baixa temperatura (30°C), com 5% do fixador catiónico foi o que obteve melhores resultados.

Palavras chave: Cationização, Corantes Naturais, Rendimento Colorístico, Tingimento

ABSTRACT

Nowadays, there is a notorious evolution in the textile market which seeks to adapt itself to the needs that constantly arise. As such, the sector of fabric processing, in which dyeing is included, is one of the most impacting in the textile industry, due to the large amount of water and chemical products used throughout this process. To overcome this problem, the market has shown a growing interest in adding value to textile materials with natural products. Natural dyeing presents itself as an excellent alternative for the implementation of sustainable practices in the textile chain, since it uses natural dyes which are renewable, biodegradable and non-toxic.

Thus, this study's main goal consists of the optimization of dyeing with natural dyes which obtain satisfactory results regarding light fastness, fastness to washing, fastness to multiple washings and fastness to both dry and wet rubbing. Aiming to achieve this, a dyeing process was optimized to obtain uniformly dyed textile substrates with the aforementioned fastness characteristics.

In an initial stage, a natural dye obtained from mulberry leaves was chosen, and it was used in all the dyeing processes carried out in this study. Afterwards, the factors that would be altered during the dyeing process were studied. In order to increase the affinity between the textile fibres and the dye molecule, a cationization process was studied using quaternary ammonium salts. This was subsequently compared to a process using the mordant potassium alum and then the mordant sumac. Aiming towards the improvement of the results obtained, the possibility of increasing some post-dyeing steps was studied so as to improve the light fastness and the fastness to washing.

The studies performed allowed the evaluation of the most noteworthy properties, such as colour yield, uniformity of the dyeing obtained, light fastness results and multiple wash fastness results. The analysis of these results revealed that the dyeing at alkaline pH, at a low temperature (30°C), with 5% of the cationic fixative was the one which obtained the best results.

Keywords: Natural dyes, Colour yield, Dyeing

ÍNDICE

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS.....	II
AGRADECIMENTOS.....	III
DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE	IV
RESUMO	V
ABSTRACT	VI
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	IX
ÍNDICE DE FIGURAS	X
ÍNDICE DE TABELAS	XI
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. ENQUADRAMENTO E MOTIVAÇÃO	1
1.2. OBJETIVOS	2
1.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	2
2. ENQUADRAMENTO TEÓRICO	4
2.1. FIBRAS TÊXTEIS	4
2.1.1. <i>Fibras Químicas</i>	5
2.1.1.1 Fibras Químicas Artificiais.....	5
2.1.1.2 Fibras Químicas Sintéticas	5
2.1.2. <i>Fibras Naturais</i>	6
2.1.2.1 <i>Fibra – Algodão</i>	6
2.2. CORANTES	8
2.2.1. <i>Corantes Naturais</i>	8
2.2.2. <i>Classificação dos corantes naturais</i>	10
2.3. TINGIMENTO	11
2.3.1. <i>Tingimento por esgotamento</i>	11
2.3.2. <i>Tingimento de fibras têxteis com corantes naturais</i>	12
2.4. VANTAGENS E DESVANTAGENS NO TINGIMENTO COM CORANTES NATURAIS	12
2.5. LIMITAÇÕES NO TINGIMENTO DE FIBRAS TÊXTEIS COM CORANTES NATURAIS	14
2.6. OTIMIZAÇÃO DO TINGIMENTO COM CORANTES NATURAIS	14
2.6.1 <i>Mecanismo das reações das antocianinas em diferentes valores de pH</i>	17
2.7. MORDENTES.....	18
2.7.1. <i>Técnica de mordentagem</i>	19
2.7.2. <i>Alúmen de Potássio</i>	20
2.7.3. <i>Tanino-Sumagre</i>	20
2.8. CATIONIZAÇÃO	22
2.8.1. <i>Sais de amônio quaternário</i>	22
2.9. COR.....	23
2.9.1. <i>Medição de cor</i>	24
2.9.2. <i>Fotodegradação da cor</i>	24
2.9.3. <i>Solidez à Lavagem e Lavagens sucessivas</i>	25
2.9.4. <i>Fixação da cor</i>	26
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
3.1. SUBSTRATO TÊXTIL.....	27
3.2. CORANTE E REAGENTES QUÍMICOS	27
3.3. EQUIPAMENTOS.....	27
3.3.1. <i>Máquinas de tingimento</i>	28

3.3.2. Espectrofotómetro de Reflexão e Caixa de luz.....	28
3.3.3. Máquina para avaliação da solidez à luz.....	29
3.3.4. Medidor de pH.....	30
3.4. MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	30
3.4.1. Otimização dos processos de tingimento	31
3.4.2. Avaliação do rendimento tintorial.....	35
3.4.3 Avaliação da solidez dos tintos das amostras têxteis	35
3.4.3.1. Solidez à Luz.....	35
3.4.3.2. Solidez à fricção.....	36
3.4.3.3. Avaliação da Solidez dos tintos à lavagem doméstica e industrial / Múltiplas lavagens.....	36
3.4.3.4. Escala de cinzentos para avaliação da alteração de cor e avaliação de manchamento.....	37
4. APRESENTAÇÃO, ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS	39
4.1. TINGIMENTO DOS PROJETOS PRÉ-TRATADOS POR CATIONIZAÇÃO A DIFERENTES VALORES DE PH.....	39
4.2. AUMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE CORANTE DAS FOLHAS DE AMOREIRA NO BANHO DE TINGIMENTO	41
4.3. INFLUÊNCIA DO AUMENTO DA TEMPERATURA NO RENDIMENTO TINTORIAL	45
4.3.1 Custo energético aumentando a temperatura de tingimento.....	46
4.4. PRÉ-MORDENTAGEM DAS AMOSTRAS DE ALGODÃO	49
4.4.1. Alúmen de Potássio	50
4.4.2. Tanino	52
4.5. FIXAÇÃO DA COR	56
4.5.1. Fixador Catiónico – Concentração de 1%.....	58
4.5.2. Resina isenta de formaldeído – Concentração de 1%	59
4.5.3. Fixador Catiónico – Concentração de 3%.....	60
4.5.4. Fixador Catiónico – Concentração de 5%.....	61
5. CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS	62
5.1 CONCLUSÕES	62
5.2 PERSPETIVAS FUTURAS	64
BIBLIOGRAFIA.....	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CIELab	<i>Commission Internationale de l'Éclairage</i>
CO	Algodão
EL	Elastano
M	Lavagens Múltiplas
PVC	Poli (cloreto de vinilo)
UV	Radiação Ultravioleta

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de Classificação de Fibras Têxteis. (Fonte: Adaptado de Araújo & Castro, 1984).....	5
Figura 2: Algodoeiro. (Fonte: Mundo Ecologia)	7
Figura 3: Estrutura da fibra de algodão. (Fonte: Bachelier & Gourlot, 2018).....	7
Figura 4: Núcleo fundamental dos flavonoides. (Fonte: Adaptada de Simões et al., 2016).....	16
Figura 5: Equilíbrio das antocianinas em função de diferentes valores de pH. (Fonte: Freitas, 2019).....	17
Figura 6 Diferentes estruturas assumidas pelas antocianinas em função do pH (Fonte: Bemardino, 2000).....	18
Figura 7: Ácido gálico. (Fonte: Jacques & Zambiasi, 2011).....	21
Figura 8: Ácido elágico. (Fonte: Jacques & Zambiasi, 2011).....	21
Figura 9: Fórmula estrutural de um sal de amônio quaternário.....	23
Figura 10: Espectro eletromagnético. (Fonte: Ilustração: Peter Hermes Furian / Shutterstock.com).....	24
Figura 11: Máquina de Tingimento AHIBA IR.PRO.....	28
Figura 12: Datacolor® 500.....	29
Figura 13: Caixa de Luz Verivide.....	29
Figura 14: Mathis Lobomat.....	29
Figura 15: Crockmeter.....	29
Figura 16: Equipamento QUV.....	30
Figura 17: Provete exposto ao ensaio.....	30
Figura 18: Medidor de pH.....	30
Figura 19 Gráfico relativo ao processo de tingimento.	31
Figura 20 Gráfico relativo ao processo de cationização.....	32
Figura 21 Gráfico relativo ao processo de mordentagem com alúmen de potássio.....	33
Figura 22 Gráfico relativo ao processo de mordentagem com sumagre.....	33
Figura 23: Escala de cinzentos para avaliação da alteração de cor segundo a norma ISO 105-A02.....	38
Figura 24: Escala de cinzentos para avaliação do manchamento segundo a norma ISO 105-A03.....	38
Figura 25: Amostras 1, 2 e 3 cationizadas e tingidas com 1% do corante natural obtido das folhas da amoreira a pH ácido, pH neutro e pH alcalino, respetivamente.....	39
Figura 26: Amostras 4, 5 e 6 cationizadas e tingidas com 3% do corante natural obtido das folhas da amoreira a pH ácido, pH neutro e pH alcalino, respetivamente.....	42
Figura 27: Gráfico do aumento do rendimento colorístico em função da temperatura de tingimento	46
Figura 28: Amostras 7 e 8 do processo de mordentagem com alúmen de potássio tingidas com 3% do corante natural obtido das folhas da amoreira a pH alcalino (1% e 5% mordente) respetivamente.	50
Figura 29: Amostras 9 e 10 do processo de mordentagem com tanino e tingidas com 3% do corante natural obtido das folhas da amoreira em pH alcalino.....	52
Figura 30: Curva do rendimento colorístico da amostra 6 (amostra padrão) e curvas das lavagens seguintes.....	57

ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela 1 – Corantes naturais disponíveis. (Fonte: Ama Herbal website).....</i>	<i>9</i>
<i>Tabela 2 – Classificação dos corantes naturais de acordo com a sua natureza química. (Fonte: Silva, 2018)</i>	<i>10</i>
<i>Tabela 3 – Equipamentos utilizados.....</i>	<i>28</i>
<i>Tabela 4 - Apresentação dos resultados do rendimento colorístico das amostras 1, 2 e 3</i>	<i>40</i>
<i>Tabela 5 - Coordenadas CIELab das Amostras 1, 2 e 3</i>	<i>41</i>
<i>Tabela 6 - Apresentação dos resultados do rendimento colorístico das amostras 4, 5 e 6</i>	<i>43</i>
<i>Tabela 7 - Coordenadas CIELab das amostras 4, 5 e 6</i>	<i>43</i>
<i>Tabela 8 - Resultados de solidez relativos à amostra 6</i>	<i>44</i>
<i>Tabela 9 - Estudo do rendimento tintorial em função da temperatura de tingimento</i>	<i>45</i>
<i>Tabela 10 - Custo necessário do aquecimento da água</i>	<i>48</i>
<i>Tabela 11- Custo necessário do aquecimento da água</i>	<i>48</i>
<i>Tabela 12 Apresentação dos resultados do rendimento colorístico das amostras 7 e 8</i>	<i>51</i>
<i>Tabela 13 - Coordenadas CIELab das amostras 7 e 8</i>	<i>51</i>
<i>Tabela 14 - Apresentação dos resultados do rendimento colorístico das amostras 9 e 10</i>	<i>53</i>
<i>Tabela 15 - Coordenadas CIELab das amostras 9 e 10</i>	<i>53</i>
<i>Tabela 16 - Resultados dos índices de solidez relativos aos mordentes</i>	<i>54</i>
<i>Tabela 17 - Resultados de solidez relativos às amostras tratadas com mordentes.....</i>	<i>55</i>
<i>Tabela 18 – Rendimento colorístico da amostra padrão (amostra 6) e das lavagens seguintes</i>	<i>58</i>
<i>Tabela 19 – Rendimento colorístico da amostra com 1% de fixador catiónico e das lavagens seguintes</i>	<i>59</i>
<i>Tabela 20 – Rendimento colorístico da amostra com 1% de resina isenta de formaldeído e das lavagens seguintes.....</i>	<i>59</i>
<i>Tabela 21 – Rendimento colorístico da amostra com 3% de fixador catiónico e das lavagens seguintes</i>	<i>60</i>
<i>Tabela 22 – Rendimento colorístico da amostra com 5% de fixador catiónico e das lavagens seguintes</i>	<i>61</i>

1. Introdução

O presente capítulo refere-se ao enquadramento do tema desta dissertação, demonstrando a problemática que originou o conteúdo estudado. Serão abordados pontos como o enquadramento e motivação, os objetivos do trabalho e a estrutura da dissertação.

1.1. Enquadramento e motivação

As empresas têxteis têm sido fortemente criticadas devido ao seu impacto ambiental. Estas preocupações de carácter ambiental, especialmente em relação aos processos industriais e aos produtos utilizados durante todo o acabamento têxtil tem sido alvos de normas e restrições ecológicas. A necessidade de reduzir a toxicidade dos efluentes fez disparar novamente o interesse por produtos naturais, especificamente em áreas como tinturaria e acabamentos.

O uso dos corantes naturais como substitutos dos corantes sintéticos é uma opção que cada vez mais começa a ganhar força nos mercados, atendendo à importância da sustentabilidade ambiental (Araújo, 2006). Atualmente, os corantes naturais tem sido alvo de uma grande procura devido ao seu carácter biodegradável e baixa toxicidade. Este tipo de corantes tem vindo a despertar interesse, no entanto, continuam a desenvolver-se investigações com o intuito de obter resultados que permitam que este tipo de corantes se consolidem no mercado.

Os corantes naturais possuem várias vantagens quando comparados com os corantes sintéticos, uma vez que estes são obtidos de várias fontes naturais tais como, plantas, frutos, fungos, insetos e minerais. Estes corantes produzem tintos menos poluentes, conferindo propriedades antimicrobianas. Não obstante, a utilização de corantes naturais no processo de tingimento na indústria têxtil enfrenta vários desafios, nomeadamente a baixa uniformidade do produto tingido, o baixo rendimento colorístico obtido no tingimento, assim como baixa solidez da cor à luz e à lavagem (Santos, 2010). Perante esta situação torna-se imperativo desenvolver um processo de tingimento com corantes naturais e de seguida otimizá-lo com o intuito de diminuir a poluição dos efluentes gerados pelos corantes sintéticos. Por fim, todos os testes e ensaios foram realizados e analisados nas instalações das empresas Riler S.A, Aquitex S.A e nos laboratórios de Química Têxtil da Universidade do Minho.

1.2. Objetivos

O projeto apresentado teve como objetivo principal, otimizar um processo de tingimento numa malha Jersey 100% CO, utilizando o corante natural obtido das folhas da amoreira. Para alcançar este objetivo, os substratos têxteis tingidos teriam que apresentar bons resultados de solidez à luz, solidez à lavagem, solidez às lavagens múltiplas, solidez à fricção a seco e a húmido. Visando atingir o objetivo supramencionado, efetuou-se um estudo exaustivo sobre os diferentes processos de tingimento com este tipo de corantes, de modo a definir estratégias de utilização destes compostos naturais e parâmetros que possam conduzir aos resultados pretendidos. Neste trabalho foram estudados diferentes processos de pré-tingimento, tais como, a cationização, utilizando sais quaternário de amónio e dois processos de mordentagem, usando o alúmen de potássio e um tanino (mordentes) obtidos dos extratos do sumagre. Os parâmetros estudados neste trabalho, dizem respeito à influência do pH e da temperatura de tingimento no rendimento colorístico, implementando-se também etapas pós-tingimento no sentido de melhorar a solidez obtida.

Estes processos foram estudados, com o intuito de melhorar o rendimento tintorial e a solidez dos tintos.

1.3. Estrutura da dissertação

O presente trabalho tem como tema a otimização de um processo de tingimento com corantes naturais e está estruturada em cinco capítulos, ao longo dos quais se descrevem as várias etapas que foram desenvolvidas durante o estudo. No primeiro capítulo são apresentados o enquadramento e motivação, assim como os objetivos que se pretendem alcançar com este estudo.

No segundo capítulo encontram-se descritos os diversos conceitos teóricos relacionados com o trabalho apresentado, baseados na pesquisa bibliográfica efetuada.

Assim, conceitos como “fibras têxteis” e “corantes naturais” são abordados pormenorizadamente e estudos relevantes são referenciados para o desenvolvimento e compreensão desta dissertação.

No terceiro capítulo procede-se à apresentação dos materiais e equipamentos utilizados no desenvolvimento do presente trabalho.

No quarto capítulo apresentam-se todos os resultados obtidos durante os ensaios realizados, assim como a análise e discussão dos mesmos. De salientar a otimização do processo de tingimento, visando a obtenção de melhores resultados no que se refere à solidez às lavagens múltiplas.

Por fim, no quinto capítulo, expõem-se as conclusões e as perspectivas futuras relacionadas com o trabalho realizado.

2. Enquadramento teórico

Atendendo ao objetivo deste estudo, “otimização de um processo de tingimento com corantes naturais”, o segundo capítulo diz respeito às fibras têxteis, que podem ser classificadas segundo a sua origem, natural ou não natural. Nesse subcapítulo, procedeu-se a uma análise mais detalhada da fibra de algodão, objeto deste estudo.

Em seguida, foram abordados os corantes, colocando especial ênfase nos corantes naturais e na sua classificação. Posteriormente, abordou-se o tingimento por esgotamento e o tingimento de fibras têxteis com corantes naturais. Relativamente a este tipo de corantes, foram indicadas as vantagens e desvantagens destes compostos químicos naturais.

Por fim, abordou-se o estado de arte relativo aos subtemas “mordentes”, “cationização” e “cor”, intrinsecamente relacionados com os propósitos deste projeto.

2.1. Fibras têxteis

O universo têxtil utiliza diversos tipos de fibras, que se caracterizam pelo seu comprimento, força e flexibilidade. As fibras têxteis podem ser classificadas em dois grandes grupos: fibras têxteis naturais e em fibras têxteis não-naturais ou químicas. As fibras naturais são provenientes da natureza como é o caso das fibras animais, vegetais e minerais. Por sua vez, as fibras não naturais são produzidas através de processos químicos, a partir de polímeros naturais, de polímeros obtidos por síntese química ou mesmo de origem inorgânica (Broadbent, 2001).

As fibras têxteis são materiais filamentosos que são transformados em fios por meio de um método chamado fição. A Figura 1 apresenta um esquema que resume os tipos de fibras têxteis existentes.

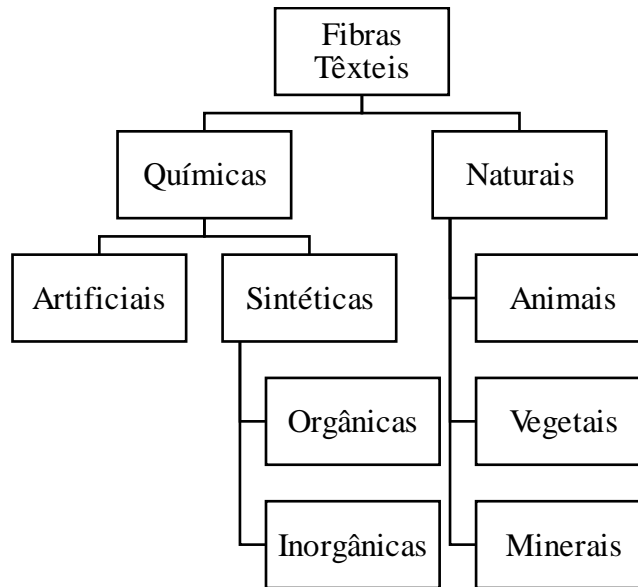


Figura 1: Esquema de Classificação de Fibras Têxteis. (Fonte: Adaptado de Araújo & Castro, 1984)

2.1.1. Fibras Químicas

As fibras químicas são obtidas a partir da dissolução (em solventes adequados) de polímeros já existentes na natureza ou da fusão de um polímero resultante de síntese química. Estas podem subdividir-se em fibras artificiais e sintéticas.

2.1.1.1 Fibras Químicas Artificiais

As fibras artificiais são obtidas com base num polímero natural (como é o caso da celulose, látex, ou proteínas). Por exemplo, as fibras de viscose, modal, cupro e liocel derivam do polímero da celulose, enquanto as fibras de caseína, milho e soja provêm da proteína.

2.1.1.2 Fibras Químicas Sintéticas

As fibras químicas sintéticas são produzidas por síntese química e podem ser divididas em orgânicas e inorgânicas.

✓ **Fibras Químicas Sintéticas Orgânicas** – Estas fibras são originadas a partir de um polímero de síntese química, por reação de poliadição ou de policondensação, e são provenientes de derivados do petróleo, em geral, provenientes do processo de refinação da matéria-prima.

✓ **Fibras Químicas Sintéticas Inorgânicas** – Tratam-se de fibras concebidas por processamento de materiais inorgânicos, pertencem a este grupo as fibras de vidro, basalto, carbono, cerâmicas, metálicas, entre outros.

2.1.2. Fibras Naturais

As fibras naturais são provenientes da natureza e são classificadas e divididas pela sua origem. Estas fibras não podem ser utilizadas de imediato. Torna-se, por isso, necessário que passem por alguns processos para posteriormente serem transformadas em fios. Existem três modos de obtenção das fibras naturais: as fibras de origem animal, vegetal e mineral.

As fibras de origem animal podem ser obtidas por dois modos diferentes, a partir da secreção glandular de larvas de insetos, como é caso das sedas, ou constituídas por pêlos de mamíferos, como é o caso da lã.

As fibras de origem vegetal são compostas por celulose e já se encontram na natureza sob a forma de fibras. Estas podem ter origem em diferentes partes da planta, como é o caso do linho e da juta que provêm do caule, do sisal e da palmeira que derivam da folha. O algodão resulta da semente e a fibra do coco provém do fruto.

As fibras de origem mineral são obtidas através do mineral de amianto. No entanto, hoje em dia, o seu uso é proibido pois representa um perigo para a saúde humana. As fibras eram obtidas diretamente a partir do mineral existente numa rocha formada por silicatos de cálcio e magnésio.

2.1.2.1. Fibra – Algodão

A fibra de algodão caracteriza-se por ser um polímero natural de origem vegetal, o mais abundante, mais utilizado e mais versátil (Gordon & Hsieh, 2006). É uma fibra natural branca de origem vegetal, composta maioritariamente por celulose (94%) e que é obtida em torno das sementes do algodoeiro.

Os produtos de algodão têm como principais características a suavidade, versatilidade e conforto. Concomitantemente, apresentam resistência à lavagem, elevada tenacidade e custo reduzido. Uma das suas principais propriedades diz respeito à hidrofiliidade, uma vez que possuem uma estrutura porosa permitindo a penetração das moléculas de água entre as fibrilas e as regiões

amorfas e a formação de ligações de hidrogénio entre os grupos hidroxilo da celulose e a água (Broadbent, 2001).

A fibra de algodão consiste na cutícula, membrana muito fina e hidrofóbica; na parede primária, que é formada por uma rede de microfibrilas aleatoriamente entrelaçadas e intercaladas com diversas impurezas; na parede secundária, que constitui a parte principal da fibra; e o lúmen (Bachelier & Gourlot, 2018). Atendendo a que o algodão é uma fibra natural de origem celulósica, este apresenta várias impurezas, tais como, pectinas, ceras e gorduras. É impreterível que as referidas impurezas sejam removidas no tratamento prévio, visando a realização de um posterior tingimento de forma eficaz. A Figura 2 e a Figura 3 apresentam a planta do algodoeiro e a estrutura da fibra de algodão.



Figura 2: Algodoeiro. (Fonte: Mundo Ecologia) Bachelier & Gourlot, 2018)

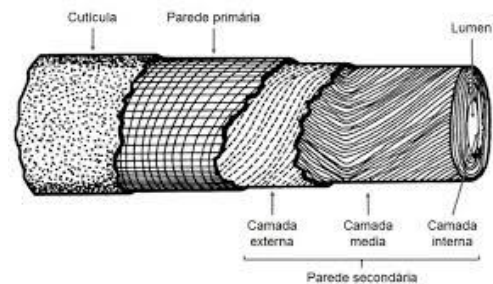


Figura 3: Estrutura da fibra de algodão. (Fonte: Bachelier & Gourlot, 2018)

○ **Reatividade das fibras de algodão**

Uma vez que as impurezas presentes nas fibras são removidas por tratamentos químicos, é relevante perceber o efeito do pH nos tratamentos, sendo que podem ocorrer degradação nos substratos fibrosos por ação de ácidos ou por bases.

Na degradação por ácidos, o aquecimento de ácidos diluídos fomenta a hidrólise da celulose e, conseqüentemente, a formação de hidrocéluloses. Este tipo de processo conduz a uma redução do grau de polimerização da celulose, diminuindo significativamente a resistência mecânica das fibras.

Na degradação por bases, em meios alcalinos, a ação do carbonato de sódio não tem qualquer efeito em baixas ou altas temperaturas na ausência do ar. No entanto, com a presença de oxigénio, a oxixelulose é originada gradualmente e, conseqüentemente causará danos na fibra (Broadbent, 2001).

2.2. Corantes

Um corante define-se como um composto natural ou químico que confere ou altera a cor de uma substância, no momento em que lhe é adicionado. Os corantes mais utilizados são produtos químicos, normalmente aplicados em solução, que se fixam num substrato. As principais características pretendidas nos corantes quando aplicados em substratos têxteis, são a estabilidade à luz, distribuição uniforme, alto grau de fixação e resistência ao processo de lavagem (Perkins, 1996).

O mecanismo de fixação de cada corante é condicionado pelas características dos seus grupos funcionais, pelas suas estruturas químicas e propriedades químicas e físicas das fibras a serem tingidas e, por isso existem várias classes de corantes. Assim tendo em conta as diferentes classes de corantes, estes podem ter propriedades diferentes, tais como, serem solúveis ou parcialmente solúveis, apresentarem distintas afinidades para os substratos a tingir, e permitindo que os materiais têxteis tingidos possam exibir índices de solidez (à lavagem, à luz, entre outros) razoáveis ou ótimos.

2.2.1. Corantes Naturais

Desde há milhares de anos que o ser humano utiliza corantes de origem mineral, animal e vegetal para tingir fios e tecidos, decorar objetos ou fazer pinturas. O primeiro registo escrito que faz referência aos corantes naturais e à sua utilização data de 2600 A.C. (Pezzolo, 2008).

Nessa época, a tonalidade das vestimentas era fator de diferenciação social. A título de exemplo, a cor amarela distinguia os imperadores, e a violeta era usada por suas esposas. O azul, vermelho e negro eram usadas pelos cavaleiros. No entanto, o uso de corantes naturais em tecidos declinou quando o químico inglês Willian Perkin, em 1856, descobriu os corantes sintéticos (Mirjalili et al., 2011).

Os corantes naturais são substâncias coradas extraídas apenas por processos físico-químicos (dissolução, precipitação, entre outros) ou bioquímicos (fermentação) de uma matéria-prima animal ou vegetal (Perkins, 1996). Estes devem ser solúveis no meio líquido onde o material a tingir será mergulhado, com o intuito de dotar cor.

Entre os fatores mais importantes a considerar para a cor que será obtida no final do tingimento salientam-se as características do corante utilizado, a forma de extração e o método de aplicação do corante (Balan, 2017).

Tendo em conta os objetivos deste trabalho, encontram-se evidenciados na Tabela 1, alguns dos corantes naturais disponíveis para serem utilizados no tingimento de fibras têxteis.

Tabela 1 – Corantes naturais disponíveis. (Fonte: Ama Herbal website)

Corante Natural	Fonte obtenção	Cor	Nome Botânico
	Casca de Romã	Amarelo Castanho	<i>Punica granatum</i>
	Raízes de <i>Rubia Cordifolia</i>	Vermelho	<i>Rubia cordifolia</i>
	Resina segregada pelo inseto <i>Kerria lacca</i>	Roxo Lilás	<i>Kerria lacca</i>
	Fruto de <i>terminalia chebula</i>	Amarelo Caqui	<i>Terminalia chebula</i>
	Flores de <i>Tegetas erecta e Butea monosperma</i>	Amarelo	<i>Tegetas erecta, Butea monosperma</i>
	Folhas de Amoreira	Verde	<i>Morus</i>

2.2.2. Classificação dos corantes naturais

Os corantes naturais podem ser classificados segundo a sua origem, a estrutura química, a cor, método de aplicação, etc. Relativamente à estrutura química, os corantes naturais podem ser classificados segundo as classes apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Classificação dos corantes naturais de acordo com a sua natureza química. (Fonte: Silva, 2018)

Classe química	Molécula corante	Cores obtidas	Plantas	Referência
Alcaloide	Berberina	Amarelo	Mahonia (<i>Mahonia spp.</i>)	Hill (1997, p.18) e Saxena e Raja (2014, p. 42)
			Árvore curcuma (<i>Berberis aristata DC.</i>)	
Antocianina	Ciadinina	Roxo, Vermelho	Amora-preta (<i>Rubus spp.</i>)	Hill (1997, p.18) e Mussak e Betchold (2009, p.322)
			Sabugueiro (<i>Sambucus spp.</i>)	
Antraquinona	Alizarina	Vermelho	Chay root (<i>Oldenlandia umbellata L.</i>)	Hill (1997, p.18) e Saxena e Raja (2014, p. 42)
			Garança (<i>Rubia tinctorum L.</i>)	
	Pseudo-purpurina	Vermelho	Galium (<i>Galium spp.</i>)	
			Garança (<i>Rubia tinctorum L.</i>)	
Purpurina	Vermelho	Garança (<i>Rubia tinctorum L.</i>)		
Benzoquinona	Cartamina	Rosa, Vermelho	Açafrão-bastardo (<i>Carthamus tinctorius L.</i>)	Saxena e Raja (2014, p. 48)
Carotenoide	Bixina	Laranja, Vermelho	Urucum (<i>Bixa orellana L.</i>)	Saxena e Raja (2014, p. 51)
	Crocina	Amarelo	Açafrão (<i>Crocus sativus L.</i>)	
			Gardênia (<i>Gardenia jasminoides J.Ellis</i>)	Hill (1997, p.18)
Curcumina	Amarelo	Açafrão-da-terra (<i>Curcuma longa L.</i>)		
Flavonoide	Luteonina	Amarelo	Lírio-dos-tintureiros (<i>Reseda Luteola L.</i>)	Hill (1997, p.18)
	Quercetina	Amarelo, Marron, Vermelho	Mogno-das-indias-ocidentais (<i>Swietenia mahagoni (L.) Jacq.</i>)	Hill (1997, p.18) e Saxena e Raja (2014, p. 51)
	Quercitrina	Amarelo	Carvalho Negro (<i>Quercus velutina Lam.</i>)	Saxena e Raja (2014, p. 51)
	Rutina	Amarelo	Bagas de Avignon (<i>Rhamnus spp.</i>)	
Indigoide	Indigotina	Azul	Anileira (<i>Indigofera spp.</i>)	Saxena e Raja (2014, p. 48)
			Pastel (<i>Isatis tinctoria L.</i>)	
Naftoquinona	Juglona	Marron, Laranja, Vermelho	Nogueira (<i>Juglans spp.</i>)	Saxena e Raja (2014, p. 48)
	Lawsone		Hena (<i>Lawsonia inermis L.</i>)	
Porfirina	Clorofila	Verde	Alfafa (<i>Medicago sativa L.</i>)	Mussak e Betchold (2009, p.322)
			Espinafre (<i>Spinacia oleracea L.</i>)	
			Urtica (<i>Urtica spp.</i>)	
Tanino	Catequina	Marron, Cinza	Acácia (<i>Acácia catechu (L.f.) Willd</i>)	Hill (1997, p.18)

2.3. Tingimento

O tingimento é uma operação que visa colorir uniformemente os materiais têxteis (Araújo & Castro, 1984). A sua principal finalidade consiste em dotar cor a um material têxtil com a ajuda de corantes. Este processo ocorre quando a fibra têxtil absorve as moléculas de corante a partir da solução de tingimento de maneira a que fiquem retidas no interior da fibra.

O tingimento é o processo secundário do beneficiamento em que ocorre o tingimento das fibras têxteis. O tingimento das fibras com corantes resulta de três etapas de natureza físico-química, sendo a migração, absorção e difusão/fixação do corante (Salem, 2010).

Entre os principais fatores a considerar no processo de tingimento destacam-se os corantes e auxiliares, o processo de tingimento, a maquinaria, a qualidade da água e os fatores económicos e ambientais.

A transferência do corante da solução de tingimento até ao interior da fibra pode ser dividida em quatro etapas fundamentais: difusão do corante na solução de tingimento; adsorção do corante na superfície da fibra; difusão do corante da superfície para o interior da fibra; e reação do corante com a fibra (Clark, 2011).

2.3.1. Tingimento por esgotamento

No tingimento por esgotamento, o corante está completa ou parcialmente dissolvido, sendo que o material se encontra em contacto com a solução de tingimento no decorrer de todo o processo (Salem, 2010). O transporte do corante para a superfície da fibra é potenciado pelo movimento do banho e/ou do substrato a ser tingido. Durante este processo é indispensável um controlo de vários parâmetros, designadamente o pH, a temperatura de tingimento, quantidades de produtos utilizados e a razão de banho.

A maioria dos tingimentos por esgotamento envolve a aplicação de gradientes de temperatura. O processo inicia a uma temperatura próxima da ambiente, que aumenta lentamente até à temperatura final de tingimento, que, por sua vez, depende do tipo de corante aplicado.

Inicialmente, são introduzidos os auxiliares e, posteriormente, adiciona-se os corantes lentamente com o objetivo de uniformizar o tingimento (Burkinshaw, 2016). Os corantes após a sua introdução devem ser bem dissolvidos para que não ocorram problemas na ligação corante-substrato.

2.3.2. Tingimento de fibras têxteis com corantes naturais

É perentório considerar que a introdução de corantes naturais nos processos modernos de tingimento visa o aumento da sustentabilidade e pode ser considerada uma nova etapa de um desenvolvimento contínuo dos processos de tingimento e acabamento têxtil (Bechtold, et al., 2003).

O tingimento com corantes naturais apresenta-se como uma ótima alternativa aos corantes sintéticos e está a assumir um papel extremamente relevante no mercado devido ao impacto que a Indústria Têxtil provoca no meio ambiente. Este tingimento proporciona o aumento de práticas sustentáveis na cadeia têxtil, uma vez que pode eliminar o uso de corantes sintéticos tóxicos que são obtidos através de processos químicos perigosos para o ambiente.

Os efluentes criados pelos corantes naturais gerados no tingimento dos tecidos são menos poluentes, uma vez que nesta fase se utilizam corantes produzidos a partir de caules, folhas, sementes e frutos de plantas encontrados na natureza, sendo renováveis, biodegradáveis e não tóxicos (Balan, 2017). No presente estudo, optou-se pela utilização de corantes vegetais extraídos de folhas da amoreira, uma vez que o uso de folhas de amoreira como subproduto da indústria de seda e alimentos é um conceito promissor que pode reduzir os custos envolvidos na produção de corantes naturais (Ohama P., 2014). Outro dos fatores que influenciou a escolha deste corante, foi o facto de ser uma planta que tem vindo a ser cada vez mais estudada em várias áreas, como a farmacêutica, a alimentar, entre outras (Ercisli, S., & Orhan, E., 2007).

Relativamente aos métodos utilizados para tingir as fibras, estes baseiam-se no tipo de corante e fibra a ser utilizada. Os principais métodos de aplicação estão divididos em três categorias: aplicação por meio de corantes diretos, nos quais se incluem os corantes ácidos e básicos; aplicação por meio do uso de mordentes; e aplicação de corantes de cuba (Pezzolo, 2008).

2.4. Vantagens e desvantagens no tingimento com corantes naturais

O uso de corantes naturais poderá ser uma alternativa aos corantes sintéticos devido ao impacto negativo que estes têm sobre o ambiente, explicando assim o aumento da procura destes compostos (Bhuyan & Saikia, 2005).

Uma das vantagens dos corantes naturais está relacionada com a forma de obtenção, uma vez que é sustentável sendo facilmente renovável e biodegradável. Esta vantagem permite não só obter corantes mais ecológicos, preservando os ecossistemas, mas também criar oportunidades de trabalho nas áreas de cultivo, extração e aplicação destes compostos. Outras vantagens prendem-se com a utilização de sobras do processo de tingimento como fertilizantes nos campos, no caso do índigo; e a redução do consumo de combustíveis fósseis, como o petróleo, usado em corantes sintéticos (Samanta & Konar, 2011).

Do ponto de vista ambiental, os corantes naturais conferem uma maior segurança para o planeta quando comparados aos corantes sintéticos, no entanto, são menos estáveis.

Outra das vantagens dos corantes naturais, diz respeito ao facto destes conferirem aos substratos, propriedades medicinais, alta protecção à radiação UV e serem mais seguros para os substratos que estão em contacto com a pele, uma vez que não possuem toxicidade (Da Silva, M. G., 2018).

Relativamente às desvantagens apresentadas nos processos de tingimento com corantes naturais é de salientar o elevado custo deste tipo de corantes e dos produtos auxiliares necessários para efetuar esta operação.

Outra das desvantagens deste tipo de compostos, diz respeito aos métodos de extração dos corantes naturais que podem ser difíceis dependendo das plantas utilizadas. De facto, existe um conhecimento restrito sobre este tipo de tingimento principalmente quando se refere à escassez de receitas e limite de variação de cores. Por último e um dos principais problemas dos tingimentos com corantes naturais, refere-se à baixa solidez à luz, solidez à lavagem e solidez às lavagens múltiplas (Vankar, 2000). A perda da coloração desses compostos é explicada por um processo conhecido como foto-oxidação, que é irreversível e envolve diretamente os pigmentos recetores de luz. Aquando da absorção da luz, estes ficam muito tempo excitados e interagem com o O₂ produzindo radicais livres e, conseqüentemente, podendo destruir os pigmentos (Dias, 2010).

2.5. Limitações no tingimento de fibras têxteis com corantes naturais

O crescente interesse da indústria têxtil pelos corantes naturais tem despoletado novas investigações com o intuito de aprimorar os resultados obtidos. A baixa reprodutibilidade das cores obtidas torna-se uma limitação para este tipo de tingimento, estando diretamente ligada com a fonte de obtenção do corante, a época que foi recolhido e o estado de maturação, dificultando desta forma uma reprodutibilidade constante em tingimentos sucessivos.

Normalmente, os corantes naturais apresentam limitações no que concerne a cores menos intensas, apresentando ainda moderada solidez à lavagem e solidez à luz. Contudo, na maioria dos casos esta propriedade pode ser melhorada recorrendo a um tratamento com mordentes metálicos, como por exemplo o alumínio de potássio ou sulfato ferroso (Samanta & Konar, 2011). Estes mordentes podem ser utilizados no pré-tingimento, durante o tingimento ou pós-tingimento.

A falta de conhecimento científico sobre tingimento de fibras têxteis com corantes naturais faz com que estes não possuam uma importância significativa na indústria têxtil. A maioria das vezes verifica-se que, os tingimentos com corantes naturais, não cumprem as necessidades pretendidas para o produto final devido à obtenção de resultados bastantes díspares e em alguns casos, fracos em termos de solidez, rendimento e reprodutibilidade. A necessidade de investir em formação técnica é fulcral para que o tingimento com corantes naturais comece a ter um peso significativo nas indústrias têxteis.

2.6. Otimização do tingimento com corantes naturais

As moléculas dos corantes naturais apresentam uma baixa afinidade com os substratos têxteis, proporcionando assim cores com baixa intensidade e produzindo tintos com baixa solidez à luz e à lavagem. Assim torna-se fundamental adicionar produtos que colmatem este problema (Samanta & Konar, 2011).

A fibra celulósica em contacto com a água provoca a ionização dos grupos hidroxilo, originando assim a formação de cargas negativas nas fibras, sendo estas responsáveis pela repulsão de corantes aniónicos, tornando assim pouco eficiente o esgotamento do corante presente no banho de tingimento (Chattopadhyay, 2011).

De modo, a promover uma melhor ligação entre o substrato e a molécula de corante, foram estudados dois processos nomeadamente a cationização e a mordentagem. Estas etapas são fundamentais, uma vez que assim é possível obter maiores rendimentos aquando do tingimento, assim como melhores resultados de solidez (Samanta & Konar, 2011).

2.6.1. Corante extraído das folhas da amoreira – Contextualização

A amoreira pertence a uma espécie de árvore lenhosa da família *Moraceae* e tem origem nas regiões temperadas e subtropicais da Ásia, África e América do Norte, sendo que a maioria das espécies do género é asiática. Em Portugal, é possível encontrar este tipo de árvores em zonas de habitação e nas margens de caminhos, resultantes das sementes que caem das árvores cultivadas.

Uma das principais fontes de utilização das folhas da amoreira é na área da medicina, uma vez que é utilizada pela população para fins tais como, desintoxicar o fígado, melhorar a visão, aliviar sintomas de tosse e resfriado, aliviar os sintomas associados a tonturas, melhorar os sintomas de indole intestinal, tratar problemas estomacais, prevenir o envelhecimento precoce da pele, tratamento da diabetes, colesterol, problemas cardíacos e obesidade (Ercisli & Orhan, 2007).

O uso de folhas de amoreira como subproduto é um conceito promissor que pode reduzir os custos envolvidos na produção de corantes naturais. (Ohama, 2014).

2.6.2. Classificação do corante natural extraído das folhas da amoreira

Os corantes naturais podem ser extraídos de diferentes partes da planta, sendo que, dependendo da zona podem conferir coloração diferente ao substrato.

Os corantes naturais podem ser influenciados por um conjunto de fatores tais como, o clima, o solo, a fertilização e o local onde a planta foi cultivada. Deste modo, existe a possibilidade de na mesma planta obter-se diferentes tons de corantes, como por exemplo a coloração das folhas é alterada de acordo com o grau de maturação, devido à degradação da clorofila resultado em novos pigmentos.

Segundo Sánchez-Salcedo et. al. (2015), o género *Morus* contém uma variedade de compostos fenólicos tais como, flavonoides, isoprenilados, cumarinas, cromonas bem como antocianinas. Como se pode constatar pela Tabela 1, as folhas da amoreira pertencem ao género *Morus* sendo constituída por flavonoides, que são compostos polifenólicos biossintetizados a partir dos fenilpropanóides e do acetato. Os flavonoides podem ser encontrados em frutos, folhas e flores, raízes, cascas e até mesmo nas sementes dos frutos. Os flavonoides são responsáveis por fatores como a cor, a amargura dos frutos, nos quais se incluem, fundamentalmente, os derivados flavónicos, as catequinas ou catecóis, entre outros. Relativamente à fórmula estrutural, os flavonoides são representados por 15 átomos de carbono no seu núcleo fundamental, sendo compostos fenólicos do tipo C6-C3-C6, originando dois anéis aromáticos que estão ligados por uma cadeia de três carbonos entre eles, resultando um composto tricíclico apresentada na Figura 4.

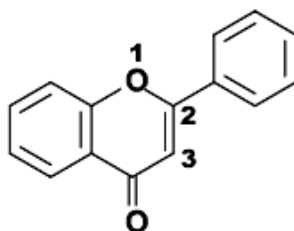


Figura 4: Núcleo fundamental dos flavonoides. (Fonte: Adaptada de Simões et al., 2016)

Os flavonoides podem ser divididos nas seguintes classes: os flavonóis, flavonas, flavanonas, flavanas e isoflavonoides. Outro composto presente nas folhas de amoreira diz respeito às antocianinas que são responsáveis por muitas cores naturais atraentes, desde o vermelho ao azul. A cor que estes pigmentos exibem nas plantas depende de vários fatores tais como o pH, a presença de metais pesados e outros compostos incolores. É de salientar as antocianinas que são estruturalmente relacionadas com a flavona. O nome é derivado do grego *antho-*, flor, e *kyanus-*, azul. São pigmentos encontrados na seiva, sendo que a cor do órgão é determinada pelo pH da seiva, ou seja, dependendo do pH, pode originar a cor azul em determinadas flores e a cor vermelha noutras.

Em suma, os principais componentes presentes na folha de amoreira são compostos fenólicos, como flavonóides isoprenilados, ácido gálico, ácido cafeico, ácido clorogénico, rutina, quercetina, antocianinas entre outros (Nomura; Hano, 1994).

2.6.1 Mecanismo das reações das antocianinas em diferentes valores de pH

A cor de uma antocianina individual varia desde o vermelho (meio ácido) até o azul ou amarelo (meio alcalino). A cor final apresentada pelo tecido vegetal depende de outros fatores para além do pH, tais como, luminosidade, concentração da antocianina dissolvida, presença de iões, açúcares e hormonas. A Figura 5 apresenta o equilíbrio das antocianinas em função de diferentes valores de pH.

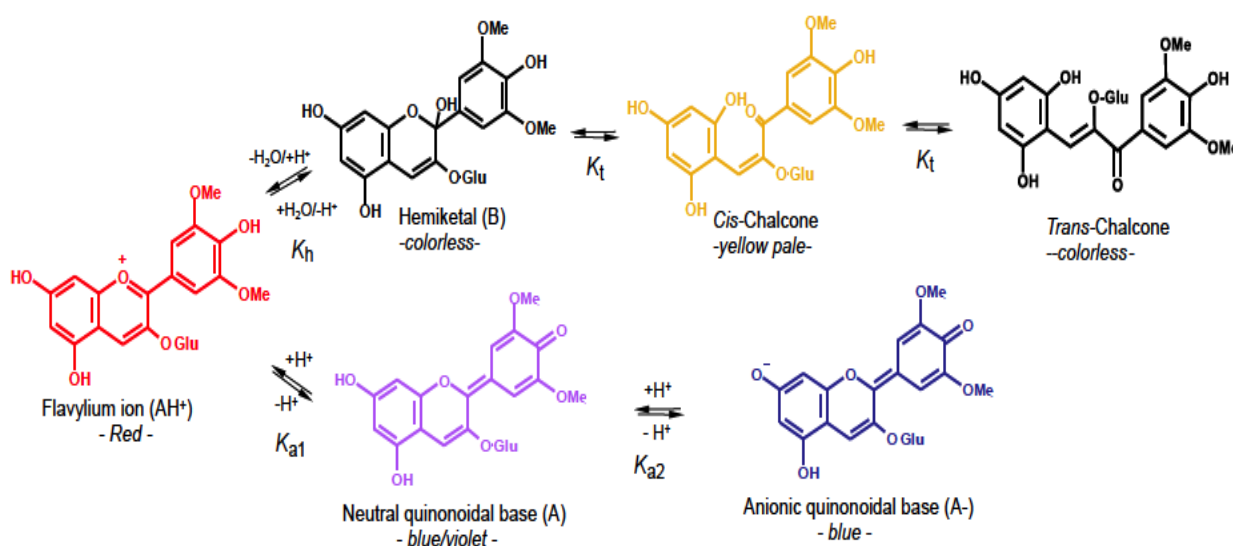


Figura 5: Equilíbrio das antocianinas em função de diferentes valores de pH. (Fonte: Freitas, 2019)

As antocianinas pertencem à classe dos flavonoides e são pigmentos responsáveis por uma variedade de cores atrativas de frutas, flores e folhas que variam do vermelho ao azul. Porém, o uso de extratos que contenham antocianinas como corantes naturais é limitado em decorrência da grande instabilidade desses compostos a vários fatores dentre os quais destacam-se a luz, pH e a temperatura (Lima et al., 2005).

O pH do meio tem efeito sobre a forma química, a cor e a estabilidade das antocianinas. A Fig.6 mostra as diferentes estruturas assumidas pelas antocianinas em função do pH. A estrutura básica da antocianina predomina a pH ácido, na forma do catião cianina. À medida que o pH aumenta, o catião perde um próton quando o pH se encontra acima de 6,0 ficando assim numa base quinoidal. Por fim em valores de pH acima de 9,0 perde outro próton formando um

ânio cianina ou pode ser denominado por uma base quinoidal ionizada de cor azul escuro (Akwie, 2000).

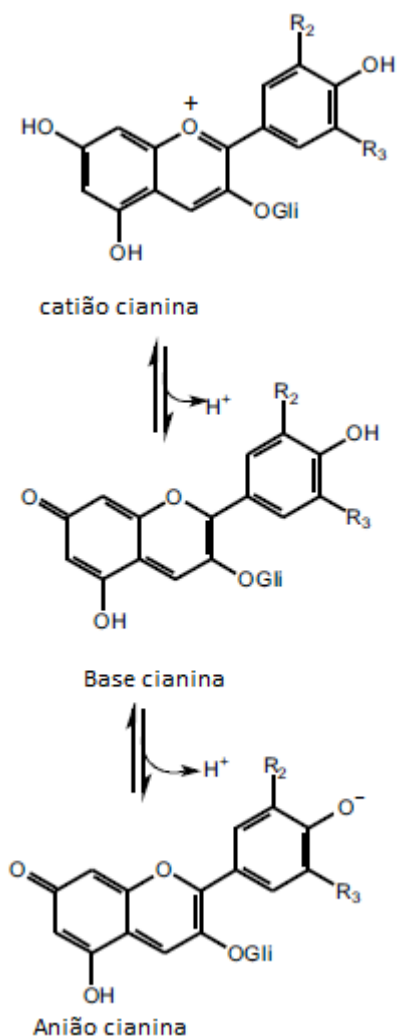


Figura 6 Diferentes estruturas assumidas pelas antocianinas em função do pH (Fonte: Bernardino, 2000)

2.7. Mordentes

Os mordentes são compostos que favorecem a reação química e melhoram a afinidade entre o corante e a fibra, aumentando a solidez e em alguns casos, mudam a tonalidade das cores deixando-as mais escuras.

Como as fibras celulósicas possuem baixa afinidade para os corantes naturais, devido à ausência de grupos reativos, por isso existe a necessidade de usar um processo de mordentagem para que ocorra ligação, esses mordentes permitem a ligação com o corante e melhoram o

comportamento de solidez da cor do corante natural (Samanta & Agarwal, 2009). Os corantes naturais, com muito poucas exceções, são não-substantivos e por isso necessitam de ser aplicados em conjunto com mordentes.

Diferentes mordentes utilizados com o mesmo corante podem originar diferentes reações, obtendo-se desta forma substratos mais escuros, claros ou até alterar drasticamente a cor final da fibra tingida (Shahid & Mohammad, 2013).

Existem três tipos de mordentes, os sais metálicos, os taninos e óleos. Os mordentes metálicos são os mais utilizados, como o caso do alumínio, sulfato de cobre, sulfato ferroso, dicromato de potássio, cloreto estânico, cloreto estânico e sulfato de zinco, no entanto quando utilizados em excesso podem ser tóxicos para as pessoas (Bechtold & Mussak, 2009).

No caso dos taninos, são compostos polifenólicos solúveis em água com fórmula molar $C_{76}H_{52}O_{46}$, são normalmente encontrados em vegetais e são utilizados no tingimento de fibras vegetais, como algodão, linho e seda tornando o processo de tingimento ecologicamente viável (Clark, 2011). Os mordentes taninos, também são conhecidos como ácidos tânico. Estes compostos existem na forma de pós com coloração avermelhadas que quando dissolvidos em água não são considerados tóxicos. Estes compostos são utilizados essencialmente para produzir cores como amarelos, castanhos, cinzas e pretos.

Os mordentes à base de óleos são os menos utilizados, sendo direcionados para o tingimento com o extrato de granza, para obter a cor vermelha que é característica deste corante.

Em suma, a utilização de diferentes mordentes pode originar cores distintas utilizando o mesmo corante no banho de tingimento, uma vez que os complexos mordente-corante formados são distintos. A concentração de mordente é outro fator que pode influenciar na cor obtida e na solidez do produto final.

2.7.1. Técnica de mordentagem

A mordentagem pode ser executada em três etapas distintas no tingimento com corantes naturais. Pode ser efetuada uma pré-mordentagem, antes da coloração do substrato, e a principal vantagem deste processo é permitir a reutilização do banho. Outra das etapas refere-se a incorporar o mordente juntamente no banho de tingimento. Neste caso, o corante natural e o mordente entram no mesmo banho, sendo que esta possibilidade deve ser analisada devido à possibilidade de ocorrer uma reação química entre o corante natural e o mordente, uma vez que estes podem ser incompatíveis quimicamente e originar colorações não uniformes.

Por último, existe ainda a possibilidade de incrementar uma etapa diferente das anteriormente mencionadas, sendo esta a pós-mordentagem que está relacionado com a utilização do mordente após o tingimento, sendo este utilizado exclusivamente para melhorar a solidez obtida no produto final ou então para obter cores mais escuras (Saxena & Raja, 2014).

Geralmente pequenas variações na intensidade de cor são encontradas quando os três processos de mordentagem são comparados. Na maioria dos casos, a pré-mordentagem conduz a tonalidades mais escuras em comparação com a mordentagem simultânea (Bechtold & Mussak, 2009).

2.7.2. Alúmen de Potássio

O alúmen de potássio, conhecido popularmente como pedra *hume*, é um sal metálico e a sua fórmula química é $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Este mordente é o mais usado em tingimentos com corantes naturais porque é facilmente encontrado, possui um baixo custo, o que faz com que seja utilizado em grande parte das indústrias têxteis (Samanta & Konar, 2011). O alúmen de potássio é um sulfato que possui alumínio e potássio com diversas propriedades e aplicações.

Alúmen e sulfato ferroso são considerados, entre os mordentes metálicos, os mais seguros ambientalmente (Shahid & Mohammad, 2013).

O alúmen de potássio quando em solução com o substrato, combina-se quimicamente com certos grupos funcionais presentes nos corantes naturais e estabelecem ligações covalentes ou ligações de hidrogénio e outras forças de interação, como por exemplo forças de van der Waals (Samanta & Konar, 2011).

2.7.3. Tanino-Sumagre

O tanino é o mordente orgânico mais popular. Estes compostos são caracterizados pela grande classe de substâncias orgânicas que muitas vezes diferem muito em sua composição química (Prabhu & Bhute, 2012).

Na natureza os taninos encontram-se em muitas plantas superiores, como é o caso do castanheiro, folhas do sumagre, entre outros.

Os taninos são utilizados como mordentes no tingimento de tecidos e utilizados na indústria alimentar como antioxidantes. Os taninos podem ser divididos em duas classes, taninos hidrolisáveis e taninos condensados. A noz de galha e o sumagre são as plantas mais conhecidas

como fontes de taninos hidrolisáveis e as suas estruturas envolvem várias moléculas de ácidos fenólicos, tais como, ácidos gálico ou elágico, delimitadas por meio de ligações éster a uma molécula de glicose central (Prabhu & Bhute, 2012).

Dos mordentes de origem orgânica, o mais conhecido é o ácido tânico. Este é formado por uma mistura de compostos da família dos taninos hidrolisáveis. A Figura 7 e a Figura 8 apresentam a estrutura química do ácido gálico e do ácido elágico.

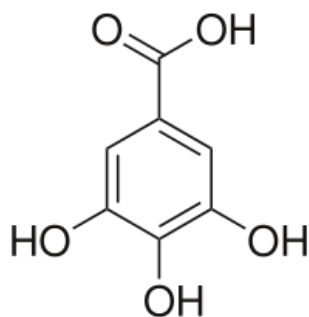


Figura 7: Ácido gálico. (Fonte: Jacques & Zambiasi, 2011)

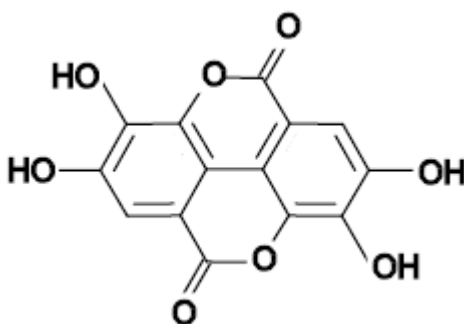


Figura 8: Ácido elágico. (Fonte: Jacques & Zambiasi, 2011)

O ácido gálico é um ácido orgânico, também conhecido como ácido 3,4,5-triidroxibenzóico, encontrado no sumagre, e é o tanino estudado neste projeto. A fórmula química deste composto é $C_6H_2(OH)_3COOH$.

O ácido gálico pode ser encontrado na forma livre e também como parte dos taninos. Algumas das vantagens de substratos têxteis tingidos com taninos referem-se à boa estabilidade à lavagem e à luz.

No caso do tanino utilizado, sumagre, é o nome atribuído a várias espécies do género *Rhus* pertencentes à família das Anacardiáceas. Trata-se de uma planta nativa do Médio Oriente mas disseminada por toda a região mediterrânea e vulgarmente conhecida como sumagre dos curtidores (Ribeiro, 2010).

2.8. Cationização

De forma a melhorar as propriedades das fibras de algodão, recorre-se a modificações químicas na superfície do substrato. Esta modificação química do algodão químico visa aumentar a afinidade fibra-corante para que se obtenha um rendimento tintorial pretendido no tingimento.

O pré-tratamento normalmente utilizado é a cationização, que consiste em tratar o algodão com um composto químico catiónico de baixo peso molecular ou com polímeros catiónicos (resinas). Este processo visa reduzir a repulsão eletrostática dos iões negativos, conseguindo assim absorver os corantes aniónicos. A mesma situação ocorre na maioria dos corantes naturais que são de natureza aniónica (Gomes Marcia, 2018).

Uma das principais vantagens nesta modificação química está relacionada com a baixa toxicidade quando comparada com a utilização de um mordente metálico.

A cationização é utilizada para alterar a carga da superfície das fibras têxteis introduzindo cargas catiónicas através da introdução de grupos catiónicos, promovendo um aumento da afinidade do substrato com as soluções de corantes, uma vez que estas têm cargas aniónicas. É relatado na literatura científica que o uso da técnica de cationização aplicada sobre os substratos celulósicos antes do tingimento destas fibras, promove o aumento da fixação do corante, resultando na obtenção de cores mais fortes, num número reduzido de ciclos de lavagem após o tingimento e numa diminuição do impacto deste processo nos efluentes (Rym et al., 2016).

2.8.1. Sais de amónio quaternário

Os sais de amónio quaternário são compostos orgânicos que na sua fórmula química apresentam um catião derivado do amónio como pode ser observado na Figura 9.

Diferentemente do grupo amónio, amónio primário, amónio secundário e amónio terciário, o grupo amónio quaternário é permanentemente carregado positivamente (Prado & Matulewicz, 2014; Garcia 2014)

Existem três tipos de compostos quaternários capazes de formar ligações covalentes de acordo com a sua afinidade e reatividade, conferindo carácter catiónico à fibra celulósica e aumentando a afinidade dos corantes aniónicos, corantes reativos e corantes ácidos.

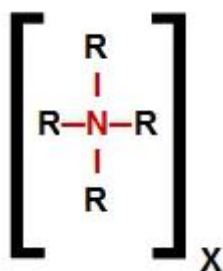


Figura 9: Fórmula estrutural de um sal de amónio quaternário.

Os sais de amónio quaternário podem ser encontrados em desinfetantes, tensoativos, amaciadores de roupa, e como agentes anti - estáticos (por exemplo, em *shampoos*).

No que concerne à cationização da fibra de algodão, o sal de amónio quaternário tem a capacidade de modificar as macromoléculas celulósicas carregando-as positivamente. A utilização deste composto permite efetuar o tingimento sem sal e aumentar a capacidade de tingimento do substrato com corantes aniónicos. Outro fator importante, diz respeito ao facto de que, os efluentes gerados por este processo são menos poluentes.

2.9. Cor

A cor sempre fascinou a civilização humana, desde os tempos pré-históricos em que o homem pintava os animais com diversas cores nas suas cavernas. A formação da cor depende do comprimento de onda da luz que o objeto transmite.

Cada corante possui na sua composição grupos cromóforos e auxocromos, sendo que os primeiros são grupos insaturados e responsáveis pela absorção da radiação eletromagnética na zona do visível e do UV, provocando a movimentação de eletrões para um nível energético superior. Os grupos químicos auxocromos tem a capacidade de absorver energia ou luz visível, além de complementar o cromóforo (Gupta, 2009). Os auxocromos são responsáveis pela fixação da cor à fibra.

Relativamente à cor que o corante confere ao substrato está relacionada com a região do espectro de UV-VIS absorvida pelo cromóforo. O olho é sensível a uma larga faixa de comprimentos de onda que vão aproximadamente de 400-700 nanómetros. A Figura 10 apresenta o espectro eletromagnético.

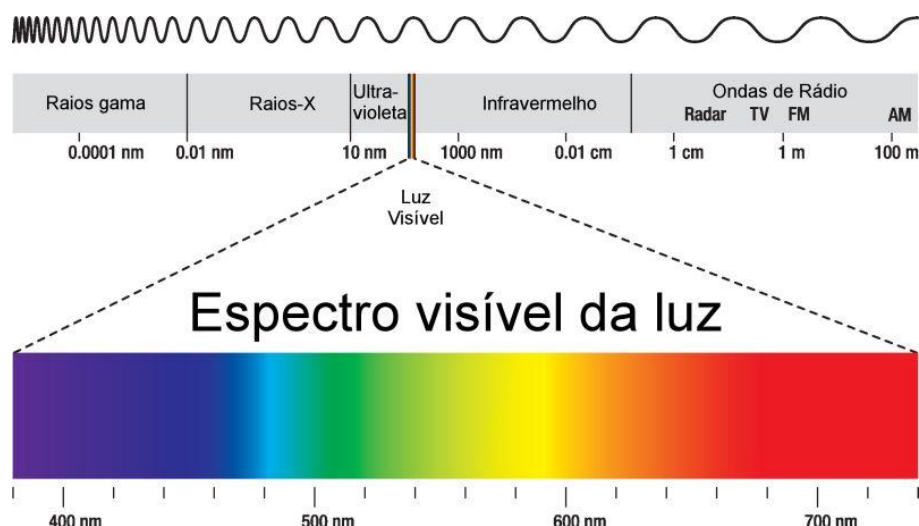


Figura 10: Espectro eletromagnético. (Fonte: Ilustração: Peter Hermes Furian / Shutterstock.com)

2.9.1. Medição de cor

O mundo é percebido pelo ser humano mediante os seus sentidos, dos quais a visão é o mais marcante. O impacto visual não envolve apenas a forma dos objetos, mas também a cor. A cor é o resultado de uma impressão sensorial de determinadas radiações que são detetadas por um observador. Para que o fenómeno da cor se realize são necessários três agentes importantes: uma fonte luminosa, um objeto que a fonte luminosa ilumina e um observador.

Para definir determinada cor, num objeto, é necessário saber as suas coordenadas cromáticas, que se podem calcular através do sistema CIE $L^*a^*b^*$, sistema mais uniforme e preciso de medição da cor, pois este permite-nos saber a luminosidade (coordenada L), a diferença cromática vermelho/verde (coordenada a), a diferença cromática entre azul/amarelo (coordenada b), a tonalidade (coordenada H) e a saturação (coordenada C). A diferença de cor entre amostras permite definir níveis de conformidade, quando se pretendem reproduzir cores.

2.9.2. Fotodegradação da cor

A solidez da cor em artigos têxteis pode ser definida como a capacidade que estes possuem de manter a cor independente do meio onde é submetido. Para que o mesmo não perca intensidade de cor ou mudança de tonalidade existem inúmeras variáveis que devem ser levadas em consideração, tais como: tipo de fibras, tipo de corantes, presença de auxiliares têxteis (principalmente fixadores), entre outros.

Existem várias propriedades de solidez dos materiais tingidos, sendo que a solidez à luz é provavelmente a mais investigada. A fotodegradação dos corantes deve-se à absorção de luz por parte dos grupos cromóforos. Os cromóforos quando absorvem luz passam a um estado mais excitado podendo originar três reações, ou seja, reagindo com o oxigênio molecular e formar oxigênio singleto, ou ser desativados por processos fotofísicos e voltar ao seu estado eletrônico fundamental, e por último libertar energia por fluorescência ou fosforescência.

De um modo geral, as moléculas de corante antes de reagir quimicamente, podem estar em níveis de energia baixos ou seja no seu estado fundamental, ou então, estar num estado de energia superior caracterizado por estado de excitação da molécula de corante.

É importante salientar que o mecanismo de foto-degradação pode ser oxidativo ou então pelo processo redutivo, quando ocorre a ausência de oxigênio. Um dos fatores que influencia estes mecanismos deve-se ao tipo de substrato, sendo que no algodão ocorre maioritariamente o processo oxidativo e na lã o redutivo.

Para melhorar os resultados de solidez à luz podem ser utilizados antioxidantes (ácido gálico, ácido cafeico, ácido ascórbico, aminas, etc.).Esses agentes atuam capturando os radicais ou decompondo os peróxidos.

A função destes compostos consiste em absorver o oxigênio singleto livre formado pela reação ocorrida em contacto com corantes eliminados. Mesmo o uso de absorventes de UV e antioxidantes pode melhorar a resistência à luz apenas até 0,5 – 1 grau (Gomes, 2001).

2.9.3. Solidez à Lavagem e Lavagens sucessivas

Um dos principais requisitos de qualidade ao tingir têxteis com corantes naturais é a solidez à lavagem. Este termo é usado na indústria têxtil para se referir à sensibilidade ou durabilidade do tingimento realizado em materiais têxteis quando expostos a agentes que fazem com que haja uma perda de cor. A avaliação da mudança e transferência de cor em lavagens domésticas e comerciais é baseada na norma NP ISO 105 C06 – Solidez da cor à lavagem doméstica e industrial. De acordo com o padrão, a mudança de cor e os manchamentos são medidos por comparação visual com a escala de cinzentos.

É muito difícil usar a escala de cinzentos para avaliar visualmente o contraste ou diferença de cor entre o tecido tingido e a amostra padrão uma vez que se trata de um método muito subjetivo. No entanto, utilizando o espectrofotômetro de refletância, consegue-se efetuar

uma avaliação com uma maior precisão eliminando os erros inerentes à visão humana (Broadbent, 2001).

2.9.4. Fixação da cor

O corante deve resistir aos tratamentos que são feitos posteriormente após o processo de tingimento não sofrendo grandes alterações na tonalidade, isto é, garantir uma boa solidez da cor. Com o objetivo de melhorar a solidez da cor à lavagem é possível adicionar um agente fixador. Este agente, é um composto catiónico usado normalmente como um agente fixador para corantes reativos e diretos em métodos em contínuo ou por esgotamento.

Entre os produtos auxiliares usados para melhorar a fixação dos corantes às fibras têxteis, utilizam-se substâncias fixadoras que criam pontes entre a molécula de corante e a fibra, evitam a migração do corante do interior da fibra para o meio externo. Desta forma, melhoram-se os níveis de solidez do material tingido a processos a molhado, de que são exemplo as lavagens.

3. Materiais e métodos

O presente capítulo descreve os materiais usados e a metodologia adotada no desenvolvimento e otimização dos processos de tingimento num substrato caracterizado por ser uma malha Jersey 100% CO. O corante utilizado no tingimento é natural, uma vez que é obtido das folhas da amoreira. Neste capítulo pretende-se ainda descrever os métodos utilizados para avaliação do rendimento tintorial e caracterização destes substratos têxteis.

3.1. Substrato Têxtil

O substrato utilizado neste projeto foi uma malha 100% algodão (Jersey, 135 g/m², título do fio 20/1 Ne e comprimento da laçada de 0,3 cm) com um tratamento de meia-branqueação, seguido de neutralização. Este substrato têxtil foi fornecido pela empresa Riler S.A.

3.2. Corante e reagentes químicos

Ao longo do desenvolvimento do plano de trabalho foram utilizados diversos produtos auxiliares e um corante natural. Os produtos alúmen de potássio, extrato de sumagre, sal de amónio quaternário, corante natural obtido das folhas da amoreira, o detergente não iónico, dispersante, fixador catiónico e a resina acrílica foram fornecidos pela empresa Aquitex S.A. Os reagentes químicos tais como, o carbonato de sódio e ácido acético foram fornecidos pela empresa Riler S.A.

3.3. Equipamentos

No desenvolvimento deste projeto foram necessários vários equipamentos para a produção e análise dos vários ensaios e resultados obtidos. Os ensaios realizados decorreram nas instalações da Riler S.A., Aquitex S.A. e Universidade do Minho onde foram disponibilizados os seguintes equipamentos:

Tabela 3 – Equipamentos utilizados

Equipamentos	Marca
Máquina de tingimento	AHIBA IR. ^{PRO}
<i>Crockmeter</i>	<i>Infinity Machine RS-8318B</i>
Medidor de pH	<i>Palhetas de pH, METTLER TOLEDO</i>
Espectrofotômetro de reflectância	<i>Datacolor® 500</i>
Equipamento para efetuar a solidez à lavagem	<i>Mathis LaBOMAT</i>
Equipamento para efetuar a solidez à luz	<i>QUV- Accelerated Weathering Tester</i>
Caixa de luz	<i>Verivide</i>

3.3.1. Máquinas de tingimento

A máquina utilizada para efetuar os processos de tingimento encontra-se evidenciada na Figura 11. Esta máquina possui um controlador programável de temperatura (gradiente de subida e descida) tempo e rotações para a promoção da agitação.



Figura 11: Máquina de Tingimento *AHIBA IR.PRO*

3.3.2. Espectrofotômetro de Reflexão e Caixa de luz

O equipamento utilizado para fazer a avaliação colorimétrica (medição das coordenadas da cor L^* a^* b^* e K/S) foi o espectrofotômetro da marca comercial Datacolor® 500. Este equipamento permite obter espectros numa gama espectral de 400nm a 700nm, precisão de $\pm 0,03$ nm e repetibilidade de $\pm 0,05$ nm.

As amostras obtidas antes de serem analisadas no espectrofotômetro foram colocadas numa caixa de luz *Verivide* e, sob o iluminante D65 para verificar se apresentavam alguma inconformidade. Na figura 12 e 13 é possível absorver os dois instrumentos que foram utilizados nesta análise.

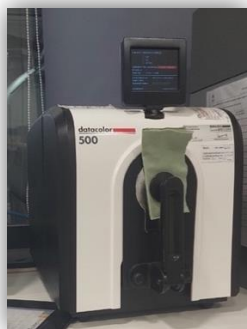


Figura 12: *Datacolor® 500*



Figura 13: Caixa de Luz *Verivide*

Os ensaios de solidez à lavagem foram executados na máquina *Mathis Lobomat* de acordo com a norma ISO 105 C06.

O *Crockmeter* foi utilizado para realizar os testes de solidez à fricção usando a norma ISO 105 – X12:1993. Após os ensaios de solidez à lavagem, as alterações das cores dos provetes e os manchamentos dos testemunhos foram avaliados no *verivide* com recurso à escala de cinzentos assinalada anteriormente. Posteriormente as alterações das cores dos provetes e os manchamentos dos testemunhos foram também analisadas no espectrofotómetro de refletância e os resultados foram comparados. As Figuras 14 apresenta a máquina *Mathis Lobomat* e a Figura 15 o *Crockmeter*.



Figura 14: *Mathis Lobomat*



Figura 15: *Crockmeter*

3.3.3. Máquina para avaliação da solidez à luz

O equipamento *QUV Accelerated Weathering Tester* foi utilizado para estudar a degradação da cor das amostras tingidas ao longo do tempo. Foram utilizadas lâmpadas fluorescentes aptas a simular o efeito da luz solar, principalmente a lâmpada UVA- 340nm, que simula comprimentos de onda que variam entre 295 e 365nm. A Figura 16 demonstra o equipamento QUV e a Figura 17 a placa onde o provete é inserido para ser submetido ao ensaio.



Figura 16: Equipamento QUV

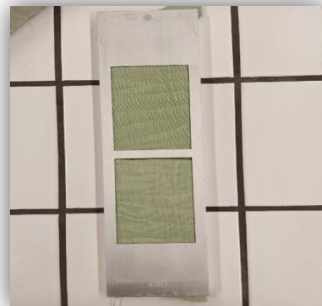


Figura 17: Provete exposto ao ensaio

3.3.4. Medidor de pH

O medidor de pH permite medir o grau de acidez ou a alcalinidade de uma solução, através do pH cuja escala varia de 0 a 14. Neste trabalho foi utilizado um medidor de pH eletrônico da marca *Mettler Toledo*. A Figura 18 apresenta o Medidor de pH.



Figura 18: Medidor de pH

3.4. Métodos experimentais

O presente subcapítulo diz respeito à otimização dos processos de tingimentos, analisando a influência do pré-tratamento de cationização, pH, concentrações do corante e temperatura. Posteriormente realizou-se a comparação do melhor resultado do rendimento tintorial obtido com dois processos de pré-mordentagem. Outro dos objetivos deste trabalho, prende-se com o estudo da solidez das amostras têxteis tingidas, à luz, à fricção, à lavagem doméstica e industrial e às múltiplas lavagens.

3.4.1. Otimização dos processos de tingimento

Todos os tingimentos realizados visando a otimização foram desenvolvidos numa máquina de tingimento Datacolor AHIBA IR.^{PRO} com a duração de 1 hora e com uma razão de banho de 1:100.

Após os tingimentos, foram efetuadas duas lavagens a frio durante 10 minutos, à temperatura de 30°C. De seguida as amostras foram secas à temperatura ambiente e procedeu-se à análise visual dos substratos tingidos e posteriormente avaliou-se rendimento tintorial.

Por fim, com o objetivo de melhorar a solidez à luz, solidez à lavagem e solidez às lavagens múltiplas, estudou-se a incorporação de produtos de acabamento, tais como, resinas acrílicas e fixadores catiónicos que permitissem melhorar os resultados obtidos.

É de salientar que todos os tingimentos foram efetuados por esgotamento. A Figura 19 ilustra o processo de tingimento efetuado a temperatura de 30°C, a título exemplificativo.

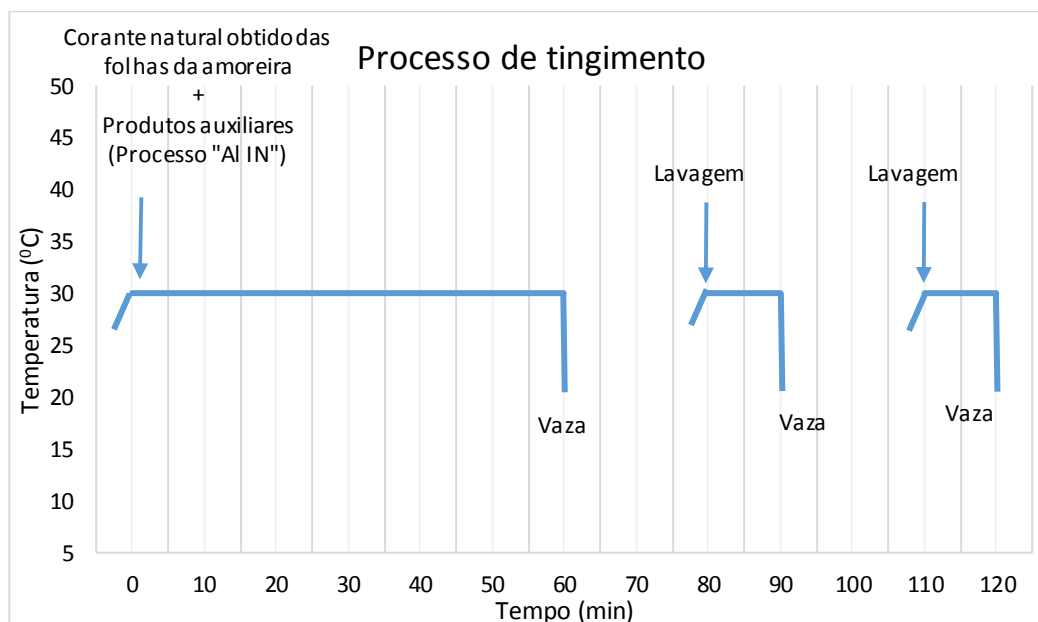


Figura 19 Gráfico relativo ao processo de tingimento.

○ **Influência da cationização e mordentagem nas fibras têxteis como pré-tratamento**

Os substratos têxteis foram preparados através de um processo de cationização e um processo de mordentagem. A cationização foi efetuada com um sal de amónio quaternário com o intuito de introduzir cargas positivas no algodão, reduzir a repulsão eletroestática entre os iões com cargas negativas dos grupos hidroxilos da celulose e dos corantes e promovendo deste modo ligações iónicas entre os corantes aniónicos e os substratos celulósicos modificados. No caso dos mordentes, os utilizados foram o alúmen de potássio e o tanino sumagre, com o objetivo de promover a ligação entre as fibras e o corante. Ambos os pré-tratamentos foram realizados com concentração de 5%, com base nos estudos de Vankar et al. (2009).

As Figuras 21 e 22 elucidam os gráficos relativos aos processos de mordentagem com alúmen de potássio e com sumagre, enquanto a Figura 20 representa o processo de cationização.

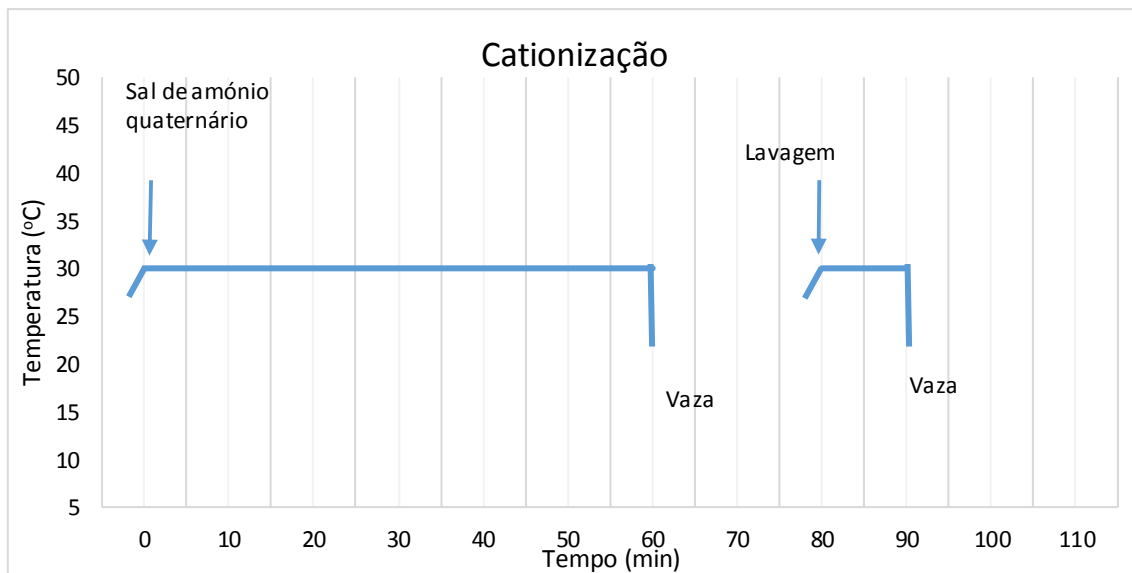


Figura 20 Gráfico relativo ao processo de cationização.

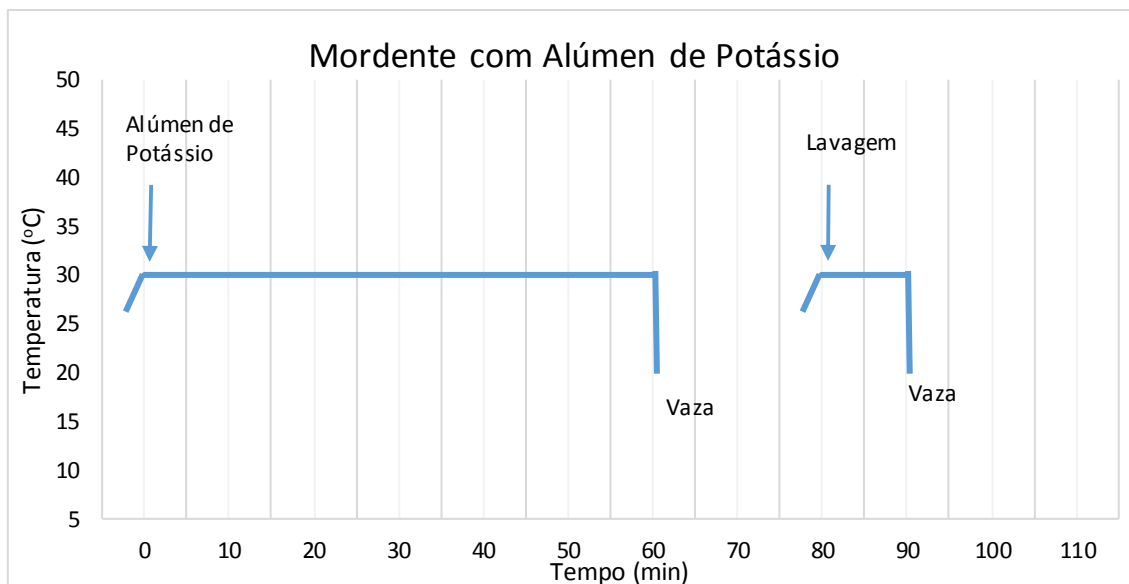


Figura 21 Gráfico relativo ao processo de mordentagem com alúmen de potássio.

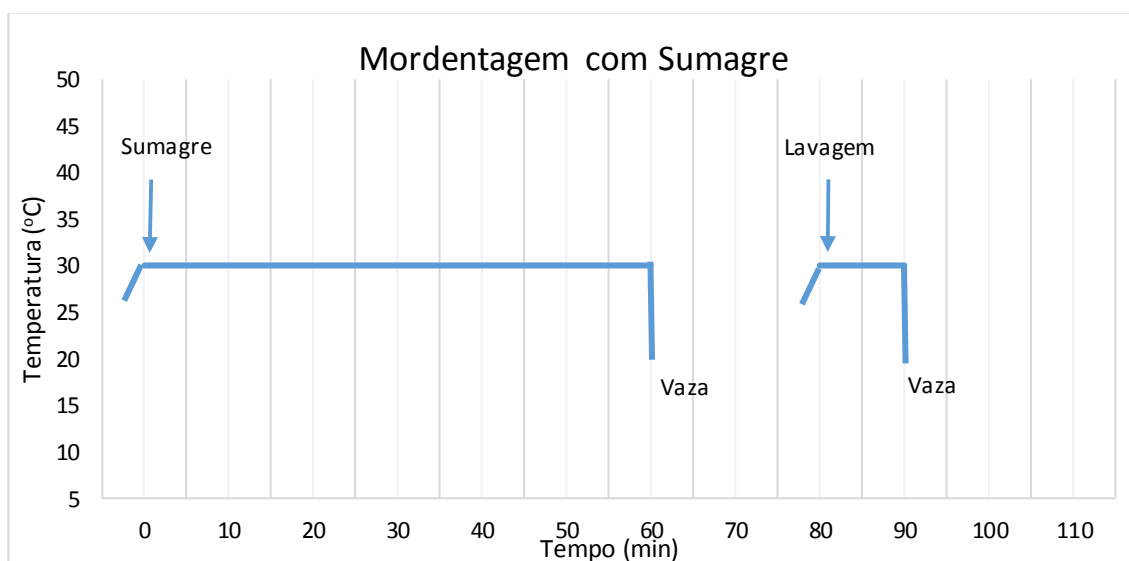


Figura 22 Gráfico relativo ao processo de mordentagem com sumagre.

○ **Influência do pré-tratamento do algodão no rendimento tintorial**

Para avaliar o rendimento tintorial relacionado com o pré-tratamento no substrato de algodão, foram preparadas três soluções, uma com o sal de quaternário amônio, outra utilizando alúmen de potássio e por fim uma solução com sumagre. Estas amostras foram de seguida tingidas com o extrato natural obtido das folhas da amoreira e avaliadas de acordo com o rendimento tintorial. É importante salientar que após efetuar o pré-tratamento das amostras para posteriormente serem tingidas, as que foram tratadas com extrato de sumagre apresentavam

manchas avermelhadas. Quanto aos outros pré-tratamentos não se verificaram alterações na tonalidade das amostras.

- **Influência do pH de tingimento no rendimento tintorial**

O pH do banho de tingimento tem uma grande influência na transferência do corante para o interior das fibras e conseqüentemente formação de ligações entre a fibra e o corante. Os ensaios foram realizados com diferentes valores pHs, sendo eles ácido, básico e alcalino nas soluções de tingimento com o intuito de avaliar a influência no rendimento tintorial.

É importante salientar que a alteração de pH no banho de tingimento originou amostras com diferentes tonalidades e intensidades de cor. Posto isto, procedeu-se à determinação das coordenadas colorimétricas CIELab.

Nestes tingimentos, foi possível observar variações no rendimento tintorial das amostras tingidas, em função do pH da solução de tingimento comparando a mesma concentração de corante. As condições de tingimento, assim como o processo de lavagem, foram realizadas nas condições descritas anteriormente.

- **Influência da concentração do corante no rendimento tintorial**

A concentração de corante no banho de tingimento é um fator fundamental quando se trata de corantes naturais devido à baixa afinidade que estes têm com a fibra. Assim, desenvolveram-se dois tingimentos utilizando a concentração de 1% e 3% do corante natural no banho de tingimento com o objetivo de conseguir avaliar fiavelmente os rendimentos colorísticos e a uniformização da cor obtida nas amostras.

- **Influência da temperatura no tingimento das fibras têxteis**

A temperatura de tingimento pode influenciar no rendimento tintorial das amostras de tingimento. Posto isto procedeu-se ao tingimento de amostras de algodão com o corante obtidos das folhas de amoreira, à temperatura de 30°C, 50°C, 70°C e 100°C. Estes tingimentos foram desenvolvidos a pH alcalino, uma vez que este foi o que apresentou melhores resultados no que concerne ao rendimento tintorial obtido das amostras tingidas.

3.4.2. Avaliação do rendimento tintorial

Tendo como objetivo avaliar o rendimento tintorial das amostras tingidas em todos os ensaios, procedeu-se à avaliação dos espectros de refletância. As amostras foram avaliadas de acordo com intensidade colorística (K/S), através de um espectrofotómetro de reflexão Datacolor® 500 usando a equação de Kubelka-Munk (Eq. 1).

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

Onde: K = Coeficiente de absorção; S = Coeficiente de dispersão; R = Refletância difusa

A intensidade de cor das amostras (I) foi determinada utilizando-se a equação 2 (Štěpánková et al., 2011).

$$I = \sum_{\lambda=400\text{nm}}^{\lambda=700\text{nm}} \frac{K}{S}(\lambda) \times \Delta\lambda \quad \Delta\lambda = 10$$

Em que λ = comprimento de onda de absorção.

Este ensaio foi efetuado analisando os K/S em todos os comprimentos de onda e recorrendo no final ao somatório dos valores obtidos.

3.4.3 Avaliação da solidez dos tintos das amostras têxteis

De forma a avaliar os processos efetuados, procedeu-se à avaliação da eficácia do tingimento, utilizando o Datacolor® 500 para obter os valores do rendimento tintorial da amostra (K/S), a solidez dos tintos à lavagem doméstica e industrial, solidez dos tintos à fricção a seco e a húmido, solidez dos tintos à luz, solidez dos tintos às lavagens múltiplas, de acordo com as respetivas normas internacionais que serão referidas nos pontos seguintes.

3.4.3.1. Solidez à Luz

Para simular o efeito deste tipo de teste à luz deveria ter-se seguido a norma NP3733, com a utilização da lâmpada de xenon, no Xenotest.

Considerando o facto deste equipamento não se encontrar disponível para realizar os testes de solidez, utilizou-se o equipamento QUV, seguindo a norma AATCC *Test Method*

186:2006. As experiências foram realizadas para estudar a degradação da cor. A irradiação aplicada foi de 0,76 W/m² a um comprimento de onda de 340 nm. Foram realizadas medições das coordenadas colorimétricas nas amostras em estudo depois de 4h de irradiação. Por fim, foram analisadas as amostras após a realização do teste e avaliada com recurso a uma escala de cinzentos.

3.4.3.2. Solidez à fricção

Para efetuar a solidez dos tintos à fricção a seco e a húmido das amostras tingidas, utilizou-se a norma NP EN ISO 105-X12. Para realizar estes ensaios utilizou-se um *crockmeter* manual disponível nas instalações da Riler SA.

Pretende-se com estes ensaios avaliar a transferência de cor das amostras após tingimento. Assim colocando na cavilha do *crockmeter* testemunhos de algodão *rubbinge* por meio de um movimento de vaivém retilíneo de 10 vezes para um lado e 10 vezes para o outro, friccionaram os provetes tingidos que se encontravam colocadas no suporte do aparelho. Posteriormente os manchamentos dos testemunhos de algodão foram avaliados com auxílio de uma escala de cinzentos numa cabine de luz *verivide*, sob o iluminante D65. É de referir, que estes ensaios foram realizados apenas no sentido da trama devido à reduzida dimensão das amostras.

3.4.3.3. Avaliação da Solidez dos tintos à lavagem doméstica e industrial / Múltiplas lavagens

Os ensaios de solidez à lavagem doméstica e industrial foram realizados numa máquina modelo LABOMAT da Mathis, de acordo com a norma NP EN ISO 105 C06. O ensaio escolhido foi o A1S, que corresponde a inserir o provete composto (com o testemunho) numa solução de detergente de ECE não iónico (4g/L), com um volume de 150 mL, a uma temperatura de 40°C, durante 30 minutos e com 10 esferas metálicas como indica a norma. O detergente utilizado no ensaio não continha perborato de sódio uma vez que os corantes naturais são sensíveis a este oxidante.

De seguida, retiraram-se as amostras e foram enxaguadas em água e secas à temperatura ambiente. As alterações da cor dos provetes também foram avaliados, atribuindo índices de solidez com recurso a uma escala de cinzentos, na cabine de luz (*verivide*), sob o iluminante D65, de

acordo com a norma ISO 105- A02 explicados no ponto 3.4.3.4. Os manchamentos dos testemunhos multifibras foram avaliados com recurso a uma escala de cinzentos, no *verivide*, sob o iluminante D65, de acordo com a norma ISO 105-A03 explicados no ponto 3.4.3.4.

Por último, seguindo a ISO 105-C06: 2010, foi utilizada a opção de múltiplos testes, ou seja, a perda de cor resultante da descoloração e/ ou ação abrasiva em um único (S) teste. Não obstante, foi necessário efetuar lavagens múltiplas (M) para conseguir perceber qual a cor que as amostras iriam apresentar. Deste modo, esta opção indica que devem ser efetuadas cinco lavagens domésticas ou comerciais a temperaturas não superiores a 70 ° C. Os testes M são mais agressivos do que os testes S em virtude de haver um aumento na ação mecânica.

3.4.3.4. Escala de cinzentos para avaliação da alteração de cor e avaliação de manchamento

A ISO 105-A02 descreve a escala de cinzentos para a determinação da alteração da cor dos têxteis nos ensaios de solidez dos tintos, aplicando uma escala de cinco graus que consiste em cinco pares de tiras de padrões de cor cinzenta neutra, em que cada um representa uma diferença na cor ou contraste que ilustram as variações perceptíveis de cor ocorridas durante os ensaios. Cada uma das tiras representa as diferenças visuais de cor, correspondentes aos índices de solidez 5, 4, 3, 2, 1 e podendo ser aumentada para uma escala de nove graus, apresentando índices intermédios, 5-4, 3-4, 2-3 e 1-2 mais especificamente.

O método de análise consiste em analisar as diferenças da amostra sob determinado tratamento com a amostra padrão, e após essa visualização atribui-se um grau correspondente da escala de cinzentos.

Relativamente à coloração da escala, a primeira tira apresenta a cor cinzenta neutra, sendo todas as outras de intensidade mais clara, de forma a conseguir uma fácil percepção dos contrastes crescentes das diferenças de cor visuais. Essa escala pode ser observada na Figura 23 e 24.

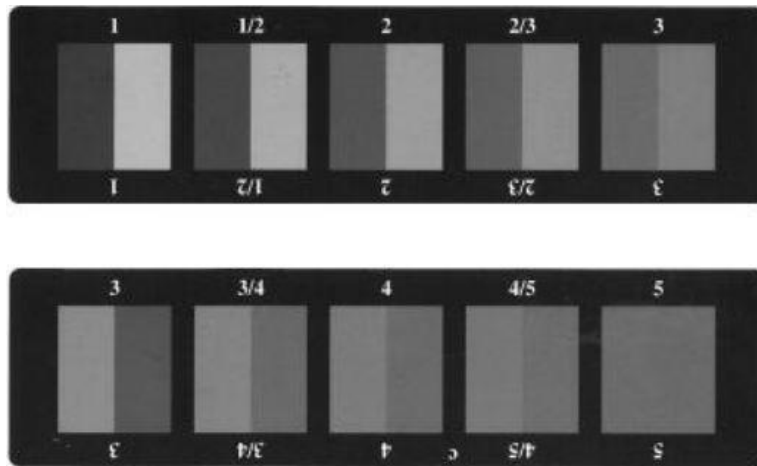


Figura 23: Escala de cinzentos para avaliação da alteração de cor segundo a norma ISO 105-A02.

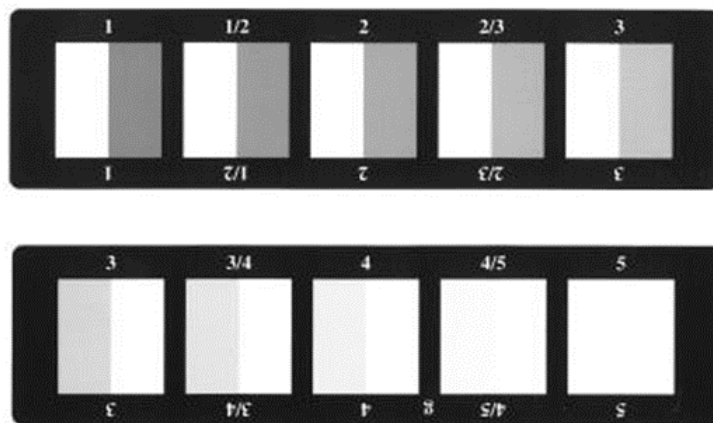


Figura 24: Escala de cinzentos para avaliação do manchamento segundo a norma ISO 105-A03

4. Apresentação, análise e discussão de resultados

Após a análise da problemática exposta nos capítulos anteriores, foi traçado um plano de ação visando perceber em que condições de pH o corante natural obtido das folhas da amoreira conferiria um melhor rendimento tintorial, utilizando um processo de pré-cationização ou pré-mordentagem no substrato de algodão. Desta forma, efetuaram-se tingimentos em meio ácido, meio neutro e meio alcalino, com concentrações diferentes de corante e temperaturas de tingimento. Além destes ensaios foram realizados testes com vários produtos como um fixador catiónico e resina isenta de formaldeído com o intuito de otimizar os índices de solidez.

4.1. Tingimento dos provetes pré-tratados por cationização a diferentes valores de pH

O presente ensaio foi realizado com 1% de concentração do corante natural obtido das folhas da amoreira, para que possa servir de base de conhecimento para futuros ensaios. Esta percentagem foi selecionada com o intuito de perceber o rendimento tintorial que a amostra inicial iria apresentar, uma vez que se trata de um tingimento com corantes naturais e também porque não foi encontrada informação após pesquisa bibliográfica, relativa a este corante específico que servisse de comparação em termos de tonalidade e intensidade obtida.

A opção de efetuar os testes em diferentes valores de pH tem por objetivo, perceber quais as diferenças que serão obtidas quer no rendimento colorístico, como na intensidade e tonalidade das amostras no final de tingimento. A Figura 25 apresenta as amostras 1,2 e 3 cationizadas e tingidas.



Figura 25: Amostras 1, 2 e 3 cationizadas e tingidas com 1% do corante natural obtido das folhas da amoreira a pH ácido, pH neutro e pH alcalino, respetivamente.

Os resultados obtidos na avaliação da influência do pH no tingimento do substrato de algodão com o corante natural obtido das folhas da amoreira mostraram que o rendimento tintorial é diferente em cada uma das amostras. Devido ao substrato ser cationizado com sal de amónio quaternário antes de ser tingido, este encontra-se carregado positivamente na superfície das fibras, criando uma ligação com as moléculas de corante que tem carácter aniónico. Pode-se constatar que, além do rendimento tintorial, a tonalidade das amostras também apresentam diferenças variando o pH utilizado no banho de tingimento.

Devido à baixa intensidade obtida nas amostras tingidas com 1% de corante natural obtido das folhas da amoreira, foi necessário voltar a efetuar novos ensaios com o objetivo de obter cores mais intensas, uma vez que, um dos objetivos deste estudo é efetuar ensaios de solidez às lavagens múltiplas. No entanto os baixos resultados de K/S obtidos (Tabela 4), estão de acordo com alguns estudos já efetuados (Vankar, 2000), pois o tingimento com corantes naturais apresentam baixas afinidades das moléculas de corante com a celulose.

Desta forma, é possível verificar na Figura 25 que, utilizando 1% do corante natural obtido das folhas da amoreira em todos os provetes, o pH ácido apresenta uma leve coloração, enquanto a pH neutro obteve-se um rendimento mais considerável e, por fim, no tingimento a pH alcalino o rendimento tintorial foi o que obteve melhor resultado.

Tabela 4 - Apresentação dos resultados do rendimento colorístico das amostras 1, 2 e 3

	Amostra 1 (pH ácido)	Amostra 2 (pH neutro)	Amostra 3 (pH alcalino)
K/S	5,20	19,80	26,13

Como pode ser observado através da Tabela 4, o rendimento colorístico das amostras teve diferenças substanciais, sendo que o pH ácido obteve um resultado muito baixo comparado com os tingimentos em pH neutro e pH alcalino. Este resultado pode estar relacionado com a presença de antocianinas no corante natural das folhas da amoreira. Desta forma, é possível concluir que, devido ao facto do algodão que se encontrar carregado positivamente, independentemente dos valores de pH tal como foi relatado anteriormente e as antocianinas possuem carácter catiónico a pH ácido (Akwie, 2000). Desta forma vai gerar uma maior repulsão entre as moléculas de corante e o substrato têxtil. No caso de o tingimento ser efetuado a pH neutro, obteve-se um resultado melhor comparado ao pH ácido, fator que pode estar relacionado à desprotonação das

antocianinas à medida que o pH do meio passa de ácido para neutro, formando uma base quinoidal (Akwie, 2000).

No caso do tingimento a pH alcalino foi o que obteve os melhores resultados de rendimento tintorial. Este resultado pode estar mais uma vez relacionado com as antocianinas devido ao facto destas apresentarem carácter aniónico quando o pH do meio é alcalino (Lima et al., 2005).

As amostras foram analisadas individualmente, obtendo os valores nas coordenadas CIELab presentes na Tabela 5.

Tabela 5 - Coordenadas CIELab das Amostras 1, 2 e 3

	Amostra 1 (pH ácido)	Amostra 2 (pH neutro)	Amostra 3 (pH alcalino)
L*	89,40	70,37	66,57
a*	-4,29	-10,15	-9,71
b*	6,04	12,61	14,36

É possível verificar que a amostra 1 obteve um valor bastante alto no parâmetro L*, podendo concluir-se que não apresenta uma coloração muito forte. Da análise destes resultados também é possível observar-se que, a amostra 3 obteve a coloração mais intensa, de seguida a amostra 2 e, por fim, a amostra 1, que apresenta uma coloração menos intensa. Estes resultados estão de acordo com a análise efetuada pela análise visual das amostras tingidas (Figura 25) assim como pelos valores obtidos de K/S (Tabela 4).

Relativamente à amostra 2, esta apresenta os valores mais negativos na coordenada a*, ou seja, possui uma tonalidade esverdeada, no entanto em nenhuma das amostras, os valores obtidos encontram-se positivos.

Por fim, pode constatar-se que a pH ácido o valor da coordenada b* é menor do que a pH alcalino e pH neutro, isso quer dizer que apresenta uma tonalidade mais amarela comparada com as amostras 2 e 3.

4.2. Aumento da concentração de corante das folhas de amoreira no banho de tingimento

Uma vez que as amostras apresentaram um baixo rendimento colorístico, foram desenvolvidos novos ensaios aumentando a concentração de corante natural para 3%, com o

intuito de obter rendimentos colorísticos que se considerem satisfatórios para a realização de testes futuros, como a solidez à lavagem e solidez à luz.

É de referir que as restantes condições de tingimento são as mesmas do que no ponto 4.1.

A Figura 26 ilustra as amostras cationizadas e tingidas com o aumento da concentração do corante em diferentes valores de pH.



Figura 26: Amostras 4, 5 e 6 cationizadas e tingidas com 3% do corante natural obtido das folhas da amoreira a pH ácido, pH neutro e pH alcalino, respetivamente

Visualmente, podemos afirmar que quanto maior a concentração aplicada no banho de tingimento do corante natural, maior é a intensidade de cor, o que indica que o substrato ainda não se encontrava saturado na concentração de 1%. O aumento quer da intensidade, quer da tonalidade, ocorreu em todas as amostras independente do pH de tingimento. Deste modo, é possível verificar que as amostras 4, 5 e 6 possuem visualmente cores diferentes das amostras 1, 2 e 3.

É possível concluir que as amostras apresentaram um comportamento igual ao demonstrado nos ensaios realizados com 1% de corante natural no que se refere ao rendimento colorístico, uma vez que a amostra tingida com pH ácido obteve o menor rendimento, de seguida a amostra tingida a pH neutro e por fim a amostra com uma coloração mais intensa foi obtida através do tingimento com pH alcalino.

Na Figura 26 pode observar-se que a amostra tingida a pH ácido não se encontra uniforme, apresentando partes mais esbranquiçadas, o que levou a haver um maior cuidado na avaliação do rendimento colorístico.

Na Tabela 6 apresentada a seguir, podemos observar o rendimento colorístico das amostras tingidas com diferentes valores de pH, com 3% de concentração do corante natural obtido das folhas da amoreira no banho de tingimento.

Tabela 6 - Apresentação dos resultados do rendimento colorístico das amostras 4, 5 e 6

	Amostra 4 (pH ácido)	Amostra 5 (pH neutro)	Amostra 6 (pH alcalino)
K/S	12,07	37,77	46,75

Analisando os resultados obtidos na Tabela 6, pode-se concluir que o aumento da concentração de corante no banho de tingimento (3%) leva a um aumento do rendimento colorístico obtido nos substratos tingidos.

Através dos resultados obtidos é possível analisar que a amostra 6 a pH alcalino, foi a que obteve um maior rendimento colorístico com um K/S de 46,75. A amostra a pH neutro obteve um rendimento colorístico menor, enquanto a amostra 4 obtida através de um tingimento com pH ácido obteve um valor de K/S de 12,07, no entanto, apresenta manchamentos. É possível constatar que o aumento da concentração de corante no banho de tingimento, fez com que houvesse um aumento nos valores de K/S da amostra 1 para a amostra 4 a rondar os 57%, no caso da amostra tingida a pH neutro o valor é aproximadamente 48% e por último da amostra 3 para a amostra 6 obteve-se 44%.

Como comparação, efetuaram-se medições das coordenadas CIELab, visando analisar os resultados obtidos no tingimento verificando, uma vez mais, que o aumento de concentração de corante no banho de tingimento, corresponde a um aumento do rendimento colorístico e à diminuição indicados pelos valores de L*. Os valores obtidos nos provetes com tingimento 3% do corante natural obtido das folhas da amoreira podem ser observados na Tabela 7.

Tabela 7 - Coordenadas CIELab das amostras 4, 5 e 6

	Amostra 4 (pH ácido)	Amostra 5 (pH neutro)	Amostra 6 (pH alcalino)
L*	69,46	60,93	55,43
a*	-10,22	-11,38	-11,27
b*	11,54	13,01	14,17

Os valores mais baixos obtidos na coordenada L^* (maior luminosidade), indicam o aumento da intensidade que as amostras apresentam após o aumento da concentração de corante no banho de tingimento.

Além da intensidade mais baixa, que pode ser observada pelo valor de L^* , o tingimento a pH ácido apresentou uma amostra irregular no que concerne à uniformidade.

Relativamente aos valores obtidos em a^* , pode observar-se que a pH ácido o valor continua a apresentar uma coloração mais vermelha em comparação com a amostra 5 e amostra 6, devido ao valor ser menos negativo. No que diz respeito ao pH neutro e alcalino destacam-se os valores na coordenada b^* , sendo que quanto maior o pH de tingimento maior a coloração amarela na amostra.

Se compararmos especificamente os valores obtidos na amostra 3 com a amostra 6, podemos verificar que esta última apresenta um valor de L^* mais baixo; na coordenada a^* um valor mais negativo, o que representa uma coloração mais verde; e na variável b^* um valor mais negativo, o que representa uma coloração mais azul.

Após analisar todos os ensaios realizados, pode concluir-se que a amostra 6 foi a que obteve melhores resultados no que diz respeito ao rendimento colorístico apresentado pela amostra após tingimento. Este resultado pode ser explicado pelo aumento da concentração para 3% do corante natural no banho de tingimento, ou seja, pelo maior número de moléculas de corante presente no banho de tingimento, sendo estas compostas por antocianinas onde o pH alcalino no banho de tingimento favorece a ligação ao substrato.

Por conseguinte, todos os testes seguintes foram realizados a pH alcalino com 3% de corante natural obtido das folhas de amoreira no banho de tingimento. Os resultados obtidos na amostra 6 encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8 - Resultados de solidez relativos à amostra 6

	Cationização
	Amostra 6
Solidez à lavagem (alteração de cor)	3-4
Solidez à luz	2
Solidez à fricção a seco	4-5
Solidez à fricção a húmido	4-5

Os valores obtidos na Tabela 8 indicam o grau de solidez dos parâmetros que serão estudados ao longo deste projeto. Na solidez à lavagem obteve-se um índice de 3 correspondente

à alteração de cor, o que indica que as moléculas de corante não criaram ligações sólidas com o substrato têxtil, fazendo com que na primeira lavagem ocorresse uma remoção de corante e, desta forma, o provete após ensaio apresenta uma alteração de cor significativa.

Relativamente ao ensaio de solidez à luz, o provete apresentou perda de cor e alteração da tonalidade como era expectável, uma vez que a maior parte dos corantes naturais apresenta solidez à luz que varia entre pobre e moderada (Cristea & Vilarem, 2006). A análise final deste ensaio foi efetuada visualmente comparando a amostra submetida ao ensaio à amostra inicial.

A solidez à fricção a seco e a húmido nos corantes naturais varia entre moderada e boa, podendo confirmar que com este corante encontra-se dentro destes parâmetros, tal como corroborado por Samanta & Agarwal (2009).

4.3. Influência do aumento da temperatura no rendimento tintorial

O rendimento colorístico no processo de tingimento está diretamente relacionado com a temperatura. Desta forma apresentam-se de seguida os resultados obtidos na avaliação da influência da temperatura no processo de tingimento das amostras de algodão com corantes obtidos das folhas das amoreiras.

Tabela 9 - Estudo do rendimento tintorial em função da temperatura de tingimento

Tingimento				
Temperatura	Amostra 6 30°C	Amostra 7 50°C	Amostra 8 70°C	Amostra 9 100°C
Rendimento Tintorial (K/S)	46,75	53,23	59,47	62,56
Aumento do rendimento colorístico com o aumento das temperaturas		12%	21%	25%

A tabela 9 demonstra que o aumento da temperatura traduz-se num maior rendimento colorístico das amostras obtidos. No entanto, o aumento da temperatura de tingimento de 70°C para 100°C representa em 4%, podendo assim concluir que a amostra pode estar perto do seu

estado de saturação. Para isso foi desenvolvido um gráfico (Figura 27), de forma a obter uma melhor percepção do aumento obtido nas quatro temperaturas de tingimento efetuadas.

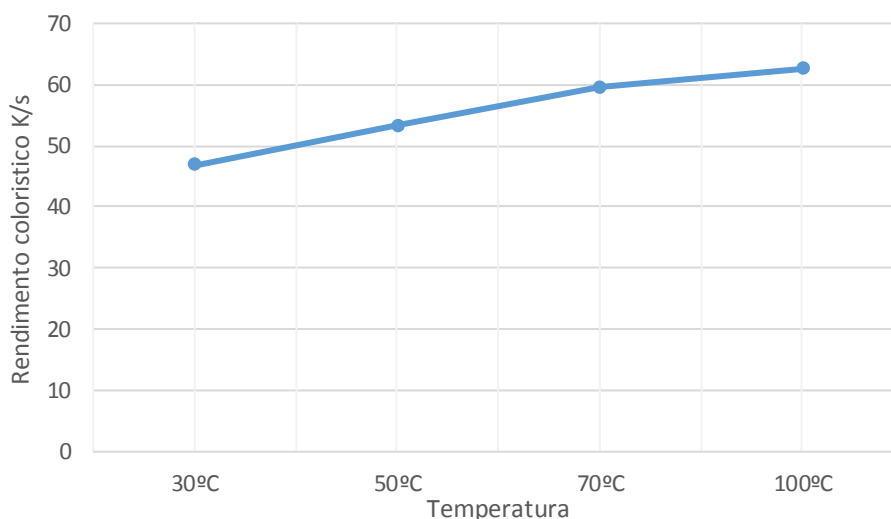


Figura 27: Gráfico do aumento do rendimento colorístico em função da temperatura de tingimento

Analisando os resultados obtidos na tabela 9 e na Figura 27 é possível concluir que o aumento da temperatura de tingimento favoreceu o rendimento tintorial, tal como se pode constatar pela curva de K/S das amostras tingidas. Pode então concluir-se que, a temperatura de 100 °C foi a que apresentou um melhor rendimento colorístico.

O aumento tintorial verificado com o aumento da temperatura no banho de tingimento está diretamente ligado à maior energia cinética das moléculas de corante a temperaturas mais elevadas e conseqüentemente, uma maior capacidade de migração que estas moléculas apresentam nestas condições. Desta forma podemos concluir que quanto maior for a temperatura, os iões de corante vão possuir uma maior mobilidade conseguindo interagir e ligar com maior facilidade à superfície dos materiais e conseqüentemente obter um maior rendimento tintorial (Da Silva, M. G., 2018).

Posto isto e analisando o aumento do rendimento colorístico relativamente à temperatura do banho de tingimento das amostras tingidas, foi efetuado um estudo sobre o custo energético.

4.3.1 Custo energético aumentando a temperatura de tingimento

Com o aumento brutal dos custos da energia, e sendo este um problema que influencia cada vez mais o futuro das empresas, efetuou-se um estudo com o intuito de perceber se ao tingir

com temperaturas mais elevadas, este compensava comparado aos custos inerentes a estas alterações.

Tendo em conta a equação 1 evidenciada a seguir permite determinar a quantidade de calor:

Equação 1

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T$$

Em que:

Q = quantidade de calor (kJ)

m = massa (kg)

Massa da água = 1000 kg

Massa do algodão = 100 kg

c = calor específico (kJ/kg. °C)

Água = 4,18 (kJ/kg. °C)

Algodão = 1,34 (kJ/kg. °C)

ΔT = variação da temperatura (°C)

Considerando que a água de tingimento utilizada apresentava a temperatura de 25°C, o ensaio inicial necessitou que houvesse um aumento de 5°C temperatura no banho de tingimento.

Relativamente aos ensaios realizados às temperaturas de 50°C, 70°C e 100°C, estes foram efetuados utilizando água com temperatura de 25°C e utilizou-se um gradiente de subida de temperatura de 1°C/min. Posto isto efetuaram-se os cálculos simulando uma partida numa máquina industrial com o peso de 100Kg de artigo 100% CO, utilizando uma relação de banho 1:10. Inicialmente calculou-se o custo inerente ao aquecimento da água no banho de tingimento. Depois de obtidos os valores da energia consumida relativos ao aquecimento da água, foi necessário calcular o custo associado a cada ensaio. Para isso, utilizou-se o custo do gás natural = 0,08€/kWh.

Equação 2

$$\text{Custo total do tingimento} = Q * \text{gás natural}$$

Tabela 10 - Custo necessário do aquecimento da água

Temperatura	Tingimento a 30°C	Tingimento a 50°C	Tingimento a 70°C	Tingimento a 100°C
Quantidade de calor (kJ)	$Q = 1000 \times 4,18 \times (30-25)$ $Q = 20900$	$Q = 1000 \times 4,18 \times (50-25)$ $Q = 104500$	$Q = 1000 \times 4,18 \times (70-25)$ $Q = 188100$	$Q = 1000 \times 4,18 \times (100-25)$ $Q = 313500$
1kWh = $3,6 \times 10^3$ kJ	5,81kWh	29,03kWh	52,25kWh	87,08kWh
Custo total do aquecimento da água	$5,81 \times 0,08 = 0,46€$	$29,03 \times 0,08 = 2,32€$	$52,25 \times 0,08 = 4,18€$	$87,08 \times 0,08 = 6,97€$

Após obter estes resultados relacionados com os custos inerentes ao aquecimento da água do banho de tingimento, foi então necessário determinar os custos relativos ao aquecimento do substrato de algodão. Para estes cálculos foi utilizada a massa total do substrato a ser tingido, neste caso 100 kg, e o valor do calor específico relativo ao algodão é 1,34 (kJ/kg. °C). Posto isto desenvolveram-se os seguintes cálculos presentes na tabela x. Depois de obtidos os valores da energia consumida para o aquecimento do substrato, foi necessário calcular o custo associado a cada ensaio. Para isso, utilizou-se o custo do gás natural = 0.08€/kWh

Tabela 11- Custo necessário do aquecimento da água

Temperatura	Tingimento a 30°C	Tingimento a 50°C	Tingimento a 70°C	Tingimento a 100°C
Quantidade de calor (kJ)	$Q = 100 \times 1,34 \times (30-25)$ $Q = 670$	$Q = 100 \times 1,34 \times (50-25)$ $Q = 3350$	$Q = 100 \times 1,34 \times (70-25)$ $Q = 6030$	$Q = 100 \times 1,34 \times (100-25)$ $Q = 10\ 050$
1kWh = $3,6 \times 10^3$ kJ	0,19 kWh	0,93 kWh	1,86 kWh	2,79 kWh
Custo de aquecimento do substrato	$0,19 \times 0,08 = 0,02€$	$0,93 \times 0,08 = 0,07€$	$1,86 \times 0,08 = 0,15€$	$2,79 \times 0,08 = 0,22€$

Analisando os cálculos efetuados, é possível verificar que o aumento da temperatura no banho de tingimento quer da água quer do substrato influencia o aumento no custo de processo.

Desta forma efetuando o tingimento a 30°C, obtém-se um custo total de 0,48€. e no caso do tingimento a 50°C o custo associado é de 2,39€.. Quanto à temperatura de tingimento a

70°C, o custo associado é 4,33€, e por último o custo num tingimento efetuado à temperatura de 100°C é de 7,19€.

É possível verificar que a amostra tingida a 100°C obteve o maior custo de produção, uma vez que a necessidade de aumentar a temperatura do banho de tingimento influencia significativamente a energia consumida durante este processo.

No caso das temperaturas de tingimento a 50°C e 70°C, estas tiveram o mesmo comportamento que a amostra anterior, ou seja possuíram um maior rendimento colorístico, no entanto, o custo de produção é superior comparado com a amostra efetuada a 30°C, temperatura esta que necessita de um pequeno aumento de temperatura, uma vez que a água possui uma temperatura muito perto da pretendida.

A concentração de corante no banho de tingimento devia ser estudada de acordo com a temperatura do banho de tingimento, uma vez que poderia ser mais vantajoso uma menor quantidade de corante no banho utilizando temperaturas superiores, no entanto devido à falta de informação relativa ao preço do corante natural obtido das folhas da amoreira, este ensaio não foi efetuado.

Após analisar todos os fatores, optou-se por desenvolver este estudo utilizando o processo de tingimento com a temperatura de 30°C, uma vez que o objetivo deste projeto é efetuar um tingimento o mais ecológico possível e esta amostra possui intensidade que é considerada satisfatória para efetuar os ensaios posteriores relativamente à solidez às lavagens múltiplas.

4.4. Pré-Mordentagem das amostras de algodão

Após a análise dos ensaios nos quais o substrato foi tratado por cationização, foi também estudada a utilização de mordentes com o objetivo de comparar qual dos processos seria mais vantajoso.

Para avaliar a influência do processo de pré-mordentagem em substratos de algodão tingidos com corante natural obtido das folhas da amoreira, utilizou-se inicialmente o alúmen de potássio. Posteriormente utilizou-se também um tanino, de modo a comparar o melhor processo de pré-mordentagem no algodão.

Deste modo, os principais objetivos neste tratamento são obter melhores resultados na fixação da cor, aumentar o rendimento colorístico, obter melhores resultados de solidez à luz e, particularmente, comparar os resultados obtidos nestes processos de mordentagem com os resultados obtidos previamente no processo de cationização.

Para testar a influência da adição de mordentes, usaram-se dois tipos de mordentes, o alúmen de potássio e um tanino, utilizando o processo de pré-mordentagem com a concentração de 1% e 5% de mordente no banho. O processo de pré-mordentagem foi realizado de acordo com o gráfico exposto no capítulo 3 do presente estudo.

4.4.1. Alúmen de Potássio

Os mordentes são geralmente associados a corantes naturais e tem como objetivo melhorar a ligação entre as moléculas dos corantes naturais e os substratos têxteis, melhorando a resistência às lavagens e a solidez à luz. Assim, dependendo do mordente utilizado, as amostras obtidas podem ter cores diferentes, tonalidades e intensidades após o tingimento.

O alúmen de potássio é o mordente metálico mais usado e tem como características melhorar a retenção do corante, melhorar a solidez à lavagem e à luz e aumentar o rendimento colorístico. Os resultados dos ensaios podem ser observados na Figura 28.

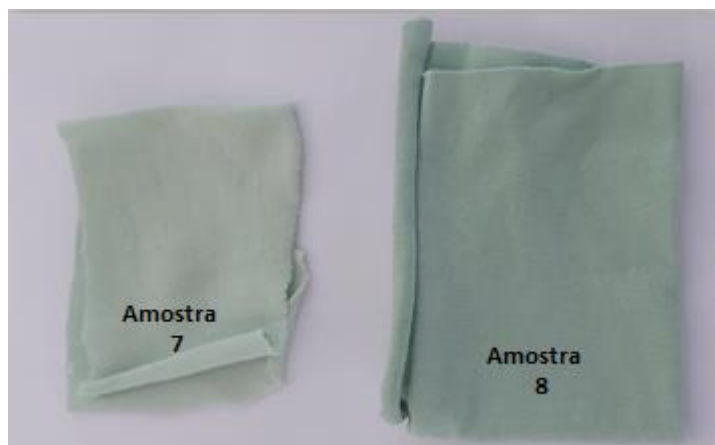


Figura 28: Amostras 7 e 8 do processo de mordentagem com alúmen de potássio tingidas com 3% do corante natural obtido das folhas da amoreira a pH alcalino (1% e 5% mordente) respetivamente.

Os mordentes influenciam a cor do corante uma vez que originam cores diferentes consoante o mordente que for empregue.

A concentração do mordente e o processo de mordentagem influenciam a afinidade do corante pelas fibras de forma distinta, tal como se pode observar-se através da Figura 28. Assim, utilizando um processo a mordente, pode constatar-se que, as amostras tingidas têm um tom mais azulado em comparação com as amostras obtidas pelo processo de cationização.

Através da Tabela 12 exposta na página seguinte, pode observar-se que a concentração de mordente no banho é um fator que influencia diretamente o rendimento colorístico das amostras obtidas.

Tabela 12 Apresentação dos resultados do rendimento colorístico das amostras 7 e 8

	Amostra 7 1% Alúmen de Potássio (pH alcalino)	Amostra 8 5% Alúmen de Potássio (pH alcalino)
K/S	13,24	18,31

Os valores obtidos de K/S ficaram abaixo dos valores obtidos pelo processo de cationização, fator que pode estar relacionado com as ligações iônicas entre as moléculas de corante e o substrato a ser tingido. Com o desenvolvimento deste processo pretendia-se aumentar o rendimento colorístico das amostras obtidas. Através de uma análise dos valores apresentados é possível comprovar que o aumento da concentração de alúmen de potássio na pré-mordentagem proporciona cores mais intensas aos provetes. No entanto, o rendimento colorístico apresenta-se mais baixo, quando comparado com a amostra 6, na qual se utilizou o processo de cationização.

Outro dos fatores que podem justificar um rendimento colorístico abaixo do que era expectável, prende-se com o fato do mordente ter sido utilizado num banho antes do tingimento e após as suas lavagens este ter sido removido circunstancialmente nas amostras que foram posteriormente tingidas.

Uma vez que o processo de mordentagem fornece cores distintas ao substrato após tingimento, foram analisadas as coordenadas CIELab das amostras tratadas com alúmen de potássio. Na Tabela 13, podem-se observar os valores obtidos nos ensaios 7 e 8.

Tabela 13 - Coordenadas CIELab das amostras 7 e 8

	Amostra 7 1% Alúmen de Potássio	Amostra 8 5% Alúmen de Potássio
L*	74,24	68,74
a*	-12,15	-13,42
b*	11,41	10,20

A menor intensidade de cor está representada pelo aumento dos valores de L*, sendo que este resultado pode ser explicado como consequência da fraca ligação entre as moléculas de corante e o substrato têxtil no banho de tingimento.

Relativamente à coordenada a^* , pode verificar-se que com o aumento da concentração de mordente, a amostra desvia-se para o eixo que indica uma tonalidade mais esverdeada.

No caso da coordenada b^* , os valores indicam que a amostra 8 possui uma coloração mais azulada.

4.4.2. Tanino

Visto que com o alúmen de potássio não se obteve os resultados pretendidos, foram realizados ensaios com outro mordente, neste caso um tanino, com o objetivo de perceber se este produto incrementaria o rendimento colorístico. Estes ensaios foram realizados seguindo os parâmetros utilizados anteriormente, ou seja, pH de tingimento alcalino com uma concentração de 3% do corante natural obtido das folhas da amoreira.

Foram testadas duas concentrações com 1% e 5% do tanino, visando analisar se o aumento de produto influenciaria diretamente o rendimento da cor. A Figura 29 evidencia as amostras obtidas nos ensaios 9 e 10.



Figura 29: Amostras 9 e 10 do processo de mordentagem com tanino e tingidas com 3% do corante natural obtido das folhas da amoreira em pH alcalino

Na Figura 29, pode observar-se o resultado das amostras obtidas no ensaio 9 com 1% de tanino e no ensaio 10 com 5% do tanino na solução.

A ligação que estes mordentes estabelecem com a fibra deve-se ao facto de os taninos serem capazes de se ligarem às macromoléculas de celulose através dos grupos carboxílicos ($-\text{COOH}$) e hidroxílicos ($-\text{OH}$) dos taninos (Rossi, 2014).

A amostra 9 apresenta um tingimento não uniforme, o que pode estar relacionado com

uma má dissolução do tanino no banho, uma vez que este produto apresentava manchas com tonalidade avermelhada.

No caso da amostra 10, verificou-se que a amostra apresentava uma tonalidade avermelhada comparada com todas as amostras obtidas anteriormente utilizando a concentração de 3% de corante natural no banho de tingimento. É importante salientar que, após uma análise pormenorizada, esta amostra também apresentava manchas avermelhadas. A Tabela 14 ilustra os resultados do rendimento colorístico obtidos nas amostras tratadas com o tanino.

Tabela 14 - Apresentação dos resultados do rendimento colorístico das amostras 9 e 10

	Amostra 9 1% Tanino (pH alcalino)	Amostra 10 5% Tanino (pH alcalino)
K/S	11,23	15,31

O rendimento colorístico obtido nas amostras tratadas com o mordente tanino apresentou resultados inferiores do que o processo com alúmen de potássio. Estes resultados podem estar relacionados com o facto de a fibra de algodão não possuir afinidade para as moléculas de corante utilizando este mordente natural e o pH do banho de tingimento não ser o mais favorável para este mordente.

Nestes ensaios é possível observar que o aumento da concentração de tanino no banho, representa um aumento nos valores obtidos de K/S. A Tabela 15 evidencia os valores das coordenadas CIELab das amostras obtidas com o tratamento com o mordente tanino.

Tabela 15 - Coordenadas CIELab das amostras 9 e 10

	Amostra 9 1% Tanino	Amostra 10 5% Tanino
L*	80,37	73,74
a*	-10,24	-9,37
b*	12,42	11,15

Os valores obtidos pelas coordenadas CIELab indicam que estas amostras apresentam os resultados mais altos quando comparadas às amostras obtidas em processos anteriores. O valor de 80,37 na coordenada L* na amostra 9 indica que, esta obteve o valor mais alto no que se

refere à luminosidade, quando comparada com os ensaios feitos anteriormente, com 3% de corante natural no banho de tingimento.

No caso da coordenada a^* , as amostras 9 e 10 apresentam um resultado que indica uma coloração mais avermelhada, fator que pode estar relacionado com a coloração que o substrato já tinha antes de tingimento.

Por fim, a coordenada b^* apresenta um valor de 12,42 na amostra 9, enquanto a amostra 10 apresenta uma pequena diminuição que representa, de acordo com o sistema de coordenadas CIELab, um tom mais azul. Após o tingimento com corantes naturais das amostras tratadas com mordentes, procedeu-se à análise dos materiais tingidos, avaliando-se a solidez dos tintos à lavagem doméstica, solidez à luz e solidez à fricção a seco e a húmido. Estes resultados podem ser analisados na Tabela 16.

Tabela 16 - Resultados dos índices de solidez relativos aos mordentes

	Mordentes		Cationização
	Alúmen de Potássio	Tanino	Sal amónio quaternário
Solidez à lavagem (alteração de cor)	3	3	3-4
Solidez à luz	2	2-3	2
Solidez à fricção a seco	4-5	4-5	4-5
Solidez à fricção a húmido	4	4	4-5

Pode-se verificar que, os índices atribuídos na solidez à lavagem no que diz respeito às amostras tratadas com os mordentes alúmen de potássio e tanino e tingidas posteriormente, obtiveram-se o mesmo resultado (3) relativamente à alteração de cor. Efetuando uma comparação da solidez à lavagem entre os três processos é possível verificar que o melhor resultado foi obtido na amostra tratada com sal de amónio quaternário em que se obteve o índice 3-4, ligeiramente superior aos processos com mordentes.

Na solidez à luz, os resultados foram classificados com grau 2 no alúmen de potássio, o que consiste num valor bastante baixo para este parâmetro. Já no caso do tanino, apresentou um resultado ligeiramente melhor, aumentando $\frac{1}{2}$ ponto. Uma das razões deste acréscimo deve-se ao ácido gálico presente no tanino que protege o corante de uma rápida oxidação do cromóforo. De facto, estes resultados estão de acordo com Cristea & Vilarem (2006), que reportaram que a maioria dos corantes naturais possui propriedades de solidez à luz pobre ou moderada.

No que respeita à solidez obtida quer a fricção a seco, quer a húmido, esta pode ser considerada aceitável.

É relevante salientar que, os ensaios da solidez à luz foram realizados segundo o procedimento enunciado no Capítulo 3, no qual se apresenta o tempo do teste com duração de quatro horas, sendo possível que, o resultado piorasse caso o número de horas aumentasse.

Em suma e analisando os três processos efetuados, verificou-se que, o tanino obteve o melhor resultado na solidez à luz; os resultados de solidez à lavagem pelo processo de mordentagem foram iguais, enquanto, pelo processo de cationização, os resultados se apresentaram ligeiramente mais satisfatórios; e no que concerne à solidez à fricção a seco e a húmido, os resultados mostraram-se satisfatórios em todos os processos. Consequentemente é essencial analisar o rendimento colorístico obtido nas amostras que obtiveram o melhor resultado quer no processo de cationização, quer no processo de mordentagem. Desta forma, utilizaram-se as amostras 6, 8 e 10 uma vez que estas apresentaram colorações mais fortes referentes ao tingimento com 3% do corante natural obtido das folhas da amoreira. Estes resultados encontram-se apresentados na tabela abaixo.

Tabela 17 - Resultados de solidez relativos às amostras tratadas com mordentes

	Amostra 6 Sais de amónio quaternário (5%) (pH alcalino)	Amostra 8 Alúmen de potássio (5%) (pH alcalino)	Amostra 10 Tanino (5%) (pH alcalino)
K/S	46,75	18,31	15,31

A Tabela 17 visa comparar os melhores resultados obtidos nos três diferentes processos relativamente ao rendimento colorístico. Por conseguinte, é possível observar que o melhor resultado foi obtido pelo processo de cationização, estando estes valores relacionados com o carácter iónico do corante e este apresentar compostos químicos que a pH alcalino se tornam mais aniónicos (antocianinas), favorecendo assim uma maior ligação com substrato têxtil cationizado. Esta reação ocorre devido às cargas negativas presentes nas moléculas do corante e às cargas positivas que se encontram na superfície do algodão, o que aumenta o rendimento colorístico.

Relativamente aos processos utilizados por mordentagem, estes obtiveram colorações mais baixas, o que pode estar relacionado com a fraca ligação entre substrato-corante-mordente.

Por fim, visto que um dos objetivos do presente estudo é melhorar os resultados de solidez às lavagens múltiplas, foi utilizada a amostra com o maior rendimento colorístico, para posteriormente verificar a quantidade de corante perdida após cinco lavagens e analisar a

alteração de cor em cada provete.

Assim, e tendo em conta que o melhor resultado no rendimento colorístico foi obtido pelo processo de cationização, utilizou-se a amostra obtida no ensaio 6 para o desenvolvimento dos testes seguintes.

4.5. Fixação da cor

Os corantes naturais possuem baixa afinidade para materiais têxteis. Os corantes naturais apresentam baixa resistência à lavagem porque não existem grupos de ligação entre as moléculas de corante e o substrato têxtil. Posto isto, e após análise feita anteriormente, verificou-se que este tipo de tingimento perde uma quantidade significativa de corante de lavagem para lavagem. Deste modo, os ensaios seguintes visam atingir o objetivo de melhorar a solidez às lavagens múltiplas, com o intuito de após vários ciclos de lavagem a amostra não apresentar uma perda significativa de cor. Partindo da amostra 6 que obteve o melhor resultado relativamente ao rendimento colorístico, efetuaram-se lavagens múltiplas ao substrato, visando obter resultados que permitissem concluir se a perda de cor da amostra quando esta é exposta a lavagens múltiplas era significativa.

O gráfico exposto da Figura 30 apresenta os resultados relativos à amostra obtida no ensaio 6 (amostra padrão) até às amostras que foram expostas às lavagens.

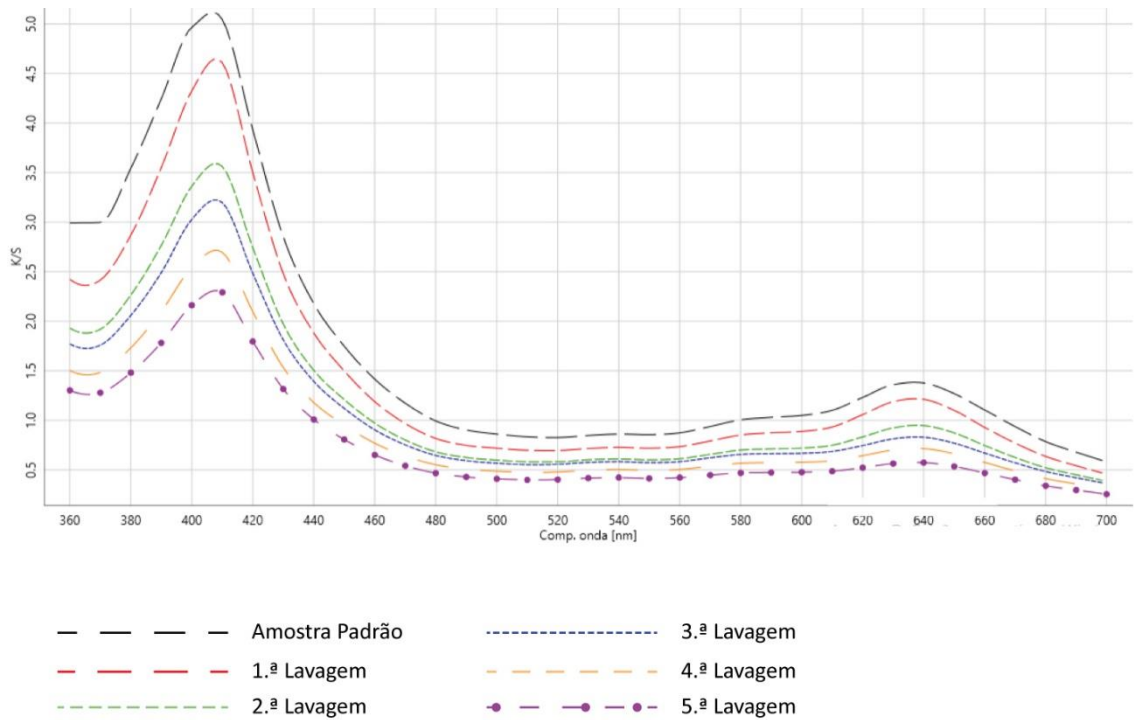


Figura 30: Curva do rendimento colorístico da amostra 6 (amostra padrão) e curvas das lavagens seguintes

O gráfico permite visualizar as curvas obtidas desde a amostra padrão (linha a preto) até à amostra que foi obtida após as cinco lavagens (linha lilás).

Pode observar-se que este gráfico corresponde a um comportamento normalmente obtido nos substratos têxteis tingidos com corantes naturais, ou seja, a perda constante de cor no provete. Desta forma e analisando o gráfico verifica-se que a maior perda de cor ocorreu da primeira para a segunda lavagem, sendo que na última lavagem a amostra já apresenta uma cor muito baixa, apresentando uma diferença acentuada quando comparada para a amostra padrão.

É possível observar que, as amostras apresentam um pico significativo aos 400 nm, que corresponde à coloração azul, e outro pico menos acentuado por volta dos 630 nm correspondente à coloração amarela.

Em seguida, procurou-se avaliar a alteração da cor de que cada lavagem e obter o rendimento colorístico das amostras para quantificar a perda da coloração. A Tabela 18 apresenta os resultados da amostra obtida na amostra 6 juntamente com as lavagens efetuadas.

Tabela 18 – Rendimento colorístico da amostra padrão (amostra 6) e das lavagens seguintes

	Amostra Padrão	1 lavagem	2 lavagens	3 lavagens	4 lavagens	5 lavagens	Perda de cor (%)
K/S	46,75	39,26	31,47	28,90	24,63	20,68	56

Após analisar as lavagens da amostra 6 ao longo de cada lavagem, a amostra vai perdendo intensidade de cor, como era expectável. É importante salientar que a amostra padrão logo após a primeira lavagem ocorre uma acentuada alteração de cor.

Relativamente à segunda lavagem, esta foi a que teve um resultado maior no que se refere a perda da intensidade colorística do provete, passando de 39,26 para 31,47. Nas últimas lavagens verificou-se que a diminuição do valor começa a ser menor.

Em termos gerais, pode observar-se que, desde a amostra padrão até efetuar as 5 lavagens, ocorreu uma perda de cor de 56%, equivalendo a mais de metade da cor.

Este processo servirá de base para os ensaios que serão apresentados de seguida, visto que foram incrementadas etapas de processo com produtos específicos focando a melhoria do resultado da solidez à lavagem e consequentemente das lavagens múltiplas.

4.5.1. Fixador Catiónico – Concentração de 1%

Devido ao resultado obtido anteriormente na solidez às lavagens múltiplas não ter sido satisfatório resultando numa perda significativa de cor, utilizou-se um produto que consiste num fixador, cujo objetivo é fixar o corante natural presente no substrato, fazendo com que após a lavagem, a perda de corante seja menor de lavagem para lavagem.

O processo de fixação é realizado no material tingido com agente de fixação para diminuir a perda da cor durante a lavagem subsequente e melhorar as diferentes propriedades de solidez da cor. Este agente tem como função preservar o corante que se encontra ligado ao substrato.

Foram realizados vários ensaios, com o objetivo de obter melhores resultados relativamente à perda de cor em cada lavagem. Assim, foi utilizada uma concentração de 1% de fixador catiónico e os valores do rendimento colorístico obtidos após cada lavagem estão representados na Tabela 19.

Tabela 19 – Rendimento colorístico da amostra com 1% de fixador catiónico e das lavagens seguintes

	Amostra com 1% fixador	1lavagem	2 lavagens	3 lavagens	4 lavagens	5 lavagens	Perda de cor (%)
K/S	44,35	39,91	35,02	33,12	25,61	24,79	44

É possível observar que os resultados obtidos apresentaram uma melhoria após a incorporação de um fixador catiónico. Através dos dados apresentados na Tabela 19, pode observar-se que a perda de cor diminuiu de 56% para 44% após efetuadas as cinco lavagens.

Relativamente às lavagens efetuadas após a utilização do fixador, é de salientar que a maior quantidade de cor perdida ocorre na terceira lavagem, apresentando uma diminuição de 33,12 para 25,61. Este fator pode estar relacionado com a perda da eficácia do fixador catiónico, o que poderá não acontecer quando utilizadas quantidades superiores ou utilizar uma resina em vez do fixador catiónico.

4.5.2. Resina isenta de formaldeído – Concentração de 1%

Dando seguimento ao objetivo de melhorar a solidez às lavagens múltiplas, utilizou-se uma resina isenta de formaldeído, com o propósito de diminuir a perda na quantidade de corante após a exposição do artigo a várias lavagens.

Este ensaio serve para comparar a eficiência de uma resina com a do fixador utilizado no ensaio anterior.

Tabela 20 – Rendimento colorístico da amostra com 1% de resina isenta de formaldeído e das lavagens seguintes

	Amostra 1% Resina	1 lavagem	2 lavagens	3 lavagens	4 lavagens	5 lavagens	Perda de cor (%)
K/S	45,35	41,87	36,22	31,15	27,79	23,85	47

Analisando a Tabela 20 pode verificar-se que, com a incorporação da resina, os valores do rendimento colorístico apresentaram resultados ligeiramente superiores aos que foram obtidos com o fixador anteriormente testado; contudo, a perda de cor é mais significativa com este produto.

É importante salientar que a maior perda de corante se verifica quando se efetua a segunda lavagem, uma vez que o rendimento colorístico teve uma diminuição significativa do valor obtido, de 41.87 para 36.22.

Comparando o valor obtido pela amostra com 1% de resina isenta de formaldeído (45.35) e o valor obtido ao final de cinco lavagens (23.85), conclui-se que ocorreu uma perda de 47%, que é superior à do ensaio efetuado com 1% de fixador catiónico.

4.5.3. Fixador Catiónico – Concentração de 3%

Após a realização dos ensaios com o fixador catiónico e com a resina isenta de formaldeído, ambos com concentração 1%, analisou-se qual o ensaio que obteve os melhores resultados, concluindo-se que, o fixador catiónico apresenta os melhores resultados com uma diferença de 3%.

De forma a perceber se seria possível melhorar os resultados obtidos com 1% de fixador, foram realizados ensaios aumentando a quantidade do mesmo produto com a concentração de 3%.

Tabela 21 – Rendimento colorístico da amostra com 3% de fixador catiónico e das lavagens seguintes

	Amostra 3% fixador	1 lavagem	2 lavagens	3 lavagens	4 lavagens	5 lavagens	Perda de cor (%)
K/S	46,12	42,51	39,89	37,83	33,71	31,17	32

O aumento da concentração do fixador catiónico no banho refletiu-se numa menor perda de corante nas amostras após efetuadas as cinco lavagens, reduzindo de 44% para apenas 32%, o que demonstra uma redução significativa na perda de cor final.

Analisando as percentagens obtidas de perda de cor, pode-se concluir que o aumento da concentração do fixador originou resultados consideráveis, originando assim a necessidade de efetuar mais ensaios.

A maior perda de corante verifica-se após a quarta lavagem, diminuindo de 37,83 para 33,71 no que se refere aos valores obtidos de K/S.

4.5.4. Fixador Catiónico – Concentração de 5%

Como o aumento da concentração de fixador de 1% para 3% resultou numa diminuição considerável na perda de cor, como pode ser observado no ensaio anterior. Assim optou-se por aumentar a concentração deste produto visando diminuir a perda de corante no substrato após as lavagens sucessivas.

Tabela 22 – Rendimento colorístico da amostra com 5% de fixador catiónico e das lavagens seguintes

	Amostra 5% fixador	1 lavagem	2 lavagens	3 lavagens	4 lavagens	5 lavagens	Perda de cor (%)
K/S	46,55	44,71	41,72	38,11	35,28	33,18	29

Após as cinco lavagens, é possível observar que o resultado obtido apresentou uma melhoria na percentagem de perda de cor passando de 32% para 29%. No entanto, esta diferença é pequena comparativamente à obtida entre a utilização de 1% de fixador catiónico e 3% de fixador catiónico. Tal demonstra que acima da concentração de 3% de fixador verifica-se uma pequena melhoria, embora não significativa. Este aumento de concentração de fixador poderá tornar-se inviável devido ao acréscimo do custo da receita.

5. Conclusões e perspectivas futuras

O projeto descrito ao longo desta dissertação é o resultado de um trabalho intenso, mas, sem dúvida, proveitoso. Tornou possível o contacto com uma nova experiência, com a qual pude aprender e colocar em prática aspetos como a reflexão e investigação no que concerne ao tingimento e aos corantes naturais, fulcrais para o desenvolvimento de um futuro sustentável. Deste modo, este estudo foi o ponto de partida de uma longa jornada, provida de aprendizagem e melhoria constantes.

De facto, este projeto permitiu fazer um estudo sobre a otimização de um processo de tingimento com corantes naturais e tirar conclusões que são apresentadas a seguir.

5.1 Conclusões

Em primeiro lugar, urge lembrar que o presente estudo emergiu da necessidade de otimizar processos de tingimento com corantes naturais uma vez que a sua utilização representa ainda um desafio na indústria têxtil, mormente no que respeita à baixa uniformidade dos produtos tingidos, ao rendimento da cor obtido durante o tingimento, bem como à solidez da cor à luz e à lavagem.

Tendo em conta que o objetivo do trabalho é otimizar um processo de tingimento utilizando o corante natural obtido das folhas da amoreira, pode concluir-se que com os resultados obtidos é efetivamente possível tingir e otimizar um processo de tingimento entre o corante anteriormente mencionado e as fibras celulósicas, conseguindo resultados aceitáveis de solidez, mais propriamente solidez às lavagens múltiplas, melhorando assim um dos grandes problemas referentes ao tingimento com corantes naturais.

Os corantes naturais não possuem grande afinidade para as fibras celulósicas, servindo o presente estudo para verificar que tanto o processo de cationização, como o processo de mordentagem são possíveis soluções para que ocorra a ligação entre fibra e molécula de corante.

O processo de cationização foi realizado com a concentração de 5% com sais de amónio quaternário. Este produto que tem como função dotar a superfície do substrato com cargas positivas, o que irá permitir que as cargas negativas presentes nas moléculas de corante utilizado neste estudo se liguem numa maior quantidade. De forma a analisar os resultados obtidos com este processo foram realizados tingimentos a pH ácido, pH neutro e pH alcalino com a concentração de 1% e 3% do corante natural obtido das folhas da amoreira. Os resultados

demonstram que a pH alcalino e com a concentração de 3% obteve-se um maior rendimento colorístico, fator que pode ser justificado pelo carácter iónico do corante e pelos compostos químicos presentes nele, como o caso das antocianinas.

O processo de cationização foi posteriormente comparado a um processo utilizando dois mordentes, alúmen de potássio e um tanino obtido do sumagre. De modo a avaliar o rendimento colorístico e a tonalidade obtidos no final das amostras, foram utilizadas uma concentração de 1% e 5% de ambos os mordentes. Os tingimentos foram efetuados a pH alcalino com 3% de corante natural obtido das folhas da amoreira, com o intuito de comparar o melhor resultado obtido com o processo de cationização. A concentração de 5%, em ambos os mordentes, obteve melhores rendimentos colorísticos, no entanto com valores bastante abaixo dos resultados obtidos com o processo de cationização, conseguindo por este processo um K/S de 46,75; no processo com alúmen de potássio o valor de K/S de 18,31; e, por último, utilizando um tanino obteve-se o valor de K/S de 15,31. Desta forma, concluiu-se que pelo processo de cationização os resultados são bastante melhores do que pelos processos de mordentagem.

Todos os ensaios realizados com 3% de corante natural obtido das folhas da amoreira e tingidos a pH alcalino foram submetidos a testes de solidez à lavagem, solidez à luz, solidez à fricção a seco e a húmido, sendo que não se obtiveram resultados muito díspares entre os processos supramencionados. Devido aos resultados serem equiparáveis entre os vários processos em termos de solidez, o fator do rendimento colorístico tornou-se decisivo na escolha do processo mais indicado para a continuação da otimização deste processo de tingimento.

De modo a verificar qual a temperatura mais viável para o processo de tingimento, foram efetuados ensaios com diferentes temperaturas, sendo elas 30°C, 50°C, 70°C e 100°C visando analisar o rendimento colorístico. Com este estudo verificou-se que o aumento da temperatura no banho de tingimento proporcionou amostras mais intensas, no entanto os custos associados a estes fatores definiram que os desenvolvimentos fossem efetuados à temperatura de 30°C, uma vez que a indústria têxtil passa por uma crise devido ao aumento do preço do gás natural.

É importante salientar que com o processo de mordentagem utilizando um tanino obteve-se um melhor resultado referente à solidez à luz, fator que está relacionado com a presença do ácido gálico, entre outros na sua composição química. Este composto tem a capacidade de proteger o substrato contra a oxidação do cromóforo presente nas moléculas de corante; no entanto, esta diferença de resultado não se mostrou significativa na escolha do processo de tingimento mais indicado.

Após definir qual o processo de tingimento mais adequado, o foco do trabalho consistiu em alcançar melhores índices de solidez, mais concretamente solidez às lavagens múltiplas, uma vez que o resultado obtido inicialmente indicava uma perda de cor superior a 50% após cinco lavagens, apresentando-se como um resultado pouco aceitável para as exigências atuais do mercado têxtil.

De forma a conseguir otimizar esta solidez decidiu-se incrementar etapas após o processo de tingimento, com a utilização de um produto capaz de melhorar a perda de cor excessiva. Para isso, foram utilizados um fixador catiónico e uma resina isenta de formaldeído com 1% de concentração. Comparando os dois ensaios efetuados, pode concluir-se que ambos melhoram a perda de cor. No entanto, no processo em que se utilizou um fixador catiónico, obteve-se melhores resultados, conseguindo uma diminuição na percentagem de perda de cor de 56% para 44%. No que diz respeito ao processo utilizando a resina isenta de formaldeído com concentração de 1%, obteve-se uma diminuição menos significativa, de 56% para 47%.

Uma vez que com o fixador catiónico se obteve o melhor resultado, foram efetuados ensaios aumentando a concentração deste para 3% e 5% de forma a verificar se com uma maior quantidade de produto seria possível obter ainda melhores resultados. Efetivamente, em ambos os ensaios se obtiveram melhores resultados, reduzindo a perda de cor de cor de 44% para 32% com 3% de fixador catiónico, e para 29% com 5% de fixador catiónico.

Em suma, pode afirmar-se que é possível tingir substratos têxteis celulósicos com corante natural obtido das folhas da amoreira, através do processo de tingimento a pH alcalino com o processo de pré-cationização do substrato, utilizando uma concentração entre 3% a 5% de fixador catiónico de forma a obter índices aceitáveis de solidez às lavagens múltiplas até cinco ciclos.

5.2 Perspetivas futuras

Este estudo permitiu tirar várias conclusões, tal como enunciado anteriormente. Todavia, tendo em conta que o processo de investigação científica é contínuo e interminável, novas questões foram surgindo. Em seguida, são apresentadas algumas propostas de investigações futuras que poderão ser relevantes para otimizar processos de tingimento utilizando corantes naturais e, por conseguinte, contribuir para o desenvolvimento de um futuro mais sustentável:

- a. Variar o pH de tingimento nos processos tratados com mordentes de forma a perceber qual o pH ideal para um rendimento máximo do corante natural obtido das folhas da amoreira;
- b. Avaliar a influência da temperatura no rendimento colorístico utilizando gradientes maiores

no tingimento;

c. Otimizar a solidez à luz nos substratos tingidos com o corante natural obtido das folhas da amoreira;

d. Avaliar a distribuição do corante no substrato têxtil, com recurso a técnicas analíticas.

Todas estas sugestões visam despoletar novas ideias e novos estudos para apoiar e melhorar processos de tingimento com corantes naturais e representam um repto para docentes e investigadores na área da engenharia têxtil.

BIBLIOGRAFIA

- Akwie, S. (2000). *Cinetica de amadurecimento, extracao e estabilidade das antocianinas do acai. 2000. 95f* (Doctoral dissertation, Dissertacao (Mestrado em Engenharia Quimica)–Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Para, Belem).
- Araújo, M. D., & Castro, E. M. (1984). *Manual de Engenharia Têxtil*, São Paulo: Fundação Calouste Gulbenkian.
- Araújo, M. E. M. (2006). Corantes naturais para têxteis – da antiguidade aos tempos modernos. *Conservar patrimônio*, (3-4), 39-51.
- Bachelier, B., & Gourlot, J. P. (2018). A fibra de algodão: origem, estrutura, composição e caracterização. In: Belot, J-L (Ed). *Manual de qualidade de fibra da AMPA*. Cuiabá: AMPA; IMAmt, p. 28-57.
- Balan, D. D. S. L. (2017). Corantes naturais de aplicação têxtil: avaliação preliminar da toxicidade de urucum *Bixa orellana* L.(Malvales: Bixaceae) e hibisco *Hibiscus sabdariffa* L.(Malvales: Malvaceae). *Revista Brasileira de Gestao Ambiental e Sustentabilidade*, 4 (7), 151-157.
- Bechtold, T. & Mussak, R.A.M. (2009). Natural Colorants in Textile Dyeing. In T. Bechtold & R. A. M. Mussak, eds. *Handbook of Natural Colorants*. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, pp. 315–335.
- Bechtold, T., Turcanu, A., Ganglberger, E., & Geissler, S. (2003). Natural dyes in modern textile dyehouses – how to combine experiences of two centuries to meet the demands of the future. *Journal of Cleaner Production*, 11 (5), 499-509.
- Bernardino, A. (2000) Antocianinas-Papel Indicador de pH e estudo da estabilidade da Solução de Repolho Roxo. Núcleo de Pesquisa em Ensino de Química–Pós-Graduação em Ensino de Ciências-Modalidade Química-IQ-Universidade Federal Fluminense. CAPES/FAPERJ).[sd].
- Bhuyan, R., & Saikia, C. N. (2005). Isolation of colour components from native dye-bearing plants in northeastern India. *Bioresource technology*, 96(3), 363-372.
- Broadbent, A. D. (2001). *Basic principles of textile coloration*. Bradford: Society of Dyers and Colorists.
- Burkinshaw, S. M. (2016). Physico-chemical Aspects of Textile Coloration. Em S. M. Burkinshaw, *Physico-chemical Aspects of Textile Coloration* (pp. 153-241). West Yorkshire, UK: Society of Dyers and Colorists.
- Chattopadhyay, D. P. (2011). Chemistry of dyeing. In *Handbook of textile and industrial dyeing* (pp. 150-183). Woodhead Publishing.

- Clark, M. (2011). Fundamental principles of dyeing, *Handbook of Textile and Industrial Dyeing: 77 Principles, Processes and Types of Dyes*.
- Cristea, D., & Vilarem, G. (2006). Improving light fastness of natural dyes on cotton yarn. *Dyes and pigments*, 70(3), 238-245.
- Da Silva, M. G. (2018). *Corantes naturais no tingimento e acabamento antimicrobiano e anti-UV de fibras têxteis* (Doctoral dissertation, Universidade do Minho (Portugal)).
- Dias, M. (2010). Estabilidade à radiação UV em estampania do corante natural de urucum adsorvido em argila caulim. Universidade Federal de Santa Catarina.
- Da Silva, M. G. (2018). *Corantes naturais no tingimento e acabamento antimicrobiano e anti-UV de fibras têxteis* (Doctoral dissertation, Universidade do Minho (Portugal)).
- Ercisli, S., & Orhan, E. (2007). Chemical composition of white (*Morus alba*), red (*Morus rubra*) and black (*Morus nigra*) mulberry fruits. *Food chemistry*, 103(4), 1380-1384.
- Gomes, J. R. (2001). Estrutura e propriedades dos corantes. Barbosa e Xavier Lda. Braga, Portugal.
- Gordon, S., & Hsieh, Y. L. (Eds.). (2006). *Cotton: Science and technology*. Woodhead Publishing.
- Gupta, V. K. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review. *Journal of environmental management*, 90(8), 2313-2342.
- Jacques, A. C., & Zambiasi, R. C. (2011). Phytochemicals in blackberry. *Semina: Ciências Agrárias*, 32(1), 245-260.
- Lima, D., & Pozzobon, J. (2005). Amazônia socioambiental: sustentabilidade ecológica e diversidade social. *Estudos avançados*, 19(54), 45-76.
- Mirjalili, F., Moradian, S., & Ameri, F. (2011). Attaining optimal dyeability and tensile properties of polypropylene/poly (ethylene terephthalate) blends with a special cubic mixture experimental design. *Journal of Applied Polymer Science*, 121(6), 3201-3210.
- Nomura, T., & Hano, Y. (1994). Isoprenoid-substituted phenolic compounds of moraceous plants. *Natural Product Reports*, 11, 205-218.
- Ohama, P. (2014). Eco-friendly dyeing of cotton fabric using ultrasonic energy with natural colorants extracted from mulberry leaves. In *Advanced Materials Research* (Vol. 979, pp. 382-385). Trans Tech Publications Ltd.
- Perkins, W. S. (1996). Textile Coloration and Finishing. Em W. S. Perkins, Textile Coloration and Finishing (p. 99). North Carolina: Carolina Academic Press.
- Pezzolo, D. B. (2008). *Tecidos: história, tramas, tipos e usos*. Editora Senac São Paulo.

- Prabhu, K. H., & Bhute, A. S. (2012). Plant based natural dyes and mordants: A Review. *J. Nat. Prod. Plant Resour*, 2(6), 649-664.
- Prado, H. J., & Matulewicz, M. C. (2014). Cationization of polysaccharides: A path to greener derivatives with many industrial applications. *European Polymer Journal*, 52, 53-75.
- Ribeiro, José Alves (2010): “ A extinta cultura do sumagre em Trás-os-Montes e Alto Douro”, *Tellus* Revista de cultura transmontana e duriense, 50, 27-35
- Rym, M., Farouk, M., & Bechir, E. M. (2016). Dyeing properties of cationized and non-cationized cotton fabrics dyed with *Vitis vinifera* L. leaves extract. *The Journal of The Textile Institute*, 107(4), 525-530.
- Rossi, T. (2014). *Resíduo líquido do tratamento com vapor da madeira de Eucalyptus grandis Hill ex. Maiden, aplicado como corante têxtil natural* (Doctoral dissertation, Universidade de São Paulo).
- Salem, V. (2010). *Tingimento têxtil: fibras, conceitos e tecnologias*. Editora Blucher.
- Samanta, A. K., & Konar, A. (2011). Dyeing of textiles with natural dyes. *Natural dyes*, 3(30-56).
- Samanta, A.K. & Agarwal, P. (2009). Application of natural dyes on textiles. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 34(December), pp.384–399.
- Sánchez-Salcedo, E. M., Mena, P., García-Viguera, C., Hernández, F., & Martínez, J. J. (2015). (Poly) phenolic compounds and antioxidant activity of white (*Morus alba*) and black (*Morus nigra*) mulberry leaves: Their potential for new products rich in phytochemicals. *Journal of Functional Foods*, 18, 1039-1046.
- Santos, G. C. (2010). *Corantes têxteis naturais: A biotecnologia da antiguidade até ao século XXI* (Tese de Mestrado, Faculdade de Arquitetura – Universidade Técnica de Lisboa).
- Garcia, S. B. (2014). *Preparação e Estudo por STD-NMR de Sais Quaternários de Amónio* (Doctoral dissertation).
- Saxena, S., & Raja, A. S. M. (2014). Natural dyes: sources, chemistry, application and sustainability issues. In *Roadmap to sustainable textiles and clothing* (pp. 37-80). Springer, Singapore.
- Shahid, M., & Mohammad, F. (2013). Recent advancements in natural dye applications: a review. *Journal of Cleaner Production*, 53, 310-331.
- Shin, Y. S., Son, K. H., & Yoo, D. I. (2009). Optimization of Wool Dyeing with Yellow Dye from *Carthamus Tinctorius* L. *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, 33(12), 1971-1978.
- Silva, M. G. da (2018). *Corantes Naturais no Tingimento e Acabamento Antimicrobiano e Anti-UV de fibras têxteis* (Tese de doutoramento). Universidade do Minho, Guimarães.

- Simões, C. M. O., Schenkel, E. P., de Mello, J. C. P., Mentz, L. A., & Petrovick, P. R. (2016). *Farmacognosia: do produto natural ao medicamento*. Artmed Editora.
- Štěpánková, M., Wiener, J., & Rusinová, K. (2011). Decolourization of vat dyes on cotton fabric with infrared laser light. *Cellulose*, 18 (2), 469-478.
- Uddin, M. G. (2014). Effects of different mordants on silk fabric dyed with onion outer skin extracts. *Journal of Textiles*, 2014.
- Vankar, P. S. (2000). Chemistry of natural dyes. *Resonance*, 5(10), pp. 73–80
- Vankar, P. S., Shanker, R., & Wijayapala, S. (2009). Dyeing of cotton, wool and silk with extract of *Allium cepa*. *Pigment & Resin Technology*.