UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ARTES, CIÊNCIAS E HUMANIDADES
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TÊXTIL E MODA

PATRICIA MUNIZ DOS SANTOS SILVA

Corantes naturais das cascas das árvores *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville e *Croton urucurana* Baill., nativas do Brasil: extração, tingimento, solidez de cor e caracterização do efluente

São Paulo

2018

PATRICIA MUNIZ DOS SANTOS SILVA

Corantes naturais das cascas das árvores *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville e *Croton urucurana* Baill., nativas do Brasil: extração, tingimento, solidez de cor e caracterização do efluente

Versão corrigida

Dissertação apresentada à Escola de Artes Ciências e Humanidades da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências pelo Programa de Pós-Graduação em Têxtil e Moda

Versão corrigida contendo as alterações solicitadas pela comissão julgadora em 27 de setembro de 2018. A versão original encontra-se em acervo reservado na Biblioteca da EACH/USP e na Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da USP (BDTD), de acordo com a Resolução CoPGr 6018, de 13 de outubro de 2011.

Área de Concentração:

Têxtil e Moda

Orientadora:

Prof.^a Dr.^a Sirlene Maria da Costa

Coorientadora:

Dr.^a Ticiane Rossi Fiaschitello

São Paulo

2018

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

CATALOGAÇÃO-NA-PUBLICAÇÃO

(Universidade de São Paulo. Escola de Artes, Ciências e Humanidades. Biblioteca)

CRB 8- 4936

Silva, Patricia Muniz dos Santos

Corantes naturais das cascas das árvores *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville e *Croton urucurana* Baill., nativas do Brasil: extração, tingimento, solidez de cor e caracterização do efluente / Patricia Muniz dos Santos Silva ; orientadora, Sirlene Maria da Costa ; coorientadora, Ticiane Rossi Fiaschitello. – 2018

187 f. : il

Dissertação (Mestrado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Têxtil e Moda, Escola de Artes, Ciências e Humanidades, Universidade de São Paulo

Versão corrigida

1. Indústria têxtil - Processos. 2. Corantes - Extração. I. Costa, Sirlene Maria da, orient. II. Fiaschitello, Ticiane Rossi, coorient. III. Título.

CDD 22.ed. – 677

Nome: SILVA, Patricia Muniz dos Santos

Título: Corantes naturais das cascas das árvores *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville e *Croton urucurana* Baill., nativas do Brasil: extração, tingimento, solidez de cor e caracterização do efluente

Dissertação apresentada à Escola de Artes, Ciências e Humanidades da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Têxtil e Moda.

Área de Concentração:
Têxtil e Moda

Aprovado em: 27 / 09 / 2018

Banca Examinadora

Prof. ^a Dr. ^a	Geórgia Christina Labuto Araújo	Instituição:	ICAQF-UNIFESP
Julgamento:	Aprovado	Assinatura:	_____
Prof. ^a Dr. ^a	Camilla Borelli	Instituição:	FEI
Julgamento:	Aprovado	Assinatura:	_____
Dr.	Kelliton José Mendonça Francisco	Instituição:	EACH-USP
Julgamento:	Aprovado	Assinatura:	_____

Às minhas avós Maria e Lázara, com amor.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente ao universo, pela possibilidade de viver neste momento e realizar grandes descobertas, caminhando um passo de cada vez. Por cada aprendizado e pela possibilidade de conhecer e conviver.

Agradeço imensamente ao meu companheiro de jornada, Ravi, por me dar todo apoio necessário durante a realização deste trabalho, ser meu porto seguro nas tempestades, me mostrar a beleza e a felicidade da vida, cuidar de mim quando eu não conseguia fazer mais nada além de passar horas em frente ao computador, escrevendo, e por me dar todo amor e carinho.

Aos meus amados pais, Isac e Rita, e ao meu amado irmão, Jeferson, por todo carinho, por sempre acreditarem no meu trabalho e me incentivarem a seguir sempre em frente, com determinação. Aos meus queridos familiares e amigos que estiveram ao meu lado durante essa jornada, por me motivarem e me encherem de paz e alegria.

À professora Sirlene da Costa, por aceitar me orientar, por ter sido fundamental para o avanço desta pesquisa e por me motivar a seguir por caminhos que me permitiram amadurecer como pesquisadora. À coorientadora deste trabalho, Ticiane Fiaschitello, pela amizade bela, pela colaboração desde sempre, por todo auxílio na pesquisa e na vida e por sempre me fazer acreditar nos corantes naturais. À coorientadora desse trabalho pelo Programa Novos Talentos, Rayana de Queiroz, pesquisadora no Laboratório de Tecnologia Têxtil (LTT), do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), por todo incentivo e discussões sobre a importância de pesquisas nessa área, desde o delineamento do projeto de pesquisa, e por todo auxílio e dedicação no decorrer deste trabalho. À professora Silgia Costa, que foi uma orientadora para mim, estando sempre presente e indicando os melhores caminhos a seguir. Ao professor Maurício Araújo pela orientação no início deste trabalho e pelas conversas que me fizeram enxergar diversas possibilidades nesse campo de pesquisa.

Aos colegas do mestrado, em especial à Letícia Godoy, à Laís Tigre, à Márcia Silva e à Alessandra Giacomini, pelas trocas acadêmico-científicas e toda contribuição no decorrer do mestrado. Aos colegas do Laboratório de Pesquisa em Têxteis Técnicos (LPTT) pelo apoio e importantes discussões sobre pesquisa científica. Ao Silvio Araújo e ao Ervin Sriubas Junior, por todo apoio nos laboratórios.

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) pela oportunidade de participar do programa Novos Talentos, com bolsa de pesquisa, e usufruir de toda a infraestrutura desse instituto. Aos técnicos e pesquisadores do IPT pela contribuição nos ensaios e na interpretação dos resultados obtidos, que foi de grande importância para a concretização deste trabalho. À

Fundação do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (FIPT) pelo suporte financeiro para o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Centro de Química e Manufaturados (CQuiM), do IPT, em nome da diretora Heloisa Antonoff e do diretor à época em que essa pesquisa foi iniciada, Miguel Papai Junior. A toda a equipe do Laboratório de Tecnologia Têxtil (LTT), do CQuiM, onde eu pude desenvolver esse trabalho, por me auxiliarem em todo o momento e me darem todo o suporte necessário: Fernando de Lima (chefe do laboratório), Gabriele de Oliveira, Douglas Santos, Daniela dos Santos, Gislene Macione, Josefa Jaqueline Cabral, Jurandir Rodrigues, Ana Conceição, Igor Figueiredo, Lucas dos Santos, Ana Luiza Sergio, Beatriz Moreira, Lilian Dourado, Rouvier de Mendonça e Henrique Waghals.

Aos técnicos e pesquisadores do Laboratório de Análises Químicas (LAQ): Shoko Ota, Dirceu Goveia, Josiane Soares, Kelly Manhani, Mariana Lima e Janaina Dias. Aos técnicos e pesquisadores do Laboratório de Árvores, Madeiras e Móveis (LAMM): Luiz Reis, Gisleine da Silva, Raphael Pigozzo, Giuliana Velasco e Raquel Amaral. Ao diretor Adriano de Oliveira e aos técnicos e pesquisadores do núcleo de Bionanomanufatura: Thais Horoiwa e David de Freitas, do Laboratório de Processos Químicos e Tecnologia de Partículas (LPP); Patricia Leo, Antônio Montemor e Leilane Iwamoto, do Laboratório de Biotecnologia Industrial (LBI).

Ao Instituto Florestal e às unidades de conservação onde foram realizadas as coletas das cascas para esse trabalho: Parque Estadual do Juquery e Estação Experimental de Itapetininga. Ao Osny Aguiar, por delimitar as áreas de coleta, pela identificação das espécies e coleta das cascas e estar sempre disposto a esclarecer as minhas dúvidas e me auxiliar nessa etapa. À Cristina Santiago pela identificação das espécies, por me receber tão bem, por todo apoio e por compartilhar seu conhecimento de maneira entusiasta.

À Vicunha Têxtil, em nome de Fabiana Galacho, à Santaconstancia, em nome de José Favilla, ao Senai, em nome de Jorge Rosa, e ao Nelson Trindade pela doação de tecidos para esta pesquisa.

Ao João Paulo Marcicano, à Laís Sidou, à Márcia Silva e ao Jorge Rosa por me auxiliarem na compreensão das análises estatísticas.

Aos membros da banca de qualificação e defesa, Geórgia Labuto, Camilla Borelli e Kelliton Francisco, pelas contribuições riquíssimas ao meu trabalho.

A todos que estiveram ao meu lado e me fizeram acreditar que sim, é possível transformarmos o mundo, basta confiarmos primeiramente em nós.

Recusamo-nos a rebaixar a Terra a um conjunto de recursos naturais ou a um reservatório físico-químico de matérias-primas. Ela possui sua identidade e autonomia como um organismo extremamente dinâmico e complexo. Ela, fundamentalmente, se apresenta como a Grande Mãe que nos nutre e nos carrega [...].

Queremos sentir a Terra em primeira mão. Sentir o vento em nossa pele, mergulhar nas águas da montanha, penetrar na floresta virgem e captar as expressões da biodiversidade. Ressurge uma atitude de encantamento, reponta uma nova sacralidade e desponta um sentimento de intimidade e de gratidão. Queremos saborear produtos naturais em sua inocência, não trabalhados pela indústria dos interesses humanos. [...]. O universo dos seres e dos viventes nos enche de respeito, de veneração e de dignidade.

(BOFF, 2004, p. 28)

RESUMO

SILVA, Patricia Muniz dos Santos. **Corantes naturais das cascas das árvores *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville e *Croton urucurana* Baill., nativas do Brasil: extração, tingimento, solidez de cor e caracterização do efluente.** 2018. 187 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Artes, Ciências e Humanidades, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018. Versão corrigida.

Esse trabalho objetivou investigar o potencial dos extratos aquosos das cascas de barbatimão (*Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville) e sangra d'água (*Croton urucurana* Baill.) como corante natural têxtil. Os extratos foram caracterizados quanto ao pH, o teor de sólidos totais e a estabilidade no armazenamento. Os extratos foram liofilizados e avaliados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Foram realizados experimentos preliminares de tingimento em tecidos multifibra e em diferentes concentrações dos extratos. A partir desses experimentos, foram definidas as variáveis temperatura, tempo e concentração do extrato para o estudo do tingimento por planejamento experimental 2³, em tecidos 100 % algodão e 100 % lã. Os tecidos tingidos em condição otimizada, sem e com mordentes metálicos, foram avaliados quanto à cor, a solidez de cor à luz, à lavagem, à fricção e ao suor. Os efluentes foram coletados e caracterizados quanto ao pH, turbidez, sólidos totais dissolvidos (STD), oxigênio dissolvido, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) e teores de ferro e alumínio dissolvidos. Foram conduzidos ensaios bacteriológicos nos extratos aquosos, etanólicos e liofilizados e nos tecidos tingidos. Os resultados das análises por FTIR indicaram a presença de taninos, lignina e celulose nos extratos. Pelo estudo de estabilidade os extratos possuem duração de 42 dias. Nas análises por TG, os extratos obtiveram perda de massa total similares e não geraram alteração na degradação dos tecidos tingidos. Na análise por DSC os extratos obtiveram picos endotérmico e exotérmico em temperaturas próximas. As melhores condições para o tingimento dos tecidos avaliados é em 98 °C, por 60 min e na concentração de 100 % do extrato. A solidez de cor dos tecidos tingidos variou de baixa a excelente. Os extratos liofilizados apresentaram propriedades antibacterianas. Os efluentes apresentaram valores de STD, DBO, DQO e alumínio e ferro dissolvidos acima dos limites determinados pela legislação nacional. De modo geral, os resultados obtidos indicam que os extratos das cascas de barbatimão e sangra d'água são promissores para serem utilizados como corantes naturais têxteis.

Palavras-chave: Corante natural. Espécie nativa. Tingimento. Indústria têxtil. Bioeconomia.

ABSTRACT

SILVA, Patricia Muniz dos Santos. **Natural dyes from trees barks *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville and *Croton urucurana* Baill., native to Brazil:** extraction, dyeing, color fastness and wastewater characterization. 2018. 187 f. Dissertation (Master of Science) - School of Arts, Sciences and Humanities, University of São Paulo, São Paulo, 2018. Corrected version.

This research aimed to investigate the potential of aqueous extracts of barbatimão (*Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville) and sangra d'água (*Croton urucurana* Baill.) bark as natural textile dyes. The extracts were characterized for pH, total solids content and storage stability. The extracts were lyophilized and evaluated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC). Preliminary dyeing experiments were carried out on multifiber fabrics and at different extracts concentrations. From these experiments, the variables temperature, time and concentration of the extract for the study of dyeing by experimental design 2³ in 100 % cotton and 100 % wool fabrics were defined. Fabrics dyed in optimized condition, using metal mordants and with no mordents, were evaluated by colorimetry, color fastness to light, wash, rubbing and perspiration. The effluents were collected and characterized by pH, turbidity, total dissolved solids (TDS), dissolved oxygen, biochemical oxygen demand (BOD), chemical oxygen demand (COD) and dissolved iron and aluminum contents. Bacteriological tests were conducted on aqueous, ethanolic and lyophilized extracts and on dyed fabrics. The results of the FTIR analysis indicated the presence of tannins, lignin and cellulose in the extracts. By the stability study were found that the extracts have a duration of 42 days. In the TG analyzes, the extracts obtained similar total mass loss and did not generate alteration in the degradation of the dyed fabrics. In the DSC analysis the extracts obtained endothermic and exotherm peaks at near temperatures. The optimized dyeing for the evaluated fabrics is at 98 °C for 60 min and at the concentration of 100 % of the extract. The color fastness of the dyed fabrics ranged from low to excellent. Lyophilized extracts showed antibacterial properties. The wastewater showed values of TDS, BOD, COD and aluminum and iron dissolved above the limits determined by national legislation. In general, the results indicate that barbatimão and sangra d'água extracts are promising for use as natural textile dyes.

Keywords: Natural dye. Native species. Dyeing. Textile industry. Bioeconomics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura da cadeia têxtil e de confecção	32
Figura 2 – Uso dos corantes naturais ao longo da história: (a) Pintura rupestre na Toca do Boqueirão da Pedra Furada; (b) Detalhe de manto em algodão e lã de camelídeo – Paracas, Peru (100-300 EC); (c) Índia Kayapó – Brasil	37
Figura 3 – Perfil típico da curva de tingimento por esgotamento	57
Figura 4 – Escalas cinza para (a) avaliação da alteração da cor e (b) avaliação da transferência da cor.	62
Figura 5 – Seção transversal típica do tronco de uma árvore	63
Figura 6 – Monômeros de taninos hidrolisáveis – (a) ácido gálico e (b) ácido elágico – e condensados – (c) epicatequina e (d) catequina	66
Figura 7 – Barbatimão – <i>Stryphnodendron adstringens</i> (Mart.) Coville: (a) árvore; (b) folhas; (c) frutos; (d) sementes; (e) casca do tronco; (f) madeira	69
Figura 8 – Sangra d'água – <i>Croton urucurana</i> Baill.: (a) árvore; (b) folhas; (c) frutos; (d) sementes; (e) casca do tronco; (f) madeira	72
Figura 9 – Tingimento artesanal de fibras naturais com sangra d'água no Triângulo Mineiro: (a) fibras tingidas com o extrato da casca e (b) tronco com parte da casca retirada para uso como corante natural	74
Figura 10 – Espaço de cor CIELAB	79
Figura 11 – Coleta da casca: (a) medição da circunferência na altura do peito (CAP) do tronco de sangra d'água e (b) retirada da casca do tronco de barbatimão com o uso de formão e martelo	87
Figura 12 – Processamento das cascas coletadas: (a) limpeza em água corrente e (b) quebra com machadinha	88
Figura 13 – Processo de moagem das cascas: (a) moinho de facas durante o processo de moagem das cascas; (b) interior do moinho de facas; (c) cascas antes da moagem; (d) cascas após a moagem	88
Figura 14 – Processo de extração do corante: (a) cascas moídas de molho em água; (b) banho termostático a 16,2 °C; (c) extração em balão de fundo chato conectado a condensador de refluxo, sobre placa aquecedora; (d) extrato sendo filtrado em tecido <i>voile</i> ; e (e) frasco de vidro âmbar para armazenamento dos extratos	89
Figura 15 – Frasco de polietileno de alta densidade na cor preta opaca	93

Figura 16 – Curva de tingimento utilizada nos experimentos preliminares de tingimento com os extratos de barbatimão e sangra d'água em tecido multifibra.....	96
Figura 17 – Curvas de tingimento utilizadas nos experimentos com os tecidos de algodão e lã e extratos de barbatimão e sangra d'água: (a) 40 °C por 20 min; (b) 40 °C por 60 min; (c) 98 °C por 20 min; (d) 98 °C por 60 min; e (e) 69 °C por 40 min.....	100
Figura 18 – Avaliação visual da cor pela escala cinza da amostra tingida com extrato de sangra d'água em condição otimizada, submetida ao ensaio de solidez de cor à lavagem, em comparação ao controle (amostra padrão)	105
Figura 19 – Sondas multiparâmetros (a) Aquaread AP 800 Aquameter e (b) Hanna HI 9828	109
Figura 20 – Regeneração da casca dos exemplares de barbatimão coletados na Estação Experimental de Itapetininga – exemplares (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 e (e) 5	114
Figura 21 – Regeneração da casca dos exemplares de sangra d'água coletados no Parque Estadual do Juquery – exemplares (a) 1 e (b) 2 – e Estação Experimental de Itapetininga – exemplares (c) 1, (d) 2, (e) 3, (f) 4 e (g) 5	115
Figura 22 – Extratos de (a) barbatimão e (b) sangra d'água	116
Figura 23 – Espectros na região do infravermelho dos extratos de (a) barbatimão e (b) sangra d'água	118
Figura 24 – Curvas de TG das amostras dos (a) extratos liofilizados de barbatimão e sangra d'água, (b) tecidos de algodão e (c) tecidos de lã, ambos sem tingimento e tingidos com os extratos de barbatimão e sangra d'água	121
Figura 25 – Curvas de DSC das amostras dos (a) extratos liofilizados de barbatimão e sangra d'água, (b) tecidos de algodão e (c) tecidos de lã, ambos sem tingimento e tingidos com os extratos de barbatimão e sangra d'água	124
Figura 26 – Aspecto das amostras dos extratos de (a) barbatimão e (b) sangra d'água após 15 dias do 1º ensaio de estabilidade acelerado.....	127
Figura 27 – Tecido multifibra tingido com o extrato da casca de barbatimão em diferentes condições	131
Figura 28 – Tecido multifibra tingido com o extrato da casca de sangra d'água em diferentes condições	132
Figura 29 – Efluentes gerados no tingimento com os extratos das cascas de barbatimão e sangra d'água em diferentes condições	136
Figura 30 – Tingimento em diferentes concentrações dos extratos: (a) barbatimão em algodão; (b) barbatimão em lã; (c) sangra d'água em algodão; (d) sangra d'água em lã...	137

Figura 31 – Curvas de regressão das médias dos resultados de K/S para as amostras dos tecidos tingidos em diferentes concentrações: (a) barbatimão em algodão; (b) barbatimão em lã; (c) sangra d'água em algodão; (d) sangra d'água em lã	138
Figura 32 – Gráfico de Pareto da força colorística do tingimento do tecido de algodão com o extrato de barbatimão	146
Figura 33 – Gráfico de Pareto da força colorística do tingimento do tecido de lã com o extrato de barbatimão.....	146
Figura 34 – Gráfico de Pareto da força colorística do tingimento do tecido de algodão com o extrato de sangra d'água	147
Figura 35 – Gráfico de Pareto da força colorística do tingimento do tecido de lã com o extrato de sangra d'água	147
Figura 36 – Força colorística do tingimento de tecido de algodão com o extrato de barbatimão relacionada aos valores das variáveis estudadas.....	148
Figura 37 – Força colorística do tingimento de tecido de lã com o extrato de barbatimão relacionada aos valores das variáveis estudadas.....	149
Figura 38 – Força colorística do tingimento de tecido de algodão com o extrato de sangra d'água relacionada aos valores das variáveis estudadas.....	149
Figura 39 – Força colorística do tingimento de tecido de lã com o extrato de angra d'água relacionada aos valores das variáveis estudadas.....	150
Figura 40 – Gráficos de superfície de resposta dos tingimentos do tecido de algodão com o extrato de barbatimão, relacionando as variáveis: (a) temperatura e tempo; (b) temperatura e concentração do extrato; e (c) tempo e concentração do extrato..	151
Figura 41 – Gráficos de superfície de resposta dos tingimentos do tecido de lã com o extrato de barbatimão, relacionando as variáveis: (a) temperatura e tempo; (b) temperatura e concentração do extrato; e (c) tempo e concentração do extrato..	152
Figura 42 – Gráficos de superfície de resposta dos tingimentos do tecido de algodão com o extrato de sangra d'água, relacionando as variáveis: (a) temperatura e tempo; (b) temperatura e concentração do extrato; e (c) tempo e concentração do extrato..	153
Figura 43 – Gráficos de superfície de resposta dos tingimentos do tecido de lã com o extrato de sangra d'água, relacionando as variáveis: (a) temperatura e tempo; (b) temperatura e concentração do extrato; e (c) tempo e concentração do extrato..	154
Figura 44 – Amostras dos tecidos de algodão e lã tingidas com extrato de barbatimão sem mordente e com mordente sulfato de alumínio e potássio ($KAl(SO_4)_2$) e sulfato ferroso ($FeSO_4$).....	156

Figura 45 – Amostras dos tecidos de algodão e lã tingidas com extrato de sangra d'água sem mordente e com mordente sulfato de alumínio e potássio ($KAl(SO_4)_2$) e sulfato ferroso ($FeSO_4$).....	157
Figura 46 – Amostras de tecido de algodão sem tratamento e em diferentes tratamentos, submetidas a teste antibacteriano com <i>Staphylococcus aureus</i>	164
Figura 47 – Amostras de tecido de algodão sem tratamento e em diferentes tratamentos, submetidas a teste antibacteriano com <i>Klebsiella pneumoniae</i>	165
Figura 48 – Extratos de barbatimão e sangra d'água em diferentes condições, submetidos a teste antibacteriano com <i>Staphylococcus epidermides</i>	166

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Classes de corantes sintéticos e aplicações.....	39
Quadro 2 – Relação de banho para diferentes máquinas de tingimentos	40
Quadro 3 – Corantes sintéticos mutagênicos, carcinogênicos, tóxicos e que podem causar dermatite de contato.....	42
Quadro 4 – Classificação dos corantes naturais de acordo com sua natureza química.....	47
Quadro 5 – Classificação dos corantes naturais pelo <i>Color Index</i>	48
Quadro 6 – Espécies de árvores nativas cuja casca pode ser usada para o tingimento têxtil ...	68
Quadro 7 – Etapas práticas para o desenvolvimento da pesquisa	85
Quadro 8 – Tingimentos realizados com os extratos de barbatimão e sangra d'água em tecido multifibra	95
Quadro 9 – Tingimentos realizados em condição otimizada com os extratos de barbatimão e sangra d'água	101
Quadro 10 – Amostras de tecido de algodão avaliadas quanto à atividade antibacteriana	107
Quadro 11 – Condições de operação do equipamento de ICP-OES para a leitura dos efluentes gerados nos tingimentos com os extratos de barbatimão e sangra d'água	111
Quadro 12 – Principais bandas encontradas nos espectros de FTIR dos extratos de barbatimão e sangra d'água e suas atribuições.....	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Concentração dos extratos de barbatimão e sangra d'água nos banhos de tingimento	97
Tabela 2 – Variáveis, unidades, notações e níveis do experimento fatorial 2^3 com ponto central	98
Tabela 3 – Matriz do planejamento experimental 2^3 utilizada para o estudo da otimização do processo de tingimento com os extratos de barbatimão e sangra d'água	98
Tabela 4 – Volumes dos extratos de barbatimão e sangra d'água e água utilizados para cada concentração dos banhos de tingimento	99
Tabela 5 – Circunferência na altura do peito (CAP) das árvores e dimensões das placas de casca coletadas	112
Tabela 6 – Coordenadas geográficas dos exemplares coletados	113
Tabela 7 – Análises físico-químicas dos extratos de barbatimão e sangra d'água	117
Tabela 8 – Principais eventos de perda de massa das amostras dos extratos liofilizados de barbatimão e sangra d'água submetidas à análise de TG	122
Tabela 9 – Principais eventos de perda de massa das amostras dos tecidos de algodão e lã sem tingimento e tingidos com os extratos de barbatimão e sangra d'água submetidas à análise de TG	123
Tabela 10 – Valores de temperatura e energia das curvas de DSC dos extratos liofilizados de barbatimão e sangra d'água	125
Tabela 11 – Valores de temperatura e energia das curvas de DSC do tecido de lã sem tingimento e tingido com os extratos de barbatimão e sangra d'água	126
Tabela 12 – Avaliação do extrato de barbatimão ao longo do estudo de estabilidade	128
Tabela 13 – Leitura colorimétrica no espaço CIELAB dos tecidos tingidos com o extrato da casca de barbatimão em diferentes condições	133
Tabela 14 – Leitura colorimétrica no espaço CIELAB dos tecidos tingidos com o extrato da casca de sangra d'água em diferentes condições	134
Tabela 15 – Média dos resultados de força colorística (K/S) das amostras dos tecidos de algodão e lã tingidas em diferentes concentrações dos extratos de barbatimão e sangra d'água submetidos ao teste de Tukey*	137
Tabela 16 – Resultados do planejamento experimental completo dos tingimentos com o extrato de barbatimão nos tecidos de algodão e lã	139

Tabela 17 – Resultados do planejamento experimental completo dos tingimentos com o extrato de sangra d’água nos tecidos de algodão e lã	140
Tabela 18 – Análise de variância para o planejamento fatorial completo do tingimento de algodão e lã com o extrato de barbatimão	141
Tabela 19 – Análise de variância para o planejamento fatorial completo do tingimento de algodão e lã com o extrato de sangra d’água.....	142
Tabela 20 – Efeitos estimados individuais e de interação de segunda e terceira ordens dos fatores experimentais sobre a força colorística no tingimento de tecidos de algodão e lã com o extrato de barbatimão	143
Tabela 21 – Efeitos estimados individuais e de interação de segunda e terceira ordens dos fatores experimentais sobre a força colorística no tingimento de tecidos de algodão e lã com o extrato de sangra d’água.....	144
Tabela 22 – Leitura colorimétrica no espaço CIELAB dos tecidos de algodão e lã tingidos com os extratos das cascas de barbatimão e sangra d’água.....	158
Tabela 23 – Solidez de cor à luz dos tecidos de algodão e lã tingidos com os extratos de barbatimão e sangra d’água	159
Tabela 24 – Solidez de cor à lavagem dos tecidos de algodão e lã tingidos com os extratos de barbatimão e sangra d’água	160
Tabela 25 – Solidez de cor à fricção dos tecidos de algodão e lã tingidos com os extratos de barbatimão e sangra d’água	161
Tabela 26 – Solidez de cor ao suor ácido dos tecidos de algodão e lã tingidos com os extratos de barbatimão e sangra d’água	162
Tabela 27 – Solidez de cor ao suor básico dos tecidos de algodão e lã tingidos com os extratos de barbatimão e sangra d’água	163
Tabela 28 – Características dos efluentes dos tingimentos de algodão e lã com os extratos de barbatimão e sangra d’água	169

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AATCC	<i>American Association of Textile Chemists and Colorists</i>
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AEC	Antes da Era Comum
ANOVA	Análise de Variância
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
Art.	Artigo
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATCC	<i>American Type Culture Collection</i>
CAP	Circunferência na altura do peito
C.I.	<i>Color Index</i>
CIE	<i>Commission Internationale de l'Eclairage</i>
CICN	<i>Colour Index Constitution Numbers</i>
CIGN	<i>Colour Index Generic Name</i>
CNI	Confederação Nacional da Indústria
CO	Algodão
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COTEC	Comissão Técnico-Científica do Instituto Florestal
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
EACH	Escola de Artes, Ciências e Humanidades
EC	Era Comum
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
GPS	<i>Global Positioning System</i>
GL	Graus de Liberdade
HT	<i>High temperature</i>
ICMBio	Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade
INPM	Instituto Nacional de Pesos e Medidas
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
ISPN	Instituto Sociedade, População e Natureza

LAMM	Laboratório de Árvores, Madeiras e Móveis
LAQ	Laboratório de Análises Químicas
LBI	Laboratório de Biotecnologia Industrial
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
LPP	Laboratório de Processos Químicos e Tecnologia de Partícula
LPTT	Laboratório de Pesquisa em Têxteis Técnicos
LRAC	Laboratório de Resíduos e Áreas Contaminadas
LTT	Laboratório de Tecnologia Têxtil
OD	Oxigênio dissolvido
OEKO-TEX	<i>International Association for Research and Testing in the Field of Textile and Leather Ecology</i>
p.	Página
PA	Poliamida
PAC	Acrílico
PE	Ponto experimental
PES	Poliéster
PVC	Policloreto de vinila
QM	Quadrado Médio
RGB	<i>Red</i> – vermelho, <i>Green</i> – verde, <i>Blue</i> – azul
SAF	Sistema Agroflorestal
SDC	<i>Society of Dyers and Colourists</i>
SMA	Secretaria do Meio Ambiente
SP	São Paulo
sp.	Espécie
spp.	Várias espécies
SQ	Soma dos Quadrados
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
TG	Termogravimetria
TST	Teor de Sólidos Totais
USP	Universidade de São Paulo
UV	Ultravioleta
WO	Lã

LISTA DE SÍMBOLOS

K/S	Força colorística
%	Porcentagem
nm	Nanômetro
X	Coordenada X
Y	Coordenada Y
Z	Coordenada Z
L*	Luminosidade
a*	Coordenada a*
b*	Coordenada b*
h*	Tonalidade
c*	Saturação
ΔE^*	Diferença de cor
ΔL^*	Diferença de luminosidade
Δa^*	Diferença em vermelho e verde
Δb^*	Diferença em amarelo e azul
R	Reflectância
K	Coeficiente de absorção
S	Coeficiente de dispersão
L	Litro
kg	Quilograma
ppm	Partes por milhão
pH	Potencial hidrogeniônico
h	Hora
°C	Graus Celsius
bar	Bar
g	Grama
m	Metro
cm	Centímetro
g cm^{-3}	Grama por centímetro cúbico
mL	Mililitro
min	Minuto
n°	Número
UNT	Unidade Nefelométrica de Turbidez
mL L^{-1}	Mililitro por litro

mg L ⁻¹	Miligrama por litro
mm	Milímetro
°	Grau
mg	Miligrama
psi	Libra-força por polegada quadrada
cm ⁻¹	Inverso de centímetro
g m ⁻²	Grama por metro quadrado
mol L ⁻¹	Mol por litro
t _{EA}	Tempo de envelhecimento acelerado
t _R	Tempo real
T _{EA}	Temperatura de envelhecimento acelerado
T _A	Temperatura de armazenamento
Q ₁₀	Fator de envelhecimento
mL min ⁻¹	Mililitro por minuto
°C min ⁻¹	Graus Celsius por minuto
μL	Microlitro
in	Polegada
±	Mais ou menos
kPa	Quilopascal
kW	Quilowatt
L min ⁻¹	Litro por minuto
s	Segundo
rpm	Rotações por minuto
W/g	Watt por grama
T _i	Temperatura inicial
T _f	Temperatura final
J g ⁻¹	Joule por grama
F	Valor F calculado
p	p-valor
R ²	Coeficiente de determinação
R ² adj	Coeficiente de determinação ajustado
T	Temperatura
C	Concentração
t	Tempo
mg L ⁻¹ O ₂	Miligrama por litro de oxigênio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	24
2	OBJETIVOS	29
3	BIOECONOMIA	30
4	INDÚSTRIA TÊXTIL	32
5	MODA E SUSTENTABILIDADE	34
6	CORANTES TÊXTEIS	37
7	CORANTES SINTÉTICOS	39
7.1	IMPACTOS AMBIENTAIS	39
7.2	POTENCIAL TOXICOLÓGICO	41
8	CORANTES NATURAIS	44
8.1	MERCADO DE PRODUTOS TINGIDOS COM CORANTES NATURAIS	44
8.2	CLASSIFICAÇÃO QUÍMICA DOS CORANTES NATURAIS	46
8.3	IMPACTOS AMBIENTAIS E POTENCIAL TOXICOLÓGICO	49
8.4	PROCESSOS DE EXTRAÇÃO DE CORANTES VEGETAIS	51
8.4.1	Extração aquosa	51
8.4.2	Extração com solvente orgânico	52
8.4.3	Extração ácida e alcalina	53
8.4.4	Fermentação	53
8.4.5	Extração enzimática	54
8.4.6	Extração ultrassônica e por micro-ondas	54
8.4.7	Extração com fluido supercrítico	55
8.5	TINGIMENTO COM CORANTES NATURAIS	55
8.5.1	Mordente	58
8.5.2	Interação corante-fibra	59
8.6	SOLIDEZ DE COR	60
9	CASCA DE ÁRVORE	63
9.1	MÉTODOS DE COLETA	64
9.2	EXTRATIVOS DA CASCA	65
9.3	CASCAS CORANTES	66
9.4	BARBATIMÃO	69
9.4.1	Distribuição geográfica	70
9.4.2	Uso atual e potencial	70

9.4.2.1	Corante natural.....	71
9.5	SANGRA D'ÁGUA.....	71
9.5.1	Distribuição geográfica.....	73
9.5.2	Uso atual e potencial.....	73
9.5.2.1	Corante natural.....	73
10	OBTENÇÃO DE CASCAS CORANTES	75
10.1	EXTRATIVISMO SUSTENTÁVEL.....	75
10.2	PLANTIO EM SISTEMA AGROFLORESTAL.....	76
10.3	RESÍDUO DA INDÚSTRIA MADEIREIRA	77
11	COR E COLORIMETRIA	78
12	ANÁLISE DE EFLUENTE	81
13	MATERIAIS E MÉTODOS	85
13.1	COLETA DAS CASCAS.....	85
13.1.1	Verificação dos exemplares pós-coleta.....	87
13.2	SECAGEM E MOAGEM DAS CASCAS.....	87
13.3	EXTRAÇÃO DO CORANTE.....	89
13.4	CARACTERIZAÇÃO DOS EXTRATOS.....	90
13.4.1	Determinação do pH.....	90
13.4.2	Análise colorimétrica	90
13.4.3	Determinação do teor de sólidos totais	90
13.4.4	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier	91
13.4.5	Calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria.....	91
13.4.6	Estudo de estabilidade acelerado.....	92
13.4.6.1	Primeiro ensaio.....	92
13.4.6.2	Segundo ensaio.....	93
13.4.6.3	Extrapolação dos resultados	94
13.5	EXPERIMENTOS PRELIMINARES DE TINGIMENTO	95
13.5.1	Avaliação da cor.....	96
13.6	TINGIMENTO EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DOS EXTRATOS	96
13.6.1	Análise estatística.....	97
13.7	EXPERIMENTOS DE TINGIMENTO	97
13.7.1	Análise estatística.....	100
13.8	TINGIMENTO EM CONDIÇÃO OTIMIZADA E COM MORDENTES	101
13.9	SOLIDEZ DE COR DOS TECIDOS TINGIDOS	102

13.9.1	Solidez de cor à luz.....	102
13.9.2	Solidez de cor à lavagem	102
13.9.3	Solidez de cor à fricção	103
13.9.4	Solidez de cor ao suor	104
13.9.5	Avaliação visual dos resultados de solidez de cor	105
13.10	ATIVIDADE ANTIBACTERIANA	106
13.10.1	Tecidos.....	106
13.10.2	Extratos	107
13.11	CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES GERADOS NO TINGIMENTO	108
13.11.1	Sonda multiparâmetros	108
13.11.2	Demanda bioquímica de oxigênio e demanda química de oxigênio	109
13.11.3	Alumínio e ferro dissolvidos	109
14	RESULTADOS E DISCUSSÃO	112
14.1	COLETA DAS CASCAS	112
14.2	CARACTERIZAÇÃO DOS EXTRATOS	116
14.2.1	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier	117
14.2.2	Calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria.....	120
14.2.3	Estudo de estabilidade	126
14.3	EXPERIMENTOS PRELIMINARES DE TINGIMENTO	131
14.4	CURVA DE CONCENTRAÇÃO	136
14.5	EXPERIMENTOS DE TINGIMENTO	138
14.6	TINGIMENTO EM CONDIÇÃO OTIMIZADA E MORDENTAGEM	156
14.7	SOLIDEZ DE COR DOS TECIDOS TINGIDOS	159
14.8	ATIVIDADE ANTIBACTERIANA.....	163
14.9	CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES GERADOS NOS TINGIMENTOS	168
15	CONCLUSÕES.....	171
16	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	174
	REFERÊNCIAS	175

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a preocupação e a consciência ambiental têm favorecido o crescimento da demanda por produtos sustentáveis e ecológicos e processos menos impactantes ao meio ambiente e à saúde humana (HAWS; WINTERICH; NAYLOR, 2014). No contexto da cadeia têxtil e de confecção, muitos processos e produtos utilizados têm sido questionados e reavaliados devido aos danos sociais e ambientais associados a eles e novas alternativas de produção e consumo têm sido exploradas por designers e pesquisadores (BERLIM, 2012; FLETCHER; GROSE, 2011).

A indústria têxtil, considerada uma das indústrias mais poluidoras, utiliza, majoritariamente, corantes sintéticos para o tingimento têxtil (JENA et al., 2015; KANT, 2012; OLIVEIRA et al., 2007). Esses corantes têm sido associados a diversos efeitos prejudiciais, como a poluição causada aos ecossistemas aquáticos e respostas alérgicas, tóxicas e cancerígenas, que são nocivas aos seres humanos (MIRJALILI; NAZARPOOR; KARIMI, 2011; SHAHID; SHAHID-UL-ISLAM; MOHAMMAD, 2013). Associado a isso está o grande consumo de produtos têxteis, principalmente de moda, que se tornam precocemente obsoletos e, por consequência, são substituídos por novos, o que gera o aumento da produção e descarte, contribuindo para a geração de grande quantidade de efluente no processo e, com isso, maiores impactos ambientais (FLETCHER, 2010).

Os corantes naturais, por serem, de modo geral, menos alergênicos e tóxicos que os corantes sintéticos e gerarem efluentes passíveis de serem tratados por biodegradação, têm sido cada vez mais contemplados como uma alternativa ambientalmente menos impactante a certos corantes sintéticos (MIRJALILI; NAZARPOOR; KARIMI, 2011; SHAHID; SHAHID-UL-ISLAM; MOHAMMAD, 2013). Esses corantes foram usados para o tingimento têxtil há milhares de anos. Entretanto, o advento dos corantes sintéticos e sua predominância a partir do século XIX impediram o desenvolvimento e a adaptação dos corantes naturais às novas exigências das tinturarias modernas, o que resultou na abertura de uma lacuna, separando os corantes naturais da demanda dos processos de tingimento atuais (BECHTOLD et al., 2003; LEITNER et al., 2012; SINHA; SAHA; DATTA, 2012a).

Contudo, nos últimos anos, esse quadro vem se revertendo e as pesquisas com corantes naturais estão aumentando, contribuindo para o resgate do conhecimento tradicional e a disseminação de informações sobre técnicas de tingimento natural, alinhado o conhecimento tradicional às pesquisas científicas. Vários grupos de pesquisa têm investigado diferentes corantes naturais, apresentando resultados promissores, principalmente quanto à variedade de

cores resultantes e à propriedade de solidez do corante na fibra tingida (BECHTOLD et al., 2003; SHAHID; SHAHID-UL-ISLAM; MOHAMMAD, 2013).

Entretanto, para os corantes naturais serem considerados como uma alternativa ambientalmente menos impactante que os sintéticos, é necessário considerar alguns aspectos pertinentes a sua produção, seu uso e seu consumo. Para a escolha de um corante natural vegetal, sua produção ou coleta devem ser simples; ele deve estar disponível em quantidade suficiente; a matéria vegetal deve ter alto teor de corante, para não demandar grande quantidade de matéria-prima, e ser de fácil manuseio e armazenamento, possibilitando um processo que não seja muito custoso (BECHTOLD et al., 2003; LEITNER et al., 2012; UGAZ, 1997). Além disso, o corante deve ser de fácil extração com água, para que o material residual tenha uma destinação adequada, sem tratamentos dispendiosos, e o tingimento deve ter aplicabilidade nas máquinas de tingimento já existentes e ser realizado em apenas um banho, sem uso de mordentes que possuam cobre, cromo e estanho, por gerarem efluentes contaminantes (BECHTOLD et al., 2003; GANGLBERGER, 2009). Além disso, as propriedades de solidez de cor dos tecidos tingidos devem ser aceitáveis, os corantes não podem possuir propriedades tóxicas e o substrato tingido não pode apresentar potencial alergênico (BECHTOLD et al., 2003). Essas exigências têm por base possibilitar um uso viável, econômico e sustentável dos corantes naturais pela indústria têxtil.

Aliado a isso, conhecer as possibilidades de espécies úteis para extração de corante natural é importante para viabilizar o uso desses corantes em diferentes localidades e ampliar a cartela de cores possíveis. Dessa forma, observar as possibilidades de espécies disponíveis no Brasil com potencial para serem usadas como corante natural mostra-se como uma alternativa de valorizar suas espécies, uma vez que o país detém a maior biodiversidade do mundo, sendo sua flora a mais rica em espécies (LEITE; CORADIN, 2011).

A biodiversidade, variedade de seres vivos existentes no planeta, é essencial para a vida na Terra, por ser responsável pela manutenção dos serviços ecossistêmicos e, consequentemente, pela saudável qualidade de vida (DIAS, 2011; LEITE; CORADIN, 2011). Ela é a base para diversas atividades econômicas e seu uso potencial se deve à apropriada combinação entre a disponibilidade de matéria-prima, o desenvolvimento de tecnologia e o mercado (DIAS, 2011).

Visando o uso consciente da biodiversidade, a bioeconomia mostra-se como um caminho promissor, por compreender o uso de recursos biológicos renováveis e sua transformação em produtos de maior valor agregado (JANSSEN, 2016). Por se basear no uso de fontes renováveis para o desenvolvimento de produtos, ela está diretamente relacionada à

questão da sustentabilidade (LABUTO; CARRILHO, 2016). Além disso, com a bioeconomia, surgem novas alternativas econômicas, o que pode contribuir com a geração de emprego e renda (CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA, 2014).

Devido à riqueza da biodiversidade brasileira, a bioeconomia se mostra como uma oportunidade de interesse para o país. Para tal, é imprescindível um processo de inovação e investimento em pesquisa e desenvolvimento para que a indústria brasileira se torne competitiva frente a esse novo mercado e consiga desenvolver competências que permitam o uso de suas espécies de forma sustentável, prezando pela conservação dos recursos naturais (CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA, 2014; LABUTO; CARRILHO, 2016). Além disso, é importante o desenvolvimento de produtos comercialmente viáveis, a criação de mercados para produtos ambientalmente sustentáveis e o estabelecimento de políticas que sirvam de base para futuras aplicações, como o incentivo ao uso de tecnologias ambientalmente mais limpas nas indústrias (ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT, 2009b).

No Brasil, os recursos vegetais além de serem fontes de alimentos e serem usados para a obtenção de fibras, madeiras, condimentos, aromas, princípios ativos e medicamentos, são ricas fontes de obtenção de pigmentos (LEITE; CORADIN, 2011). Apesar disso, o potencial de utilização de certas espécies nativas

[...] permanece ainda subutilizado em razão de padrões culturais, fortemente arraigados, que privilegiaram produtos e cultivos exóticos e não visualizaram os benefícios que poderiam ser incorporados a nossa sociedade caso ela soubesse usar, com clarividência e determinação, seus recursos naturais (DIAS, 2011, p. 15).

À vista disso, para consolidar o uso das espécies vegetais nativas é essencial aliar o conhecimento que agricultores familiares e comunidades tradicionais possuem acerca dessas espécies com a adoção de estratégias apropriadas para estimular o uso dos produtos da flora pela indústria, como o fortalecimento das cadeias produtivas e do mercado para esses produtos e o desenvolvimento de pesquisas e ações, inclusive com o governo e a sociedade, voltadas a conhecer e promover seu uso sustentável (DIAS, 2011; LEITE; CORADIN, 2011).

Dos produtos da flora “as cascas de árvores possuem grande importância social cultural e econômica para os seres humanos, e vêm sendo utilizadas para a produção de cortiças, rolhas, canelas, fitoativos e taninos” (FILIZOLA; SAMPAIO, 2015, p. 18). No Brasil, as cascas têm sido coletadas por extrativistas, principalmente, para a produção de fitoativos e taninos a fim

de serem comercializadas tanto em mercados populares como em indústrias químicas, cosméticas, fitoterápicas e farmacêuticas (FILIZOLA; SAMPAIO, 2015).

As cascas também possuem potencial para a extração de corantes naturais para o tingimento têxtil, apesar de não serem comercialmente utilizadas para essa finalidade no Brasil. Todavia, o uso de cascas de árvore para o tingimento têxtil por artesãos no Brasil é relatado por Garcia (1981), Maureau, Fonseca e Altafin (1984) e Ferreira (1998). Ademais, estudos com as cascas de certas espécies já foram realizados, como os de Bechtold, Mahmud-Ali e Mussak (2007c), Pisitsak et al. (2016a) e Punrattanasin et al. (2013). Por conseguinte, cascas de árvores podem ser consideradas como uma fonte potencial de corante natural. Além disso, o estudo de espécies de árvores nativas usadas popularmente como corante natural, que seja direcionado a otimização do processo de tingimento, pode ser uma forma de conhecer novas fontes de corante, aumentar a cartela de cores, desenvolver técnicas mais promissoras para o tingimento e valorizar a flora brasileira.

Como a coleta de cascas de árvores para fins comerciais já é realizada no Brasil, direcionar esse conhecimento para espécies de interesse para uso como corante natural pode não apresentar grandes dificuldades. Para tal, um estudo aprofundado sobre essas espécies, os biomas e vegetações onde elas estão presentes deve ser realizado, a fim de desenvolver um procedimento de coleta que não seja danoso às árvores e ao ecossistema em que elas se encontram. Além disso, outras formas de obtenção de cascas podem ser consideradas, como o plantio em sistema agroflorestal e o uso de resíduos da indústria madeireira.

Nesse contexto, o tingimento natural realizado em produção local com plantas nativas da região pode possibilitar a criação de peças exclusivas a partir de cartelas de cores de cada região, valorizando suas particularidades, como a flora, os pequenos produtores rurais, as comunidades tradicionais e os artesãos locais. O uso de plantas corantes de cada região visa valorizar os tons singulares que podem ser obtidos com elas, uma vez que plantas diferentes que são usadas para obtenção de uma mesma cor podem produzir tons particulares. O amarelo obtido com uma planta da região Sul, por exemplo, pode ser diferente do amarelo obtido por uma planta da região Nordeste, em função do clima e da composição do solo de cada região. Por conseguinte, essa pode ser uma estratégia competitiva diferenciada para empresas do setor têxtil e de confecção inovarem, ao produzirem peças que utilizem corantes naturais para o tingimento, resgatando conhecimentos tradicionais e valorizando a produção local para atender nichos de mercado em que os consumidores estão preocupados com os aspectos ambientais e éticos nos têxteis e vestuário e dispostos a comprar e até mesmo pagar mais caro por produtos que sejam menos danosos ao meio ambiente (JENA et al., 2015; NIINIMÄKI; HASSI, 2011).

Dessa forma, no presente trabalho foi realizado o estudo do tingimento têxtil com o extrato da casca de duas espécies de árvores nativas de ocorrência no Estado de São Paulo, barbatimão (*Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville) e sangra d'água (*Croton urucurana* Baill.), tendo por base o conhecimento acerca do corante extraído de suas cascas e do relato do uso das mesmas encontrado em literatura.

Com isso, pretende-se contribuir para ampliar a literatura disponível sobre: corantes naturais; espécies nativas da flora brasileira de valor econômico atual ou potencial; e saberes tradicionais, pelo resgate de técnicas tradicionais de tingimento. Além disso, espera-se contribuir com o desenvolvimento de novas fontes de corante natural vegetal a partir da otimização do processo de tingimento com as espécies estudadas. Logo, além de contribuir com as recentes pesquisas na área, os resultados dessa pesquisa podem favorecer a consolidação do uso dos corantes naturais vegetais, inclusive de espécies nativas, nas tinturarias modernas.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi estudar o extrato da casca de barbatimão (*Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville) e sangra d'água (*Croton urucurana* Baill.), espécies de árvores nativas do Brasil, como corante natural para o tingimento têxtil.

Visando atingir o objetivo geral, foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- Estudar as espécies quanto a sua descrição botânica, aspectos ecológicos e distribuição geográfica no Brasil;
- Coletar as cascas em unidades de conservação do estado de São Paulo;
- Realizar a preparação das cascas e extração do corante;
- Caracterizar os extratos por meio de análises físico-químicas;
- Realizar estudos preliminares de tingimento em diferentes condições e concentrações dos extratos para definir as variáveis a serem estudadas;
- Otimizar o processo de tingimento por planejamento fatorial e avaliar a influência das variáveis independentes (temperatura, tempo e concentração do corante) na força colorística, K/S (variável dependente);
- Realizar o tingimento com mordentes no processo otimizado;
- Avaliar a solidez de cor à luz, à lavagem, à fricção e ao suor dos tecidos tingidos;
- Avaliar a atividade antibacteriana nos extratos e nos tecidos tingidos; e
- Caracterizar os efluentes gerados nos tingimentos.

3 BIOECONOMIA

O uso do termo bioeconomia remonta à década de 60, com o filósofo tcheco Jirí Zeman, que utilizou a expressão para designar uma ordem econômica que reconhece as bases biológicas de grande parte das atividades econômicas (BIRNER, 2018). Contudo, é com Nicholas Georgescu-Roegen (1906-1994), um dos primeiros economistas a investigar a interação entre as atividades econômicas e o meio ambiente pela termodinâmica, que o termo bioeconomia é delineado e se consolida (MAYUMI, 2002). Segundo Georgescu-Roegen, considerado o “pai” da economia ecológica, bioeconomia não é um ramo da economia, mas uma nova disciplina que combina elementos da biologia evolutiva, da economia convencional e da análise biofísica (MAYUMI, 2002). A bioeconomia ressalta a origem biológica do processo econômico e os problemas humanos associados aos recursos limitados que são desigualmente localizados e apropriados (MAYUMI, 2002).

Bioeconomia, conhecida, também, como “economia de base biológica”, engloba a produção de recursos biológicos e sua conversão em produtos industrializados, alimentos e bioenergia (LEWANDOWSKI et al., 2018a). Além disso, a bioeconomia visa contribuir com a mudança de uma economia baseada em matérias-primas fósseis para uma economia sustentável com base em recursos biológicos (LEWANDOWSKI et al., 2018a). Atualmente, ela já é considerada como “uma realidade que oferece grandes oportunidades e soluções para os principais desafios sociais, ambientais e econômicos, incluindo mitigação das mudanças climáticas, segurança energética e alimentar e eficiência de recursos” (JANSSEN, 2016, p. XXV, tradução nossa).

A bioeconomia coloca em foco o debate referente à sustentabilidade e abarca a utilização responsável dos recursos naturais, como o uso eficiente desses recursos, sua conservação, restauração e reciclagem, contribuindo, dessa maneira, com a transição para uma economia mais sustentável (LEWANDOWSKI et al., 2018b). Para a transição para uma bioeconomia é importante, também, que os consumidores estejam cientes da origem desses produtos para que possam identificar que eles são produzidos de forma mais sustentável e estejam dispostos a pagar mais caro por produtos de maior valor agregado (LEWANDOWSKI et al., 2018b).

O conceito de bioeconomia tem sido promovido na Europa desde o início dos anos 2000, como forma de responder a novas oportunidades, incluindo o aproveitamento econômico da biotecnologia emergente e a substituição do uso de matérias-primas fósseis por matérias-primas

de base biológica para produção de energia e materiais (BIRNER, 2018). Além da Europa, outros países, tanto em desenvolvimento, quanto desenvolvidos, têm adotado estratégias e políticas bioeconômicas (BIRNER, 2018). Devido à riqueza da biodiversidade brasileira, a bioeconomia se mostra como uma oportunidade de interesse para o país. Para tanto, é imprescindível um processo de inovação e investimento em pesquisa e desenvolvimento para que a indústria brasileira se torne competitiva frente a esse novo mercado e consiga desenvolver competências que permitam o uso de suas espécies de forma sustentável, prezando pela conservação dos recursos naturais (CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA, 2014; LABUTO; CARRILHO, 2016). De acordo com a Confederação Nacional da Indústria (CNI) (2014), o Brasil precisa desenvolver o seu potencial em riqueza. Dentre outros aspectos, a CNI aponta que o Brasil deve: “aumentar os investimentos em pesquisa, desenvolvimento e inovação (P&D&I)”; “adensar a base científico-tecnológica do Brasil”, ampliando programas de graduação e pós-graduação de excelência e programas de intercâmbio internacional; “ampliar e modernizar a infraestrutura laboratorial”; “estimular o empreendedorismo no país”; e “disseminar a cultura da inovação” (CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA, 2014, p. 13-15).

Atualmente, a produção de certos materiais é feita com recursos fósseis finitos, como o petróleo, que após o refinamento e processamento é transformado em diferentes produtos, entre os quais estão algumas fibras têxteis e os corantes sintéticos (LOEFFLER et al., 2018). Por outro lado, a bioeconomia pode ser aplicada na indústria com o uso de novas tecnologias, processos e produtos, como por exemplo, na indústria têxtil (PELLI; KANGAS; PYKÄLÄINEN, 2018). Dessa forma, a substituição de produtos oriundos de petróleo por produtos de fontes biológicas pode ser uma estratégia para aproveitar os recursos naturais nacionais e tornar a indústria têxtil brasileira mais competitiva.

4 INDÚSTRIA TÊXTIL

A indústria têxtil é muito importante mundialmente pela sua relevância econômica e social, além de ser muito dinâmica. O setor têxtil e de confecção é muito amplo e envolve diversos segmentos industriais autônomos que constituem uma complexa cadeia produtiva em que a interação entre esses segmentos é fundamental para sua organização (Figura 1) (COSTA; ROCHA, 2009). O processo produtivo se inicia com a produção de fibras químicas ou naturais. Essas fibras são convertidas em fios durante a fiação e eles são, então, levados à tecelagem ou à malharia onde são transformados em tecidos. Os tecidos passam pela etapa de beneficiamento e seguem para a confecção, sendo, posteriormente, comercializados. A etapa de beneficiamento compreende os acabamentos aplicados aos materiais têxteis, inclusive o tingimento têxtil, mas esse pode ser realizado, também, em outras etapas do processo: nos fios ou na peça final.

Figura 1 – Estrutura da cadeia têxtil e de confecção

Fonte: Pimentel (2016).

A cadeia têxtil e de confecção possui interface com a indústria química, devido à necessidade de insumos químicos para tratamentos diversos, e com a indústria de bens de capital, pela necessidade de máquinas e equipamentos ao longo de toda a cadeia (COSTA; ROCHA, 2009). Além disso, o setor se beneficia, também, com pesquisas desenvolvidas em centros de pesquisa e desenvolvimento, escolas técnicas e universidades, que trabalham na

concepção e otimização de novos processos mais tecnológicos e sustentáveis, além de disseminarem conhecimento sobre a área e promoverem novos profissionais.

A produção global da indústria têxtil é liderada pela Ásia, que fabrica cerca de 2/3 dos produtos têxteis. Metade da produção global de têxteis é produzida na China (50,2 %) e o Brasil ocupa o 5º lugar na produção mundial de têxteis (2,4 %), atrás da Índia, Estados Unidos e Paquistão (BEZERRA, 2014). Quanto à produção de vestuário, o Brasil ocupa o 4º lugar na produção mundial, atrás da China, Índia e Paquistão, sendo 97,5 % de sua produção voltada para o mercado interno (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO, 2013).

Apesar de sua posição de destaque na produção global têxtil, o país está se consolidando, nos últimos anos, como importador de produtos da cadeia têxtil (INSTITUTO DE ESTUDOS E MARKETING INDUSTRIAL, 2015). Isso se deve ao crescimento dos produtos têxteis e confeccionados asiáticos no mercado internacional, que aumentou a competição global no setor e desestabilizou os demais países produtores (COSTA; ROCHA, 2009). Contudo, após um recuo na produção nacional de têxteis, de 14,6 % em 2015 e 4,5 % em 2016, e de confeccionados, de 10,8 % em 2015 e 5,8 % em 2016, a produção voltou a crescer em 2017, apresentando um aumento de 5,3 % na produção têxtil e 6,6 % na produção de confeccionados, até maio desse mês (CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA, 2017). As vendas no comércio varejista que também apresentaram recuo em 2015 e 2016, voltaram a crescer em 2017, com um índice de receita nominal de vendas de 8,6 % até maio desse mês (CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA, 2017).

Apesar de apresentar uma retomada no crescimento de produção e vendas, dada essa conjuntura, tornou-se fundamental que as empresas do setor desenvolvam estratégias competitivas diferenciadas (COSTA; ROCHA, 2009). Em países desenvolvidos, a competição pela diferenciação dos produtos e pela conquista de nichos de mercado específicos vem direcionando cada vez mais as empresas do setor, seguindo, também, uma tendência dos consumidores pelo consumo de produtos com marcas e significados específicos e não apenas preços mais baixos (COSTA; ROCHA, 2009). No Brasil, as estratégias voltadas à inovação tecnológica se mostram como relevantes para a inserção das empresas no mercado mundial, com base no desenvolvimento de produtos diferenciados e com maior valor agregado; na busca por novos mercados e fortalecimento da marca; e no desenvolvimento de modelos organizacionais que mesclam o fornecimento de produtos diferenciados com serviços qualificados, prezando sempre pela qualidade dos produtos e pelo respeito socioambiental (COSTA; ROCHA, 2009).

5 MODA E SUSTENTABILIDADE

A moda, inserida na cadeia têxtil e de confecção, é geradora de informação e tendências e possui grande importância por estar relacionada à identidade individual de cada sujeito, sendo uma forma de expressão de seus desejos e emoções (BERLIM, 2012). Atualmente, ela tem sido associada a diversos danos sociais e ambientais causados por processos e insumos usados ao longo da cadeia, como produtos tóxicos e não renováveis; emprego de trabalho escravo ou em subcondições; geração de energia a partir de combustíveis fósseis e consequente emissão de gases poluentes; alto consumo de água e geração de efluentes com alta carga de contaminantes; e excesso de consumo de produtos e produção em massa (BERLIM, 2012). À vista disso, diversos designers e pesquisadores têm buscado alternativas e explorado oportunidades para aperfeiçoar os produtos de moda a fim de reduzir o uso de substâncias químicas e diminuir a poluição, usar os recursos de modo mais eficiente, melhorar os direitos dos trabalhadores e repensar o consumo excessivo desses produtos (FLETCHER; GROSE, 2011).

Apesar da premissa de que “uma das facetas de maior poder da moda é aquela que a reconhece como a mola propulsora do consumo” (BERLIM, 2012, p. 49), gerando a compreensão de que a relação moda-responsabilidade socioambiental é dicotômica, a moda também pode ser compreendida como um fenômeno revolucionário que pode impulsionar mudanças no comportamento dos consumidores, por possibilitar a reflexão e a discussão acerca de temas que se desvelam no mundo contemporâneo, estimulando, muitas vezes, a transgressão de modelos vigentes e a mudança de padrões de consumo (BERLIM, 2012).

Nesse contexto, os designers possuem um papel fundamental ao se engajarem no processo de consolidação de uma moda mais comprometida com a sociedade e com o meio ambiente. Dada a estrutura da indústria de moda, muitos dos aspectos técnicos são orientados por engenheiros têxteis, porém, os designers, por estarem à frente da cadeia de produção devido à etapa de pesquisa e criação, podem influenciar as etapas posteriores de produção e evitar certos impactos (FLETCHER; GROSE, 2011).

Um dos aspectos que tem sido colocado em pauta pelos designers a respeito da indústria da moda é a velocidade da produção e do consumo. O *fast fashion* (moda rápida), modelo baseado na produção padronizada e em massa e no consumo rápido, tem sido, atualmente, questionado (CLARK, 2008; FLETCHER, 2010). Nesse modelo, as peças são produzidas por trabalhadores que recebem baixos salários e, em muitos casos, são explorados e são feitas com tecidos baratos e construção pobre, possuindo vida útil muito curta, além de serem substituídas por peças de novas tendências, o que gera, consequentemente, seu rápido descarte (CLARK,

2008; FLETCHER, 2010). Em contrapartida, o movimento da moda lenta, ou *slow fashion*, representa uma descontinuidade das práticas atuais da cadeia de moda, uma ruptura com os valores baseados no crescimento, propostos pelo *fast fashion* (FLETCHER, 2010). Nesse contexto, rápido e lento não são oposição, mas sim visões de mundo distintas, com lógicas econômicas, modelos de negócio, valores e processos diferentes (FLETCHER, 2010).

Segundo Fletcher e Grose (2011), a moda lenta visa promover: os produtos duráveis e atemporais; a diversidade; a produção em pequena escala; o preço real, incorporando custos sociais e ecológicos; as técnicas de produção tradicionais; os materiais disponíveis na região; e os mercados locais. Dessa forma, ela modifica as relações entre criadores e consumidores, possibilitando as relações de confiança, possíveis apenas em escalas menores e proporciona uma percepção mais ampla dos impactos sobre os recursos, trabalhadores, comunidades e ecossistemas (FLETCHER; GROSE, 2011).

Nessa perspectiva, torna-se muito importante uma reavaliação da escala das atividades concernentes à indústria da moda e a aproximação da produção aos mercados consumidores (FLETCHER; GROSE, 2011). Apesar de profundas implicações, na lógica da produção e distribuição globalizadas em larga escala predomina-se o anonimato ao longo da cadeia, impossibilitando a compreensão dos impactos sociais e ambientais. Além disso, grandes indústrias têxteis ao escolherem um local de produção não levam em consideração, de modo geral, as comunidades, a cultura e o meio ambiente, sendo o fator financeiro o mais importante (FLETCHER; GROSE, 2011). Em contrapartida, passar “a uma escala menor de atividade muda as relações entre materiais, pessoas, lugares, comunidades e meio ambiente” (FLETCHER; GROSE, 2011, p. 106), o que possibilita que os moradores locais percebam as mudanças ambientais e sociais e cobrem devidas mudanças aos produtores, se necessário. Com a produção local, o uso de energia e combustível é reduzido, bem como as consequentes emissões tóxicas, devido ao transporte de produtos do local de produção para os pontos de venda (PAPANEK, 1995). Ademais, as pequenas empresas e negócios locais possuem maior capacidade de design, inovação e criação de produtos personalizados que a produção em larga escala não é capaz de suprir (PAPANEK, 1995).

O uso de matéria-prima produzida localmente para a produção têxtil possui suma importância por vincular um produto a uma região (FLETCHER; GROSE, 2011). Dessa forma, pequenos agricultores envolvidos na cadeia de moda, para se tornarem competitivos com relação à produção em larga escala, criam nichos de cultivo específicos, com apelo de produto tradicional, regional, diversificado e que respeita os ecossistemas, valorizando, assim, o mercado local e garantindo um preço justo (FLETCHER; GROSE, 2011). Além disso, é muito

importante consolidar uma indústria local capacitada para processar pequenos volumes e estimular os consumidores a adequar seu consumo a produtos locais, para justificar a demanda, exigindo, portanto, pensamento criativo de design em muitos níveis (FLETCHER; GROSE, 2011).

Com relação aos produtos utilizados na indústria da moda, os corantes têm um papel muito relevante, já que a

[...] cor é um dos fatores mais importantes do apelo comercial dos produtos de vestuário e foco primordial das tendências de moda no curto prazo, visto que é a maneira mais rápida, barata e segura de mudar o visual, atrair o consumidor e garantir novas vendas (FLETCHER; GROSE, 2011, p. 37).

Dessa forma é muito importante aliar processos menos impactantes com a escolha das cores nos produtos de moda. O interesse por processos mais sustentáveis e inovações técnicas tem contribuído para disseminação do uso de corantes naturais como alternativa aos corantes sintéticos.

Apesar disso, os corantes naturais recebem certas críticas pela indústria devido a limitação da matéria-prima, a difícil reprodutibilidade das cores e a baixa solidez. Para Fletcher e Grose (2011), entretanto, o uso dos corantes naturais não deve ser norteados pelos padrões que a indústria têxtil impõe, devendo estar atrelado ao trabalho dentro dos limites da natureza, em que o planejamento se baseia em matérias disponíveis sazonalmente e a variação de cor e o tingimento desigual abre espaço para uma nova relação com a cor. Com isso, a conexão profunda com a terra, o senso de comunidade e a resistência aos padrões da indústria orientam os profissionais que trabalham com esses corantes (FLETCHER; GROSE, 2011).

Além disso, o uso de corantes naturais está atrelado ao crescente mercado de produtos sustentáveis de alto valor agregado, em que, dentre outras práticas, são adotadas matérias-primas orgânicas e biodegradáveis (CANIATO et al., 2012). As tendências atuais indicam que a sustentabilidade é um modo de atingir consumidores conscientes (CANIATO et al., 2012). Nesse cenário, a moda sustentável é considerada uma vantagem competitiva para as empresas de moda (CANIATO et al., 2012). Dessa forma, o uso de corantes naturais é um modo de agregar valor aos produtos de moda e se mostra como um diferencial para as empresas do setor.

6 CORANTES TÊXTEIS

Há milhares de anos diversas civilizações do mundo manipulam as cores para diferentes finalidades. Os indícios do uso de corantes naturais datam de pelo menos 15.000 anos atrás (SINGH; BHARATI, 2014). Muito são os exemplos do uso das cores ao longo da história da humanidade, como as primitivas pinturas rupestres, que eram realizadas com pigmentos minerais e terrosos; o tingimento de diferentes tipos de fibras, como o algodão, o linho e a seda; o tingimento de madeiras, alimentos e bebidas e as pinturas corporais, que são realizadas até os dias de hoje por várias tribos (Figura 2) (CARDON, 2009; PEZZOLO, 2007). Os primeiros corantes utilizados eram os encontrados na natureza, exigindo a busca por organismos vivos e minerais que obtivessem quantidades consideráveis de corante e o desenvolvimento de formas apropriadas de usá-los (CARDON, 2009).

Figura 2 – Uso dos corantes naturais ao longo da história: (a) Pintura rupestre na Toca do Boqueirão da Pedra Furada; (b) Detalhe de manto em algodão e lã de camelídeo – Paracas, Peru (100-300 EC); (c) Índia Kayapó – Brasil

Fonte: (a) <https://goo.gl/VIMqNf>; (b) <https://goo.gl/4N0m5g>; (c) <https://goo.gl/9TUufB>.

O uso de corante natural para o tingimento têxtil remonta a história de antigas civilizações do mundo, possuindo grande importância econômica e social. Um estudo recente (SPLITSTOSER et al., 2016) identificou o uso do corante índigo de *Indigofera* spp. para o tingimento de algodão, em um tecido encontrado em Huaca Prieta, no Peru, sendo este o mais antigo uso conhecido desse corante, datando de 6.000 anos atrás. Além dessa descoberta, as evidências mais antigas do tingimento têxtil datam de 3.000 AEC na China, 2.500 AEC na Índia e 2.000 AEC no Egito, onde foram encontrados tecidos tingidos de amarelo, vermelho, azul e verde (SINGH; BHARATI, 2014). O conhecimento acerca do tingimento com corantes naturais se difundiu por diversos povos e localidades, chegando, também, à Europa, onde passaram a existir grandes centros de produção e comercialização desses (LILES, 1990; UGAZ, 1997). Os

corantes naturais foram utilizados prioritariamente para dar cor aos têxteis até meados do século XIX.

Uma nova fase para o tingimento têxtil se iniciou em 1856, quando William Henry Perkin, na Inglaterra, descobriu acidentalmente o primeiro corante sintético, a malveína, que permitia a obtenção de tons arroxeados, inclusive um tom púrpura intenso, impossíveis de serem adquiridos com os corantes naturais (BOUCHER, 2010). Como consequência, as pesquisas com corantes sintéticos começaram a crescer e, como eles apresentavam grandes vantagens, tais como qualidade, reprodutibilidade e solidez de cor superior, maior variedade de tons, cores brilhantes, independência da agricultura e serem de manipulação mais simples, houve, com isso, o aumento da produção e aplicação desses corantes (MUSSAK; BECHTOLD, 2009; SHAHID; SHAHID-UL-ISLAM; MOHAMMAD, 2013). Dessa forma, muitas pesquisas com corantes naturais, que se iniciaram principalmente no século XVII, foram descontinuadas e muito do conhecimento acerca dos corantes naturais até aquele momento se perdeu, resultando em seu sucessivo abandono e inibindo seu desenvolvimento de acordo com as exigências das tinturarias modernas (BECHTOLD et al., 2003; MUSSAK; BECHTOLD, 2009).

A partir do desenvolvimento dos corantes sintéticos houve a democratização das cores na moda e as cartelas de cores puderam ser ampliadas (EISEMAN; CUTLER, 2014). Por conseguinte, hoje em dia há a predominância do uso de corantes sintéticos para o tingimento têxtil. Contudo, as pesquisas com corantes naturais têm crescido. Diferentes espécies de planta e resíduos vegetais têm sido investigados quanto à forma de extração do corante, o poder tintorial, as técnicas de tingimento, a toxicidade e a solidez de cor em diferentes fibras têxteis, permitindo, assim, o resgate de técnicas tradicionais de tingimento, a descoberta de novas fontes de corantes naturais e o desenvolvimento de novas técnicas de tingimento natural, o que pode impulsionar a utilização desses corantes nas tinturarias modernas como alternativa aos sintéticos (BECHTOLD et al., 2003; ROSSI et al., 2017; SHAHID; SHAHID-UL-ISLAM; MOHAMMAD, 2013). Como esses corantes não proporcionam uma ampla gama de cores brilhantes, eles devem estar vinculados ao conceito de produto *eco-friendly* e alinhados à natureza com relação aos seus processos e cores resultantes, sendo isso um diferencial que pode ser explorado.

7 CORANTES SINTÉTICOS

O tingimento e a estampagem de tecidos nas lavanderias, estamparias e tinturarias têxteis, atualmente, são realizados predominantemente com corantes e pigmentos sintéticos, que atendem diferentes nichos de mercado e possuem métodos de produção e aplicação muito desenvolvidos. De modo geral, os corantes são solúveis em água e soluções aquosas e estabelecem ligações com as fibras por forças de van der Waals, ligação de hidrogênio e ligação iônica e os pigmentos são aplicados a partir de dispersões, sendo sua ligação com a fibra geralmente obtida por polímeros ligantes (MUSSAK; BECHTOLD, 2009). Há diversas classes de corantes, sendo que cada uma melhor se aplica a finalidades específicas e a tipos de fibras diferentes, como é possível ver no Quadro 1.

Quadro 1 – Classes de corantes sintéticos e aplicações

Classe de corante	Fibras
À tina	Celulósicas
Ácido (aniônico)	Proteicas e poliamida
Azoico	Celulósicas
Básico (catiônico)	Acrílica
Complexos metálicos	Proteicas e poliamida
Direto (substantivo)	Celulósicas, proteicas, poliamida
Disperso	Acetato, triacetato, poliamida, poliéster e acrílica
Reativo	Celulósicas, proteicas e poliamida
Sulfuroso	Celulósicas
Pigmento	Celulósicas

Fonte: Adaptado de Salem (2010, p. 46).

7.1 IMPACTOS AMBIENTAIS

Os corantes sintéticos, em suas diferentes classes, são a maior fonte de poluição de águas no processo de tingimento têxtil (CHAKRABORTY, 2014). Eles são produzidos a partir de frações de petróleo bruto, matéria-prima não renovável, alguns são tóxicos aos ecossistemas e o processo de tingimento gera abundante efluente colorido, devido à grande quantidade de substrato têxtil tingido em equipamentos que necessitam de grande volume de água (MUSSAK; BECHTOLD, 2009; OLIVEIRA et al., 2007; SHAHID; SHAHID-UL-ISLAM; MOHAMMAD, 2013).

Estima-se que a produção anual de corantes sintéticos é de 7×10^5 toneladas, porém de 10 a 50 % desses corantes são perdidos nos efluentes (KHANDEGAR; SAROHA, 2013). Quanto ao consumo de água para o tingimento têxtil, ele irá variar de acordo com processo, a fibra e o corante a serem utilizados, sendo que a relação de banho (massa de substrato têxtil em quilogramas pelo volume de banho em litros) empregada vai depender do processo e do equipamento (Quadro 2). De acordo com o Quadro 2, um processo por esgotamento pode utilizar até 40 L de água para 1 kg de tecido tingido. Contudo, se o consumo de água indireta for considerado (refrigeração, vapor e secagem), o volume de água necessária para o tingimento pode chegar a 200 L por 1 kg de substrato têxtil (MUSSAK; BECHTOLD, 2009).

Quadro 2 – Relação de banho para diferentes máquinas de tingimentos

Processo de tingimento	Máquina de tingimento	Relação de banho (média)
Contínuo	Foulard	0,7 – 0,8
Esgotamento	Jet (airflow) / Jigger	1:3 – 1:5
	Jet (overflow)	1:10 – 1:20
	Barca de torniquete / Paddle	1:20 – 1:40

Fonte: Adaptado de Mussak e Bechtold (2009, p. 319).

Além da grande quantidade de água necessária em certos processos de tingimento, algumas classes de corante requerem alguns auxiliares para o tingimento têxtil. Há diversos problemas associados ao uso de ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) e hidróxido de sódio (NaOH) em tingimento com corante à tina, sulfeto de sódio (Na_2S) em tingimento com corante sulfuroso, hidróxido de sódio (NaOH) e cloreto de sódio (NaCl) em tingimento com corante reativo; produtos esses que aumentam a carga dos efluentes (CHAKRABORTY, 2014). Outros auxiliares, como sais, álcalis, igualizantes, redutores, antirredutores, dispersantes, sequestrantes, antimigrantes, antiespumante, fixadores, oxidantes, peróxidos e mordentes, podem, também, aumentar a carga e a quantidade de químicos tóxicos no efluente (MUSSAK; BECHTOLD, 2009; SALEM, 2010).

Os efluentes gerados no tingimento têxtil, para não causarem grandes impactos ao meio ambiente, devem ser tratados. Existem, hoje em dia, diversas técnicas disponíveis para o tratamento dessas águas residuais. Contudo, elas nem sempre são seguidas de acordo com as normas ou possuem um custo muito alto, tornando-as inacessíveis para indústrias de pequeno porte. Isso ocasiona o retardamento dos avanços para o controle da poluição, principalmente em países em desenvolvimento (KHANDARE; GOVINDWAR, 2015). Ademais, a grande

maioria dos corantes sintéticos não é biodegradável e é resistente à decomposição por meio de métodos físico-químicos (MIJIN; JUGURDZIJA; JOVANCIC, 2007).

O processo natural de purificação dos corpos de água é por biodegradação, um processo lento que se deve a microrganismos presentes nos leitos de água, que digerem as impurezas na presença da luz solar e de oxigênio dissolvido na água, formando gás carbônico (CO₂) e água (CHAKRABORTY, 2014). Quando os efluentes têxteis contendo corante são lançados nos corpos de água sem o devido tratamento, ocorre o aumento da turbidez da água. Isso impede a penetração de luz solar, causando a redução da taxa de fotossíntese das algas e de outras plantas aquáticas e, conseqüentemente, a diminuição da concentração de oxigênio na água, que é essencial para todo o ecossistema aquático (KANT, 2012; KHANDARE; GOVINDWAR, 2015). Com a escassez de luz solar e de oxigênio, os microrganismos não conseguem realizar o processo de biodegradação das impurezas do efluente, o que dificulta o processo de autopurificação da água, comprometendo a qualidade da água e a biota aquática (CHAKRABORTY, 2014). Além disso, as partículas suspensas podem bloquear as brânquias e peixes e levá-los à morte e devido a ocorrência de certos metais e cloro, alguns corantes podem ser letais a algumas formas de vida aquáticas (HOLKAR et al., 2016).

7.2 POTENCIAL TOXICOLÓGICO

Alguns corantes sintéticos são encontrados na literatura como tóxicos para a reprodução; carcinogênicos; mutagênicos; e passíveis de causarem, apesar de baixa incidência, dermatites de contato quando em contato com a pele (BULUT; AKAR, 2012; MIRJALILI; NAZARPOOR; KARIMI, 2011; SHAHID; SHAHID-UL-ISLAM; MOHAMMAD, 2013). Dentre esses corantes se encontram alguns pertencentes às classes dos ácidos, básicos, diretos, dispersos e reativos, como descrito no Quadro 3.

Certos corantes azoicos, quando em contato com a pele, liberam aminas aromáticas que possuem natureza carcinogênica, apresentando risco de câncer para os usuários de artigos tingidos com esses corantes, além de poderem causar alergia (BROOKSTEIN, 2009). Dessa forma, eles possuem uso restrito em alguns países. A União Europeia adotou medidas restritivas com a Diretiva do Parlamento Europeu 2002/61/EC (EUROPEAN PARLIAMENT AND COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION, 2002), proibindo a utilização e a comercialização de produtos têxteis e de couro tingidos com corantes azo que, por clivagem redutora, liberam uma ou mais das 22 aminas aromáticas listadas na diretiva em concentrações detectáveis, acima de 30 ppm.

Quadro 3 – Corantes sintéticos mutagênicos, carcinogênicos, tóxicos e que podem causar dermatite de contato

Classe de corante	Nome do corante <i>Color Index (C.I.)</i>	M	C	T	D	Referência
Ácido	C. I. <i>Acid Black</i> 48				X	Hatch e Maibach (1995)
	C. I. <i>Acid Red</i> 26	X	X	X		European Commission (2014)
	C. I. <i>Acid Violet</i> 17				X	Hatch e Maibach (1995)
	C. I. <i>Acid Yellow</i> 23				X	Hatch e Maibach (1995)
Básico	<i>Brilliant Green</i>				X	Brookstein (2009)
	C. I. <i>Basic Black</i> 1				X	Brookstein (2009)
	C. I. <i>Basic Blue</i> 26		X			OEKO-TEX (2016)
	C. I. <i>Basic Brown</i> 1				X	Brookstein (2009)
	C. I. <i>Basic Red</i> 9	X	X	X		European Commission (2014)
	C. I. <i>Basic Red</i> 46				X	Brookstein (2009)
	C. I. <i>Basic Violet</i> 3		X			OEKO-TEX (2016)
	C. I. <i>Basic Violet</i> 14	X	X	X		European Commission (2014)
	<i>Turquoise</i>				X	Brookstein (2009)
Direto	C. I. <i>Direct Black</i> 38	X	X	X	X	European Commission (2014), Hatch e Maibach (1995)
	C. I. <i>Direct Blue</i> 6	X	X	X		European Commission (2014)
	C. I. <i>Direct Red</i> 28	X	X	X		European Commission (2014)
Disperso	C. I. <i>Disperse Black</i> 1				X	Hatch e Maibach (1995)
	C. I. <i>Disperse Black</i> 2				X	Hatch e Maibach (1995)
	C. I. <i>Disperse Blue</i> 1	X	X	X		European Commission (2014)
	C. I. <i>Disperse Blue</i> 85				X	Hatch e Maibach (1995)
	C. I. <i>Disperse Blue</i> 153				X	Hatch e Maibach (1995)
	C. I. <i>Disperse Blue</i> 373	X				Oliveira et al. (2007)
	C. I. <i>Disperse Orange</i> 11	X	X	X		European Commission (2014)
	C. I. <i>Disperse Orange</i> 13				X	Hatch e Maibach (1995)
	C. I. <i>Disperse Orange</i> 37	X				Oliveira et al. (2007)
	C. I. <i>Disperse Red</i> 15				X	Hatch e Maibach (1995)
	C. I. <i>Disperse Red</i> 19				X	Hatch e Maibach (1995)
	C. I. <i>Disperse Red</i> 137				X	Hatch e Maibach (1995)
	C. I. <i>Disperse Violet</i> 93	X				Oliveira et al. (2007)
	C. I. <i>Disperse Yellow</i> 3	X	X	X		European Commission (2014)
	C. I. <i>Disperse Yellow</i> 4				X	Hatch e Maibach (1995)
Reativo	C. I. <i>Reactive Blue</i> 221			X		Klemola (2008)
	C. I. <i>Reactive Red</i> 241			X		Klemola (2008)
	C. I. <i>Reactive Yellow</i> 176			X		Klemola (2008)

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

M – Mutagênico

C – Carcinogênico

T – Tóxico para a reprodução humana

D – Dermatite de contato

Além dos corantes dispersos apresentados no Quadro 3, a Comissão Europeia (EUROPEAN COMMISSION, 2014) e a *International Association for Research and Testing in the Field of Textile and Leather Ecology* (OEKO-TEX) (2016), que realiza pesquisa e testes em têxteis, classificam 21 corantes dispersos como alergênicos, sendo o seu uso restrito.

Estudos realizados por Klemola (2008) com corantes reativos, mostram que os corantes C. I. *Reactive Red* 241, C. I. *Reactive Yellow* 176 e C. I. *Reactive Blue* 221 são tóxicos, entretanto, os tecidos com composição 100 % algodão e 50 % algodão/50 % modal tingidos com esses corantes não apresentaram toxicidade. Segundo o autor, os produtos tóxicos podem ter sido removidos ou se tornado inativos durante o tingimento. Apesar dos tecidos tingidos com esses corantes não apresentarem toxicidade, é de extrema importância levar em conta o impacto deles no meio ambiente e para o trabalhador que os manipulará, por serem tóxicos. As dermatites de contato têxtil, que podem ser causadas por fibras sintéticas, produtos químicos de acabamento e por certos corantes sintéticos, podem ser ocupacionais e não ocupacionais (LISI et al., 2014). De acordo com os estudos conduzidos por Lisi et al. (2014), a maior incidência de lesões alérgicas ocupacionais relacionadas com certos corantes sintéticos dispersos e básicos foi encontrada nas mãos, devido à manipulação desses corantes. Quanto às lesões não ocupacionais, caracterizadas pelo uso de peças tingidas, tiveram maior ocorrência no peito, nas coxas, no abdômen, nas pernas, nas costas, nas pregas axilares, no pescoço e nos braços, áreas de maior atrito das peças com o corpo.

Apesar de alguns corantes terem seu uso restrito em alguns países, devido aos seus possíveis efeitos nocivos em seres humanos, pode haver outros corantes não listados pelas instituições competentes que possuem efeitos similares (MALINAUSKIENE et al., 2012). Além disso, diversos países em desenvolvimento não possuem uma legislação rigorosa quanto ao uso de corantes sintéticos e certas substâncias perigosas, o que pode resultar no uso de corantes que apresentam risco à saúde humana e ao meio ambiente nos têxteis e confeccionados produzidos nesses países.

8 CORANTES NATURAIS

Os corantes naturais são, de modo geral, atóxicos, não carcinogênicos e biodegradáveis (MIRJALILI; NAZARPOOR; KARIMI, 2011). Os mais utilizados são os provenientes de fonte vegetal, sendo obtidos de várias partes das plantas, como semente, folha, flor, raiz, casca, madeira e fruto. As principais fontes de plantas corantes são as matérias-primas provenientes do meio natural e da agricultura e os resíduos provenientes da agricultura, da silvicultura e das indústrias de alimentos, bebidas, óleos essenciais, entre outras (MUSSAK; BECHTOLD, 2009; ROSSI et al., 2017; SHAHID; SHAHID-UL-ISLAM; MOHAMMAD, 2013).

Para selecionar uma planta a ser usada como corante natural, é fundamental conhecer o teor de corante no material vegetal. A quantidade de corante possível de ser extraído do material vegetal deve ser alta para compensar os investimentos e não demandar grande quantidade de matéria-prima (LEITNER et al., 2012). Além disso, é imprescindível um armazenamento adequado desse material para que ele não perca suas propriedades até o momento da extração (LEITNER et al., 2012).

Como os corantes naturais são provenientes de matéria-prima natural, o tingimento com esses corantes pode não possuir a mesma qualidade sempre, mesmo o extrato sendo oriundo da mesma espécie. Pequenas alterações no solo, no tempo e no clima do local onde a planta foi cultivada e nos nutrientes que recebeu durante seu ciclo de vida podem resultar em composições diferentes dos extratos obtidos da mesma (GEISLER, 2009).

Para a escolha e o efetivo uso dos corantes naturais vegetais para têxteis, deve-se considerar alguns critérios: eles não devem possuir propriedades tóxicas e alergênicas; devem possibilitar uma ampla gama de tons brilhantes, principalmente vermelho, azul, amarelo e preto de alta qualidade; e viabilizar a composição de uma única classe de corante, para que seja possível a criação de cromias por meio da mistura de corantes e mordentes (BECHTOLD et al., 2003; GANGLBERGER, 2009).

8.1 MERCADO DE PRODUTOS TINGIDOS COM CORANTES NATURAIS

Atualmente, os corantes naturais são usados apenas em pequena escala para o tingimento têxtil, principalmente por artesãos (SHAHID; SHAHID-UL-ISLAM; MOHAMMAD, 2013). Na indústria, o uso é restrito a nichos de mercado específicos, sendo utilizado por poucas empresas. Contudo, cada vez mais, novas marcas de produtos de moda têm se enveredado pelo tingimento natural.

No Brasil, algumas marcas já utilizam os corantes naturais para o tingimento das suas peças. Uma das marcas precursoras do tingimento natural no Brasil é da estilista Flávia Aranha. O ateliê de sua marca homônima está localizado na Vila Madalena, em São Paulo. As peças criadas pela estilista são elaboradas em modelagens atemporais, com tecidos de fibras naturais tingidos com corantes naturais de origem renovável, como cascas de árvore, frutos, folhas e raízes (FLAVIA ARANHA, 2018).

A marca Mattricaria, projeto da brasiliense Maibe Marocolo, desenvolve produtos de tecidos naturais tingidos manualmente com pigmentos naturais oriundos de folhas, flores, raízes e sementes (MATTRICARIA, 2018). Além disso, a marca comercializa corantes naturais e *kits* para o tingimento em casa (MATTRICARIA, 2018). A marca Ai Ginska, da designer Marina Stuginski, é focada, principalmente, no tingimento com índigo natural, além de outros corantes naturais (AI GINSKA, 2018). Além de oferecer o serviço de tingimento com índigo de peças enviadas pelos clientes, a designer oferece consultoria para quem quer iniciar uma marca com corantes naturais (AI GINSKA, 2018).

Outra marca brasileira que trabalha com corantes naturais, porém no segmento de moda íntima, é a Bambusa. As peças confeccionadas pela Bambusa utilizam tecido de algodão orgânico colorido ou tingido com corantes naturais de diversas fontes, tais como açafrão-da-terra, acácia, espinafre, jenipapo, entre outras (BAMBUSA, 2018). Ainda no ramo dos corantes naturais, a empresa Etnobotânica (2018) desenvolve e comercializa tintas e pigmentos naturais para diferentes aplicações.

Com exceção da Bambusa, as empresas brasileiras citadas acima oferecem, também, oficinas de tingimento com corantes naturais, como forma de divulgar e difundir o uso dos corantes naturais para o tingimento têxtil. Isso pode demonstrar um crescente interesse por parte do público por essa técnica de tingimento e por produtos tingidos naturalmente. Contudo, é válido ressaltar que o tingimento natural ainda está ganhando forma no Brasil, sendo necessário ampliar a divulgação e o ensino dessa técnica, além de incentivar novas pesquisas para desenvolvimento de processos comercialmente viáveis.

Enquanto no Brasil o uso de corantes naturais pra o tingimento têxtil ainda é muito restrito, em países da Europa e América do Norte, bem como em países com um histórico de uso tradicional desses corantes, como o Peru e a Índia, o tingimento natural está mais consolidado. Além de outras evidências, isso pode ser observado pela carência de livros brasileiros de referência sobre corantes naturais e técnicas de tingimento natural e lojas de produtos especializados.

No Peru, marcas como a *Threades of Peru* (2018), a *Ecotintes* (2018) e a *Aslli* (2018) desenvolvem produtos naturalmente tingidos, valorizando as espécies nativas e as técnicas tradicionais de tingimento. No Canadá, a *Maiwa* (2018) comercializa peças naturalmente tingidas, bem como corantes naturais, produtos auxiliares para o tingimento, materiais para o desenvolvimento de técnicas tradicionais e livros. Além disso, a *Maiwa* possui uma escola têxtil, a *Maiwa School of Textiles*, onde são ministrados diversos cursos sobre técnicas tradicionais têxteis, como o tingimento natural (MAIWA, 2018). Na Europa, empresas como *Wild Colours* (2018), na Inglaterra, *Couleurs de Plantes* (2018), na França e *Natural Dye* (2018), em Amsterdam, comercializam corantes naturais, entre outros produtos auxiliares e equipamentos utilizados para o tingimento têxtil, além de algumas delas realizarem exportação desses produtos.

8.2 CLASSIFICAÇÃO QUÍMICA DOS CORANTES NATURAIS

Os corantes naturais podem ser classificados de acordo com sua classe química, que pode determinar as cores obtidas e o processo de tingimento a ser utilizado (Quadro 4). Certos corantes já se encontram bem consolidados na literatura e, dessa forma, foram classificados dentro de um índice de cor, desenvolvido para identificar corantes e pigmentos (SAXENA; RAJA, 2014). Esse índice é publicado pela *Society of Dyers and Colourists* (SDC) juntamente com a *American Association of Textile Chemists and Colorists* (AATCC). Ele possui a descrição comercial do corante, chamada de *Colour Index Generic Name* (CIGN), que contém a classe química a qual o corante pertence e sua tonalidade (SAXENA; RAJA, 2014; SOCIETY OF DYERS AND COLOURISTS; AATCC, 2016). Caso o corante já possua a estrutura química conhecida, também recebe um número de constituição, conhecido como *Colour Index Constitution Numbers* (CICN) (SAXENA; RAJA, 2014; SOCIETY OF DYERS AND COLOURISTS; AATCC, 2016). No caso do corante natural índigo, por exemplo, seu nome genérico no índice é C.I. *Natural blue* 1, sendo que “C.I.” é *Color Index*, “*Natural*” é o tipo corante e “*blue*” (azul) é a cor do corante (SAXENA; RAJA, 2014). Como esse corante já possui uma estrutura química conhecida, ele tem um número de constituição, que é C.I. 75780. Dos corantes naturais, já foram listados no Color Index 32 vermelhos, 6 laranjas, 3 azuis, 5 verdes, 29 amarelos, 12 marrons, 6 pretos e 1 branco (SAXENA; RAJA, 2014). No Quadro 5 são dados os nomes genéricos e de constituição de alguns corantes naturais já classificados.

Quadro 4 – Classificação dos corantes naturais de acordo com sua natureza química

Classe química	Molécula corante	Cores obtidas	Plantas	Referência
Alcaloide	Berberina	Amarelo	Mahonia (<i>Mahonia</i> spp.)	Hill (1997, p. 18) e Saxena e Raja (2014, p. 42)
			Árvore cúrcuma (<i>Berberis aristata</i> DC.)	
Antocianina	Ciadinina	Roxo, vermelho	Amora-preta (<i>Rubus</i> spp)	Hill (1997, p. 18) e Mussak e Bechtold (2009, p. 322)
			Sabugueiro (<i>Sambucus</i> spp.)	
Antraquinona	Alizarina	Vermelho	Chay root (<i>Oldenlandia umbellata</i> L.)	Hill (1997, p. 18) e Saxena e Raja (2014, p. 49)
			Garança (<i>Rubia tinctorum</i> L.)	
	Pseudo-purpurina	Vermelho	Galium (<i>Galium</i> spp.)	
			Garança (<i>Rubia tinctorum</i> L.)	
	Purpurina	Vermelho	Garança (<i>Rubia tinctorum</i> L.)	
Benzoquinona	Cartamina	Rosa, vermelho	Açafrão-bastardo (<i>Carthamus tinctorius</i> L.)	Saxena e Raja (2014, p. 48)
Carotenoide	Bixina	Laranja, vermelho	Urucum (<i>Bixa orellana</i> L.)	Saxena e Raja (2014, p. 51)
	Crocina	Amarelo	Açafrão (<i>Crocus sativus</i> L.)	Hill (1997, p. 18)
			Gardênia (<i>Gardenia jasminoides</i> J.Ellis)	
	Curcumina	Amarelo	Açafrão-da-terra (<i>Curcuma longa</i> L.)	
Flavonoide	Luteolina	Amarelo	Lírio-dos-tintureiros (<i>Reseda luteola</i> L.)	Hill (1997, p. 18)
	Quercetina	Amarelo, marrom vermelho	Mogno-das-índias-ocidentais (<i>Swietenia mahagoni</i> (L.) Jacq.)	Hill (1997, p. 18) e Saxena e Raja (2014, p. 51)
			50 % das plantas	
	Quercitrina	Amarelo	Carvalho negro (<i>Quercus velutina</i> Lam.)	Saxena e Raja (2014, p. 51)
	Rutina	Amarelo	Bagas de Avignon (<i>Rhamnus</i> spp.)	
Indigoide	Indigotina	Azul	Anileira (<i>Indigofera</i> spp.)	Saxena e Raja (2014, p. 48)
			Pastel (<i>Isatis tinctoria</i> L.)	
Naftoquinona	Juglona	Marrom; laranja; vermelho	Nogueira (<i>Juglans</i> spp.)	Saxena e Raja (2014, p. 48)
	Lawsone		Hena (<i>Lawsonia inermis</i> L.)	
Porfirina	Clorofila	Verde	Alfalfa (<i>Medicago sativa</i> L.)	Mussak e Bechtold (2009, p. 322)
			Espinafre (<i>Spinacia oleracea</i> L.)	
			Urtica (<i>Urtica</i> spp.)	
Tanino	Catequina	Marrom, cinza	Acácia (<i>Acacia catechu</i> (L.f.) Willd.)	Hill (1997, p. 18)

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

Quadro 5 – Classificação dos corantes naturais pelo *Color Index*

Classe química	Molécula corante	Nome C.I.	Número C.I.
Antraquinona	Alizarina	<i>Natural red</i> 6, 8, 9, 10, 11, 12	75330
	Pseudopurpurina	<i>Natural red</i> 14, 9, 8	75420
	Purpurina	<i>Natural red</i> 16, 8	75410
Flavonoide	Luteolina	<i>Natural yellow</i>	275590
	Quercetina	<i>Natural yellow</i> 10, <i>Natural red</i> 1	75670
	Rutina	<i>Natural yellow</i> 10	75740
	Quercitrina	<i>Natural yellow</i> 10	75730
Indigoide	Indigotina	<i>Natural blue</i> 1	75780
Naftoquinona	Juglona	<i>Natural brown</i> 7	75500
	Lawsone	<i>Natural orange</i> 6	75480

Fonte: Adaptado de Saxena e Raja (2014).

O conhecimento acerca da molécula corante presente no material vegetal a ser utilizado como corante natural, ou simplesmente a classe química a qual pertence, pode auxiliar na escolha do melhor método de extração e tingimento com o mesmo. Isso se deve pelo fato de que, com relação aos métodos de extração, certos corantes são solúveis em água, enquanto outros são solúveis em meios mais apolares. Já quanto ao tingimento, certos corantes conseguirão estabelecer ligação com as fibras, outros precisarão de um mordente que possibilite essa ligação. Além disso, o conhecimento acerca do pH e da temperatura ideal para que a molécula não se degrade é muito importante para estabelecer um tingimento otimizado. Ademais, conhecer o comportamento da fibra têxtil que será utilizada no tingimento também é importante, já que cada fibra pode estabelecer ligações diferentes com os corantes e precisam de condições de tingimento específicas. Dessa forma o entendimento acerca do comportamento do corante auxilia a estabelecer previamente as condições para a extração e o tingimento, facilitando a otimização do processo.

Geralmente, a escolha de um corante se baseia nas exigências de cor necessárias para o tingimento de determinada fibra têxtil. De modo geral, cascas que possuem tanino são utilizadas para produzirem tons de marrom e cinza; as espécies que contêm flavonoides são selecionadas para obtenção de cores amarelas; as antraquinonas para os tons de vermelho e os indigoides para os azuis (SAXENA; RAJA, 2014).

8.3 IMPACTOS AMBIENTAIS E POTENCIAL TOXICOLÓGICO

Apesar de serem considerados como biodegradáveis (MIRJALILI; NAZARPOOR; KARIMI, 2011), outros aspectos relacionados aos corantes naturais devem ser considerados para uma avaliação dos impactos ambientais que podem ser causados pelo uso desses corantes.

Em relação à obtenção dos corantes naturais, o cultivo de algumas plantas pode ser realizado com o uso de pesticidas químicos para protegê-las contra pragas (AMMAYAPPAN; JOSE, 2015). Os corantes naturais a serem extraídos dessas plantas ficam suscetíveis a possuir vestígios dessas substâncias (AMMAYAPPAN; JOSE, 2015). Dessa forma, sistemas de produção agroecológicos que valorizam os recursos locais, as técnicas economicamente viáveis, promovem a biodiversidade, a produção orgânica e o manejo sustentável com sustentabilidade e resiliência (ALTIERI; TOLEDO, 2011) devem ser considerados para o plantio dessas espécies. Além disso, algumas espécies são coletadas diretamente do meio natural. Nesse caso, pode haver o risco de superexploração desses recursos, principalmente de corantes naturais oriundos de cascas de árvores, madeiras e raízes, que devem ser obtidos com parcimônia, pois a extração indiscriminada pode danificar as árvores e contribuir para o desmatamento (SAXENA; RAJA, 2014).

No processo de tingimento, o uso de alguns insumos pode gerar efluentes com maior carga de poluição. Um dos principais insumos utilizados no tingimento natural são os mordentes. Atualmente, os mordentes mais comumente utilizados são os sais metálicos, como o sulfato de alumínio e potássio (alúmen), o dicromato de potássio, o cloreto estânico, o sulfato ferroso e o sulfato de cobre (SHAHID; SHAHID-UL-ISLAM; MOHAMMAD, 2013; SINGH; BHARATI, 2014). Apenas uma pequena quantidade desses sais metálicos se fixa nos substratos têxteis, sendo parte descarregada como efluente (SAXENA; RAJA, 2014). O uso desses mordentes nos processos de tingimento gera efluentes contendo íons metálicos, o que pode acarretar um impacto negativo no ambiente e na saúde humana. Dessa forma, é importante considerar os limites prescritos por regulamentações ambientais para esses íons nos efluentes (SHAHID; SHAHID-UL-ISLAM; MOHAMMAD, 2013). Dentre os sais metálicos, o alúmen e o sulfato ferroso são os mais seguros para serem usados como mordente no tingimento têxtil, ocorrendo naturalmente em grande quantidade no meio ambiente; o estanho pode ser usado, porém, até certo limite; entretanto, o cromo e o cobre, pela sua toxicidade, são de uso restrito (BECHTOLD et al., 2003; SAXENA; RAJA, 2014; SHAHID; SHAHID-UL-ISLAM; MOHAMMAD, 2013). Desenvolver processos que melhorem a captação de íons metálicos pelas fibras têxteis, pelo uso de produtos auxiliares, por exemplo, como o ácido metanoico ou

bitartarato de potássio (creme de tártaro) para fibras proteicas e tanino para fibras celulósicas, pode ser um modo de reduzir a quantidade de mordente utilizada no tingimento têxtil (SAXENA; RAJA, 2014).

Além dos mordentes, certos corantes naturais necessitam de determinados produtos químicos para a sua extração ou aplicação, o que pode aumentar a carga do efluente. No caso do tingimento de algodão com o corante índigo, em certas receitas é utilizado hidróxido de sódio (NaOH) e hidrossulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) (AMMAYAPPAN; JOSE, 2015). Certos corantes, por exemplo, precisam ser extraídos em meio ácido, básico ou com certos solventes (AMMAYAPPAN; JOSE, 2015). Para Bechtold et al. (2003) e Ganglberger (2009), a extração do corante apenas com água, sem uso de produtos químicos ou solventes orgânicos, é um requisito importante para o uso dos corantes naturais, já que os efluentes gerados podem ser degradados em processos anaeróbicos convencionais e é possível dar uma destinação adequada ao resíduo vegetal, que é biodegradável e pode ser usado como adubo orgânico ou alimento animal.

Comparativamente ao processo de tingimento convencional, o tingimento natural consome mais tempo e energia, uma vez que é necessário realizar a extração do corante e os processos de mordentagem e tingimento exigem uma duração mais longa para que haja uma boa fixação do complexo corante-mordente na fibra (AMMAYAPPAN; JOSE, 2015). Em processos de tingimento com corantes naturais por esgotamento, Ganglberger (2009) recomenda que a relação de banho seja 1:10 (1 kg de substrato : 10 L de banho), para evitar grandes volumes de água. Além disso, Mussak e Bechtold (2009) consideram que para a extração e o tingimento em água em alta temperatura, o ideal seria a estratégia de combinar os dois processos em sequência, usando, imediatamente após a extração do corante, o extrato quente para o tingimento, o que geraria uma economia de cerca de 60 % de energia. Outra consideração importante, apontada por Bechtold et al. (2003) quanto ao tingimento com corantes naturais, é a utilização de apenas um banho de tingimento, evitando etapas intermediárias, o que torna o processo mais econômico, em consumo de energia, água e tempo.

Quanto aos problemas relacionados à saúde humana, é necessário a realização de estudos toxicológicos relativos aos efeitos dos corantes naturais, bem como dos produtos auxiliares no tingimento, para quem os manipula ou utiliza as peças naturalmente tingidas. Diversos corantes naturais são utilizados como medicamento em sistemas tradicionais de medicina, contudo, é necessário que sejam realizados estudos sistemáticos para a comprovação dos efeitos na saúde pelo uso de peças com esses corantes (AMMAYAPPAN; JOSE, 2015).

8.4 PROCESSOS DE EXTRAÇÃO DE CORANTES VEGETAIS

O processo de extração do corante da espécie vegetal é muito importante para o tingimento, pois a qualidade e a quantidade de corante extraído serão fatores determinantes para o tingimento do substrato. Além disso, as fontes vegetais possuem outros componentes, além dos corantes, o que torna fundamental o conhecimento acerca da solubilidade e natureza desses materiais para que, durante a extração, a maior parte do extrato seja constituída de moléculas corantes, requisito importante, também, para a preparação de corantes naturais purificados (SAXENA; RAJA, 2014). O custo necessário para o procedimento, as regulações específicas do país e o resultado final do tingimento no substrato são fatores que devem, também, serem levados em consideração para a escolha do melhor método de extração (CHAKRABORTY, 2014). Processos mais tradicionais usados por artesãos, tal como ferver o material vegetal juntamente com o substrato têxtil, não possibilitam a reprodutibilidade das cores, sendo mais adequado para pequena escala (SINGH; BHARATI, 2014).

8.4.1 Extração aquosa

A extração aquosa é o método mais tradicional para extrair o corante de vegetais e outros materiais, sendo utilizado ao longo da história até os dias de hoje (CHAKRABORTY, 2014). Para esse método, a matéria vegetal deve ser seca, cortada em pequenos pedaços e, de preferência, triturada para melhorar a eficiência da extração (CHAKRABORTY, 2014; SAXENA; RAJA, 2014). Posteriormente, o material vegetal deve ser imerso em água durante um período de tempo, podendo ser durante a noite, para deixar a estrutura celular mais solta, sendo, depois, fervido durante um tempo específico e filtrado para separação dos resíduos vegetais (CHAKRABORTY, 2014; SAXENA; RAJA, 2014; SINGH; BHARATI, 2014). A absorvância do extrato deve ser mensurada a fim de garantir resultados reprodutíveis (SINGH; BHARATI, 2014).

O extrato aquoso é facilmente aplicado em substratos têxteis, pois o tingimento geralmente é realizado em meio aquoso. Entretanto, o tempo prolongado de extração; o uso de temperatura alta e consequente alto gasto de energia; o baixo rendimento do corante, por só ser possível extrair moléculas corantes polares; e a extração de outras substâncias solúveis em água, tais como açúcares, que devem ser removidas se o extrato for concentrado em forma de pó; são considerados como desvantagens nesse processo.

Na literatura são encontrados usos desse método para extração de corantes naturais para aplicação têxtil. Ganglberger (2009) recomenda que a extração aquosa seja feita na relação de 1:10, ou seja, 1 kg de planta corante para 10 L de água. Leitner et al. (2012) extraíram o corante de tango (*Solidago canadenses*) com água na relação 1:10, por 1 h em temperatura de ebulição para a obtenção de concentrado natural para o tingimento têxtil. Punrattasian et al. (2013) realizaram extração aquosa da casca de *Rhizophora apiculata* Blume utilizando a relação 1:10 e fervendo durante 1 h. O extrato foi utilizado para o tingimento de seda. Obtiveram, com esse extrato, o tingimento ótimo nas condições de temperatura a 90 °C, tempo de tingimento de 60 min e pH 3. Em um estudo comparativo da eficiência da extração do corante natural, Hasan et al. (2015) realizaram a extração do corante das folhas de hena (*Lawsonia inermis* L.) em água, etanol, metanol e acetona, na relação 1:20, durante 3 h no ponto de ebulição dos solventes. A força de cor relativa do extrato aquoso foi inferior dentre os quatro solventes. Nesse caso, provavelmente as moléculas corantes da planta não são muito solúveis em água, sendo mais apolares. A extração aquosa é encontrada, também, para a extração de corante de açafrão-da-terra (*Curcuma longa*) e casca de romã (*Punica granatum*) (PRABHU; TELI, 2014), folha de eucalipto (*Eucalyptus* sp.) (MONGKHOLRATTANASIT et al., 2013; RUNGRUANGKITKRAI et al., 2013), pétalas de *Butea monosperma* (SINHA; SAHA; DATTA, 2012a) e bagaço seco de uva prensada (BECHTOLD; MAHMUD-ALI; MUSSAK, 2007b).

8.4.2 Extração com solvente orgânico

O corante de muitas espécies vegetais pode ser extraído utilizando solventes orgânicos, tais como etanol, metanol, acetona, éter de petróleo, clorofórmio e misturas entre solventes, como etanol e metanol ou água e etanol (SAXENA; RAJA, 2014). A extração com água e etanol é uma das mais eficientes por possibilitar a extração de compostos e corantes tanto polares, como apolares (SAXENA; RAJA, 2014).

Nesse processo, assim como na extração aquosa, a matéria vegetal é triturada e submetida à extração, onde a temperatura e o tempo irão depender do solvente utilizado, sendo, em certos casos, realizada em uma temperatura mais baixa que a extração aquosa, o que diminui a probabilidade de degradação de algumas moléculas sensíveis à temperatura (CHAKRABORTY, 2014; SAXENA; RAJA, 2014; SINGH; BHARATI, 2014). Posteriormente, a solução é filtrada e o solvente pode ser recuperado por destilação ou reutilizado, facilitando o processo de purificação da cor (SAXENA; RAJA, 2014). Alguns

aspectos podem ser apontados como desfavoráveis, como a presença de solventes residuais tóxicos que não conseguiram ser recuperados; a extração conjunta de materiais cerosos; e a realização do tingimento em meio aquoso, que pode ser prejudicado por alguns solventes não serem facilmente solúveis em água (SAXENA; RAJA, 2014)

8.4.3 Extração ácida e alcalina

Alguns corantes naturais estão na forma de glicosídeos na matéria vegetal e podem ser extraídos em meios ácidos ou alcalinos, uma vez que esses meios facilitam a hidrólise de glicosídeos, aumentando o rendimento dos extratos (SAXENA; RAJA, 2014). Utiliza-se, geralmente, carbonato de sódio (Na_2CO_3) ou hidróxido de sódio (NaOH) para extrações alcalinas e ácido clorídrico (HCl) para extrações ácidas (SINGH; BHARATI, 2014). Para esse processo, o material vegetal deve ser imenso na solução, fervido a 100 °C (ou outra temperatura pré-definida) e, posteriormente, filtrado para separação dos resíduos (SINGH; BHARATI, 2014).

A extração ácida pode ser usada para certos corantes de flavona, prevenindo, assim, a degradação oxidativa (SAXENA; RAJA, 2014). Grupos fenólicos, por serem solúveis em álcali, podem ser extraídos em solução alcalina (SAXENA; RAJA, 2014). O corante das sementes de urucum (*Bixa orellana* L.) também pode ser extraído em meio alcalino com o uso de hidróxido de potássio (KOH) ou hidróxido de sódio (NaOH) (VILAR et al., 2014).

Alguns materiais corantes, por serem sensíveis ao pH, podem ser destruídos nesse processo, sendo importante a análise prévia dos mesmos (SAXENA; RAJA, 2014). Contudo, esse processo é importante por possibilitar a extração de diferentes corantes de uma mesma espécie, já que os materiais vegetais possuem diferentes constituintes químicos, gerando tingimentos com tonalidades e solidez de cor diferentes (SAXENA; RAJA, 2014).

8.4.4 Fermentação

O método de extração por fermentação se baseia no uso de enzimas produzidas pelos microrganismos presentes na atmosfera ou no material vegetal para auxiliar a extração do corante natural, onde ele é reduzido para sua forma leuco, que é solúvel em água (JOHN, 2009; SAXENA; RAJA, 2014). As espécies que contêm índigo são os principais exemplos desse tipo de extração, como as do gênero *Isatis* e *Indigofera* (JOHN, 2009; SAXENA; RAJA, 2014). Nesse processo, as folhas dessas espécies são esmagadas, embebidas em água morna e deixadas

em repouso por algumas horas ou dias, quando ocorre a fermentação enzimática (JOHN, 2009; SAXENA; RAJA, 2014). O glicosídeo indican, presente nas folhas, é dividido em glicose e indoxil durante a fermentação (SAXENA; RAJA, 2014). Após a fermentação, o líquido amarelo, contendo o indoxil, é batido em cuba, onde o indoxil é oxidado pelo ar para indigotina insolúvel azul que se precipita e se deposita no fundo. Esse precipitado é, então, lavado, espremido para retirar o excesso de água e armazenado em estado sólido para uso posterior (SAXENA; RAJA, 2014). As desvantagens desse processo são a longa duração do mesmo, a necessidade de se realizar a extração logo após a colheita do material vegetal e o mau cheiro produzido durante a fermentação (SAXENA; RAJA, 2014).

8.4.5 Extração enzimática

A extração de corantes naturais por enzima é particularmente interessante para materiais vegetais duros, como cascas e raízes (SAXENA; RAJA, 2014). As enzimas disponíveis comercialmente, como celulase, amilase e pectinase, quebram os materiais circundantes e a parede celular da planta, que contêm celulose, amido e pectina, facilitando a extração do corante (SAXENA; RAJA, 2014; SINGH; BHARATI, 2014).

8.4.6 Extração ultrassônica e por micro-ondas

A energia de ultrassom e de micro-ondas pode aumentar a eficiência da extração de certos corantes naturais pelo baixo uso de solvente, melhor rendimento e redução de consumo de energia, pois o processo é mais rápido e a temperatura requerida para o processo é menor (CHAKRABORTY, 2014; SAXENA; RAJA, 2014).

Na extração por ultrassom, o material vegetal é tratado com água ou outro solvente na presença de ultrassom (SAXENA; RAJA, 2014). O ultrassom cria pequenas bolhas no líquido, que se expandem e estouram rapidamente, aumentando a temperatura e a pressão no processo, o que resulta no aumento da eficiência da extração (SAXENA; RAJA, 2014). Esse processo também pode ser utilizado em temperaturas mais baixas, sendo de interesse para extração de moléculas de corante sensíveis ao calor (SAXENA; RAJA, 2014). Já a extração com micro-ondas utiliza uma quantidade muito pequena de solvente na presença de uma fonte de energia de micro-ondas e ocorre em uma velocidade mais rápida que outros processos de extração (SAXENA; RAJA, 2014; SINGH; BHARATI, 2014).

8.4.7 Extração com fluido supercrítico

Dentre os processos de extração e purificação de produtos naturais, o uso de fluido supercrítico é uma área emergente e promissora, principalmente em termos ambientais, por ser um processo seguro, não inflamável, não tóxico, limpo e por gerar baixo volume de resíduo (CHAKRABORTY, 2014; SAXENA; RAJA, 2014; SINGH; BHARATI, 2014). Para a extração com fluido supercrítico, utiliza-se um gás acima de seus valores críticos de pressão e temperatura, que nesse estado, por possuir menor tensão superficial que um líquido, consegue se espalhar mais facilmente sobre uma superfície e, por sua viscosidade baixa, possui difusividade boa e interage melhor com o material vegetal (SAXENA; RAJA, 2014). Além disso, com o aumento da pressão e da temperatura aumenta-se a solubilidade das substâncias nos solventes, dessa forma, o fluido supercrítico é capaz de dissolver substâncias como um líquido (SAXENA; RAJA, 2014).

Utiliza-se, geralmente, dióxido de carbono (CO_2) para a extração nesse processo, nas condições de temperatura entre 32 e 49 °C e pressão entre 73,8 e 241,3 bar (SAXENA; RAJA, 2014). Por não precisar de temperatura muito alta, as qualidades organolépticas e os ingredientes ativos dos extratos não são afetados (SINGH; BHARATI, 2014). O CO_2 é uma molécula apolar, dessa forma, para extração de compostos polares utiliza-se um co-solvente para melhorar sua solubilidade, sendo o álcool etílico, o acetato de etilo e a água os melhores co-solventes para a extração de corantes naturais (SAXENA; RAJA, 2014; SINGH; BHARATI, 2014). Ao final da extração, é possível remover o dióxido de carbono do extrato e recuperá-lo com a redução da pressão (fase de expansão), onde ele passa de seu estado supercrítico para o estado gasoso (SINGH; BHARATI, 2014). O alto custo do equipamento e a má extração de substâncias polares são as desvantagens desse método (SAXENA; RAJA, 2014).

8.5 TINGIMENTO COM CORANTES NATURAIS

O tingimento têxtil consiste em uma modificação físico-química de um substrato têxtil, de modo a alterar a sua coloração (CLARK, 2011; SALEM, 2010). Geralmente, o tingimento é realizado de maneira que a cor se torne uniforme, estando sua qualidade associada à igualização da cor ao longo de toda a extensão do substrato (CLARK, 2011). A cor do substrato pode ser influenciada pela sua textura e construção, bem como pelos tratamentos que podem ser aplicados no substrato antes ou após o tingimento (CLARK, 2011).

Os processos de tingimento atuais, de modo geral, podem ser aplicados para o tingimento com corantes naturais. Dessa forma, as máquinas já existentes para tingimento têxtil com corantes sintéticos podem ser utilizadas para corantes naturais, o que é apresentado por Ganglberger (2009) como um requisito para o uso desses corantes nas tinturarias modernas.

Os processos de tingimento podem ser divididos em dois sistemas: esgotamento e contínuo (SALEM, 2010). Nos processos de tingimento contínuo, o tingimento e a fixação do corante no substrato ocorrem continuamente, sendo realizado em peças de tecido, que passam abertas por cada equipamento do processo (CLARK, 2011). O corante pode ser aplicado no tecido diretamente; através de pulverização ou impressão no substrato; ou por imersão contínua do tecido no banho de corante e posterior retirada do excesso do banho por rolos compressores no *foulard* (CLARK, 2011; SALEM, 2010). Ao passar pelo *foulard*, parte do banho é forçada para dentro do tecido e outra retorna ao chassi (CLARK, 2011; SALEM, 2010). A quantidade de banho que ficará no substrato dependerá do *pick-up* selecionado, que é controlado pela pressão dos rolos compressores (CLARK, 2011). A fixação do corante pode ocorrer por ar quente, vapor, repouso a frio, repouso a quente ou banho novo (SALEM, 2010). Esse processo foi utilizado por Rungruangkitkrai et al. (2013) e Mongkholrattanasit et al. (2011) para o tingimento com corantes naturais.

O método por esgotamento (ou à exaustão) é o mais comumente utilizado no tingimento natural, como é possível constatar nas pesquisas realizadas por Bechtold, Mahmud-Ali e Mussak (2007a), Rossi et al. (2017) e Prabhu e Teli (2014). No tingimento por esgotamento, o corante é total ou parcialmente solúvel no banho, sendo, ao longo do processo, transportado do banho para as fibras, por substantividade, a partir do movimento do substrato têxtil ou do banho de tingimento; em alguns casos, de ambos (CLARK, 2011; SALEM, 2010). Para que haja uniformidade na cor, o banho precisa ser agitado o suficiente, mas sem ser muito intenso para não danificar o substrato têxtil (SALEM, 2010). Ao longo do processo, o corante é adsorvido sobre a superfície da fibra e é, posteriormente, difundido para toda a fibra, podendo realizar interações químicas ou físicas dependendo de sua natureza e a natureza da fibra (CLARK, 2011). O tingimento por esgotamento envolve um gradiente de temperatura, que se inicia com a temperatura ambiente e é aumentada lentamente até a temperatura final, que dependerá da fibra e do corante que serão utilizados (Figura 3) (CLARK, 2011).

Figura 3 – Perfil típico da curva de tingimento por esgotamento

Fonte: Clarck (2011, p. 4)

Para a escolha do melhor processo de tingimento é importante conhecer, também, a classificação do corante natural quanto ao seu método de aplicação. Eles podem ser classificados como: corantes à tina, corantes diretos e corantes que precisam de mordente.

Os corantes à tina são insolúveis em água e, para que fiquem disponíveis no banho de tingimento, devem ser reduzidos pelo processo de fermentação¹ ou quimicamente, com o uso de álcalis, para sua forma leuco, que é solúvel em água (JOHN, 2009; LILES, 1990). Quando o substrato têxtil é imerso no banho de tingimento, o corante leuco solúvel consegue penetrar nas fibras, sendo oxidado assim que o substrato é retirado do banho e exposto ao ar, voltando a sua coloração inicial na sua forma insolúvel (LILES, 1990). Após esse processo, o corante será mantido dentro e na superfície do substrato, prioritariamente por interação física com a fibra (LILES, 1990).

Os corantes diretos (ou substantivos) se ligam diretamente à fibra têxtil, sem necessitar de mordente, ou possuem mordente em sua composição, que auxilia na fixação, como o tanino presente em espécies vegetais (LILES, 1990). Alguns exemplos desses corantes são o açafrão-da-terra (*Curcuma longa* L.), o açafrão (*Crocus sativus* L.) e o urucum (*Bixa orellana* L.) (HILL, 1997; LILES, 1990). Eventualmente, mordentes podem ser usados no tingimento com os corantes diretos para a alteração da tonalidade final do substrato têxtil, ampliando, assim, a gama de cores possíveis (LILES, 1990; MUSSAK; BECHTOLD, 2009; SHAHID; SHAHID-UL-ISLAM; MOHAMMAD, 2013).

¹ Ver item 8.4.4 sobre extração por processo de fermentação.

Quanto aos corantes que precisam de mordente, conhecidos também como adjetivos, por não possuírem afinidade com a fibra, precisam formar uma ligação com o mordente para serem fixados, como a garança (*Rubia tinctorum* L.) (HILL, 1997; PATEL, 2011; SINGH; BHARATI, 2014). Os corantes adjetivos constituem a maior classe de corantes naturais.

8.5.1 Mordente

Atualmente, os mordentes mais comumente utilizados para o tingimento têxtil são os sais metálicos, que além de auxiliarem na fixação dos corantes na fibra podem alterar a cor final do substrato têxtil. Isso acontece porque os corantes naturais formam, juntamente com os mordentes, complexos corantes insolúveis, sendo que a cor desses complexos se difere para cada tipo de metal (SAXENA; RAJA, 2014). De modo geral, os mordentes de sais de ferro tornam as cores mais escuras e os de sais de alumínio proporcionam cores mais brilhantes, sem influenciar na tonalidade (MUSSAK; BECHTOLD, 2009).

Com relação aos aspectos ambientais, pesquisas vêm sendo realizadas a fim de se aprofundar no uso de biomordentes como alternativa aos mordentes de sais metálicos. Biomordentes são plantas com alto teor de tanino ou hiperacumuladoras de metais (SHAHID; SHAHID-UL-ISLAM; MOHAMMAD, 2013).

Diferentes partes das plantas podem conter taninos, que são compostos polifenólicos solúveis em água (SHAHID; SHAHID-UL-ISLAM; MOHAMMAD, 2013). Os grupos hidroxilo fenólicos presentes nos taninos formam ligações eficazes com as fibras e os corantes, ajudando na fixação da cor no substrato têxtil (SHAHID; SHAHID-UL-ISLAM; MOHAMMAD, 2013). Além de auxiliarem no tingimento, os taninos podem produzir no substrato tingido tons de amarelo, marrom, cinza e preto (PATEL, 2011). Diversas espécies são usadas como fonte de tanino para mordente, como a acácia (*Acacia catechu*), o eucalipto (*Eucalyptus* spp.), a romãzeira (*Punica granatum*) e o tamarindeiro (*Tamarindus indica*) (SHAHID; SHAHID-UL-ISLAM; MOHAMMAD, 2013).

Dentre as espécies hiperacumuladoras de metais está o símploco (*Symplocos* sp.) e a *Eurya acuminata*, que são hiperacumuladoras de alumínio, e a *Pyrus pashia*, que é hiperacumuladora de cobre (SHAHID; SHAHID-UL-ISLAM; MOHAMMAD, 2013). Essas espécies podem, portanto, substituir os mordentes de alumínio e de cobre respectivamente. Segundo Shahid, Shahid-Ul-Islam e Mohammad (2013), o uso de plantas hiperacumuladoras de metal é um método alternativo promissor, pois reduz a dependência de mordentes de sal metálico que podem ser tóxicos.

Os métodos de aplicação do mordente podem ser divididos em três: pré-mordentagem, mordentagem simultânea e pós-mordentagem (MUSSAK; BECHTOLD, 2009; SINGH; BHARATI, 2014). Em alguns casos, dependendo do resultado esperado, é possível combinar mais de um método (SINGH; BHARATI, 2014). A pré e a pós-mordentagem requerem um banho separado do tingimento, onde o substrato será tratado com o mordente, necessitando, assim, de uma quantidade maior de água, contudo, evitando que o mordente e as moléculas do corante reajam fora da fibra. Por outro lado, na mordentagem simultânea, o mordente é adicionado ao banho de tingimento, diminuindo o número de etapas no tingimento, sendo um processo mais econômico (MUSSAK; BECHTOLD, 2009). Contudo, na mordentagem simultânea, não é possível reaproveitar o banho de tingimento, por estar contaminado com o mordente (MUSSAK; BECHTOLD, 2009). É importante o estudo do método de aplicação do mordente, pois o adequado processo de mordentagem pode ser eficaz para auxiliar na interação entre o corante e a fibra têxtil.

8.5.2 Interação corante-fibra

No tingimento têxtil podem ocorrer interações físicas e químicas, como ligação covalente, iônica, de hidrogênio, de coordenação e força de van der Waals (RÄISÄNEN, 2009). O tipo de interação vai depender da estrutura do corante e da fibra.

Os compostos naturais possuem grupos O ou OH (hidroxila) que são, de modo geral, os responsáveis pela ligação direta entre as moléculas dos corantes naturais e as fibras têxteis (RÄISÄNEN, 2009). Outra forma de ligação entre o corante natural e a fibra é pela formação de ligações de coordenação com os átomos de metal dos mordentes (RÄISÄNEN, 2009).

Além disso, a estrutura da molécula do corante também pode interferir nessa interação. A molécula de certos corantes, devido às ligações simples de sua estrutura química, podem se torcer, fazendo com que os grupos funcionais fiquem em posições onde são incapazes de formar ligações com a fibra (RÄISÄNEN, 2009). Por conseguinte, moléculas planas e firmes, como as antraquinonas, são melhores para o tingimento têxtil (RÄISÄNEN, 2009).

Uma boa interação entre a fibra e a molécula do corante pode auxiliar o substrato têxtil a possuir boas propriedades de solidez de cor.

8.6 SOLIDEZ DE COR

A qualidade dos produtos têxteis deve atender às exigências e necessidades dos consumidores, sendo de grande importância que as propriedades dos mesmos sejam observadas. Com relação ao tingimento têxtil, uma das propriedades mais significativas para garantir um produto de qualidade é a solidez de cor, que quantifica a alteração da cor do substrato tingido, em condições específicas, bem como a transferência do corante do substrato tingido para um tecido branco adjacente (MUSSAK; BECHTOLD, 2009). Os principais ensaios usados para a avaliação das propriedades de solidez do corante são os de solidez à luz, solidez à lavagem, solidez à fricção, solidez ao suor, solidez à água e solidez a álcalis e ácidos (MUSSAK; BECHTOLD, 2009). O grau de solidez de cor de um material têxtil pode determinar a utilização do produto final. Por exemplo, tecidos de roupa íntima podem possuir baixa solidez à luz, por não serem expostos diretamente a ela, porém, a solidez à luz de tecidos empregados em mobiliários deve ser excelente, por estarem em exposição à luz constantemente e serem bens que devem durar por muitos anos (RÄISÄNEN, 2009).

Quanto ao grau de solidez de cor, os corantes naturais requerem considerável atenção, já que não possuem as mesmas propriedades excelentes de solidez como os corantes sintéticos (MUSSAK; BECHTOLD, 2009; PATEL, 2011). Dessa forma, é de grande importância um estudo aprofundado quanto aos materiais utilizados e aos processos de extração e tingimento, a fim de garantir que os resultados esperados sejam alcançados (MUSSAK; BECHTOLD, 2009).

A solidez à luz está entre as propriedades mais importantes para os substratos têxteis (RÄISÄNEN, 2009). No caso dos corantes naturais, a cor dos têxteis tingidos, quando expostos à luz, geralmente desbota rapidamente e, posteriormente, continua a desaparecer em uma taxa mais lenta (RÄISÄNEN, 2009). A baixa solidez à luz desses corantes se deve à suscetibilidade intrínseca de seus cromóforos à degradação fotoquímica (PATEL, 2011). Dentre os fatores que podem afetar a solidez à luz dos materiais têxteis tingidos com corantes naturais estão: a estrutura química do corante e a sua concentração, a natureza da fibra, o efeito do mordente no tingimento, a natureza da luz incidente no substrato e a composição da atmosfera circundante (PATEL, 2011).

Quanto à solidez à lavagem, os corantes naturais, de modo geral, também apresentam baixas notas. Isso se deve, geralmente, à fraca ligação entre o corante natural e a fibra têxtil; à quebra do complexo entre o corante e o mordente de sal metálico durante a lavagem; e à ionização dos corantes em lavagem alcalina (PATEL, 2011). A ionização dos corantes causa uma mudança batocrômica no espectro de absorção de sua molécula, podendo causar uma

alteração na tonalidade do substrato tingido (RÄISÄNEN, 2009). Dessa forma, é necessário o conhecimento do pH dos produtos que serão utilizados na limpeza dos têxteis tingidos com esses corantes (RÄISÄNEN, 2009).

Contudo, algumas medidas podem aumentar as propriedades de solidez dos corantes naturais, como os tratamentos realizados antes e após o tingimento; o estudo minucioso do processo de tingimento; a quantidade de corante fixado no substrato; o tipo de substrato; e o mordente utilizado no tingimento (MUSSAK; BECHTOLD, 2009).

Algumas organizações desenvolvem normas para ensaios de solidez de cor de substratos têxteis, a fim de prever o grau de solidez que o corante terá ao longo do uso do material tingido (BIDE, 2010). Dentre elas estão a *American Association of Textile Chemists and Colorists* (AATCC) e a *International Organization for Standardization* (ISO). A observância das condições estabelecidas por esses ensaios é muito importante para a indústria têxtil, pois é possível analisar a solidez dos materiais de modo padronizado.

No que concerne à avaliação dos resultados dos ensaios de solidez de cor, ela geralmente é quantificada de forma visual. Nesse caso, utilizam-se escalas de cinza de alteração da cor, para avaliar a perda da cor do substrato tinto, e de transferência da cor, para avaliar o quanto de corante foi transferido do substrato tinto para outro tecido adjacente a ele (Figura 4). A escala de alteração da cor consiste de pares de retângulos cinza, sendo um deles constante, com o segundo variando do mesmo tom de cinza para outros tons mais claros (BIDE, 2010). Já a escala de transferência de cor consiste de pares de retângulos, onde um deles é branco e constante e o segundo varia de branco a tons de cinza mais escuros (BIDE, 2010). As escalas são codificadas de 1 a 5, sendo os graus de solidez considerados como: pobre, moderado, bom, muito bom e excelente, respectivamente (BIDE, 2010). Há, também, os graus intermediários como 4-5, 3-4, etc., que permitem uma precisão maior na avaliação da solidez (BIDE, 2010).

Dependendo do corante natural, do processo de tingimento e da fibra tingida, o grau de solidez de cor do substrato têxtil tingido pode variar. Por exemplo, corantes naturais que possuam tanino, como as cascas de árvores, quando utilizados juntamente com mordentes metálicos podem alcançar melhores graus de solidez de cor (PRABHU; TELI, 2014).

Figura 4 – Escalas cinza para (a) avaliação da alteração da cor e (b) avaliação da transferência da cor.

(a)

(b)

Fonte: Bide (2010, p. 209-2010).

9 CASCA DE ÁRVORE

A casca de árvore é formada por todos os tecidos circundantes e externos ao seu câmbio vascular, sendo dividida em casca interna e casca externa (Figura 5) (FENG et al., 2013; SHMULSKY; JONES, 2011).

Figura 5 – Seção transversal típica do tronco de uma árvore

Fonte: Shmulsky e Jones (2011, p. 11).

A casca interna, ou entrecasca, encontra-se mais próxima à madeira (alburno e cerne), onde está o xilema, e estende-se até o câmbio vascular, sendo composta, principalmente, de floema (FENG et al., 2013; FILIZOLA; SAMPAIO, 2015; SHMULSKY; JONES, 2011). A parte ativa do xilema, ou lenho, encontra-se no alburno e é a responsável pelo transporte da seiva bruta (água e nutrientes) das raízes para as folhas (FILIZOLA; SAMPAIO, 2015; SHMULSKY; JONES, 2011). Com a fotossíntese, a seiva bruta é transformada em seiva elaborada e é transportada das folhas para toda árvore através do floema (FENG et al., 2013; FILIZOLA; SAMPAIO, 2015). O câmbio vascular é uma camada de células que produzem novos tecidos de xilema e floema, gerando o aumento do tronco (FILIZOLA; SAMPAIO, 2015;

SHMULSKY; JONES, 2011). A casca interna é chamada, também, de “casca ativa”, por estar viva, ao contrário da casca externa, que é a parte morta da casca (FENG et al., 2013).

A casca externa funciona como um isolante para a árvore: evita que o tronco perca água por evaporação; protege a entrecasca e o lenho das variações de temperatura ao longo do dia e do fogo, em casos de queimada, e protege o tronco do ataque de pragas (FILIZOLA; SAMPAIO, 2015). Geralmente, não se faz distinção entre a casca interna e a externa, sendo usadas juntas como casca inteira (FENG et al., 2013).

9.1 MÉTODOS DE COLETA

As cascas de árvores podem ser coletadas por métodos diretos e indiretos e a escolha do melhor método de coleta irá depender: dos produtos que serão produzidos com as cascas e, portanto, a qualidade e a quantidade de casca necessária; da disponibilidade de exemplares da espécie disponíveis; das características da árvore e da vegetação; da logística empregada na coleta; do transporte; do beneficiamento; e da infraestrutura disponível para a realização do processo de produção (FILIZOLA; SAMPAIO, 2015).

Os métodos indiretos se baseiam na coleta da casca de galhos caídos naturalmente ou de árvores que já estão mortas e no aproveitamento da casca de árvores que são destinadas a produção de madeira serrada, uma vez que a casca é refugio dessa atividade (FILIZOLA; SAMPAIO, 2015). Os métodos indiretos possuem, portanto, baixo impacto ambiental (FILIZOLA; SAMPAIO, 2015).

Entre os métodos de coleta diretos estão: poda de galhos; corte das cascas do tronco; e corte da árvore (FILIZOLA; SAMPAIO, 2015). A poda dos galhos da árvore, geralmente, gera baixo impacto para a mesma, já que muitas espécies possuem boa tolerância à poda (FILIZOLA; SAMPAIO, 2015). Contudo, é muito importante conhecer as características de cada espécie e as técnicas de poda mais adequadas para cada uma delas (FILIZOLA; SAMPAIO, 2015). O método de retirada da casca do tronco é o mais conhecido e utilizado no Brasil e consiste em retirar uma placa de casca retangular, onde a dimensão vertical deve ser maior que a dimensão horizontal (FILIZOLA; SAMPAIO, 2015). É de extrema importância que o limite da dimensão da placa seja respeitado, pois se um anel de casca ao redor de todo o tronco for retirado, a seiva elaborada, que passa pela entrecasca, não chegará às raízes, que morrerão (FILIZOLA; SAMPAIO, 2015). Com a morte das raízes, a árvore não conseguirá absorver a água do solo e secará (FILIZOLA; SAMPAIO, 2015). A árvore, normalmente, consegue regenerar a área do tronco onde houve a extração da casca, sendo mais rápida a

regeneração em árvores que produzem látex ou resina, porém, é possível fazer curativos naturais com cera de abelha, argila, óleo de copaíba ou folhas para auxiliar na recuperação da região onde a casca foi retirada (FILIZOLA; SAMPAIO, 2015). Quanto ao método de corte da árvore, ele consiste em cortar a árvore na base do tronco para extração total de sua casca e gera grande impacto por levar à morte da árvore, devendo ser adotado apenas em casos específicos (FILIZOLA; SAMPAIO, 2015).

9.2 EXTRATIVOS DA CASCA

A casca consiste, de modo geral, de polissacarídeos (celulose e hemicelulose), substâncias pécicas, polímeros fenólicos (incluindo lignina e tanino de alta massa molecular), poliésteres de ligação cruzada, compostos fenólicos de baixa massa molecular, ácidos graxos e resinas (FENG et al., 2013). A composição irá variar com a espécie, a parte da árvore (raiz, caule ou galho), a localização geográfica, o clima e as condições do solo do local onde ela se encontra (FENG et al., 2013).

Dentre os extrativos da casca, os compostos fenólicos, tais como flavonoides, estilbenos e taninos, são a principal classe de extrativos cromóforos (WEIGL et al., 2009). Os taninos são um dos principais extrativos da casca e um dos grupos mais amplamente utilizados como corante natural, sendo extraído tradicionalmente com água (FENG et al., 2013; PRABHU; TELI, 2014; WEIGL et al., 2009). Eles são polifenóis poliméricos constitutivos, adstringentes, solúveis em água e de elevada massa molar, contendo uma estrutura de anel aromático com substituintes hidroxilos (JULKUNEN-TIITTO; HAGGMAN, 2009; PRABHU; TELI, 2014). Os taninos podem ser encontrados em uma grande variedade de partes de plantas, como folhas, frutos, raízes, madeira e casca (PRABHU; TELI, 2014).

Existem dois tipos principais de taninos: taninos hidrolisáveis e taninos condensados (JULKUNEN-TIITTO; HAGGMAN, 2009; PATEL, 2011; PISITSAK et al., 2016b). Os taninos hidrolisáveis podem ser agrupados em galotaninos e elagitaninos e formam ácido gálico e ácido elágico, respectivamente, quando hidrolisados (JULKUNEN-TIITTO; HAGGMAN, 2009). Eles possuem cores amareladas (PATEL, 2011). Os taninos condensados são proantocianidinas oligoméricas e poliméricas, consistindo em unidades de flavan-3-ol acopladas, como a catequina e a epicatequina, e possuem cores avermelhadas (FENG et al., 2013; PATEL, 2011; PISITSAK et al., 2016b; PUNTENER; SCHLESINGER, 2000). A Figura 6 mostra os monômeros de taninos hidrolisáveis e condensados.

Figura 6 – Monômeros de taninos hidrolisáveis – (a) ácido gálico e (b) ácido elágico – e condensados – (c) epicatequina e (d) catequina

Fonte: Julkunen-Tiitto e Haggman (2009, p. 204).

Estudos mostram que cascas que contêm alto teor de tanino possuem potencial para uso como corante natural (LEITNER et al., 2012). Os taninos podem formar ligações eficazes com proteínas por causa de seus grupos hidroxilos e desempenham um papel importante no tingimento com fibras celulósicas, por possibilitar uma melhor fixação do corante (FENG et al., 2013; PRABHU; TELI, 2014). Isso acontece porque os taninos formam, juntamente com sais de metal, tanatos metálicos, que constituem pigmentos insolúveis com os corantes naturais, resultando em melhores propriedades de solidez no tingimento com fibras vegetais (PRABHU; TELI, 2014). Com o uso de sais de ferro, os componentes de tanino tornam-se complexos de metal preto (PUNTENER; SCHLESINGER, 2000).

9.3 CASCAS CORANTES

Diversas árvores podem fornecer corante natural a partir da casca. Muitas dessas espécies são de uso tradicional por tecelões brasileiros em Goiás (GARCIA, 1981) e Minas Gerais (MAUREAU; FONSECA; ALTAFIN, 1984). O processo de tingimento realizado por

esses artesãos é, de modo geral, por cocção² e, em alguns casos, eles usam a decoada³ para a fixação da cor no substrato têxtil (GARCIA, 1981; MAUREAU; FONSECA; ALTAFIN, 1984).

Além disso, algumas espécies possuem estudo científico que mostram o potencial do uso do extrato de sua casca como corante natural para têxtil. Bechtold, Mahmud-Ali e Mussak (2007c) utilizaram o extrato da casca de freixo (*Fraxinus excelsior* L.) para o tingimento de lã por esgotamento. Nesse estudo, a proporção de 1 g de casca para 1 g de substrato têxtil se mostrou eficaz para o tingimento na cor mais escura possível. O uso de sulfato de ferro (II) hidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) como metamordente foi escolhido como um sistema com potencial para aplicação industrial.

Pisitsak et al. (2016a) investigaram o extrato da casca de *Xylocarpus granatum* para o tingimento de algodão. A extração foi realizada a 80 °C durante 1 h, após as cascas ficarem imersas em água durante 24 h. A relação entre a massa de casca seca para o volume de água foi de 1:5. O tingimento foi realizado em processo contínuo *pad-dry*. O extrato, rico em tanino, mostrou-se promissor quanto as propriedades de solidez de cor à fricção, à ação do ferro de passar a quente, à luz e a tratamentos a úmido. O uso de mordentes de sais de metal foi importante para o aumento da força de cor, pela formação de tanatos metálicos insolúveis entre tanino e mordente. Além disso, as amostras tingidas apresentaram níveis máximos de fator de proteção ultravioleta (50+).

O extrato da casca de *Rhizophora apiculata* Blume foi investigado por Punrattanasin et al. (2013) para o tingimento de seda. A extração foi realizada em uma relação de massa de casca seca e volume de água de 1:10, à temperatura de ebulição, durante 1 h. O tingimento por esgotamento otimizado foi realizado a 90 °C durante 60 min, em pH 3. Diferentes tonalidades foram obtidas com o uso de mordentes de sais metálicos, variando de marrom-avermelhado médio a escuro. Os tecidos tingidos apresentaram bons resultados de solidez à fricção, à luz, à água e à transpiração.

Cascas de espécies de árvores nativas do Brasil são encontradas na literatura em estudos científicos, mas, principalmente, em uso tradicional e artesanal como corante natural para o tingimento de substratos têxteis (Quadro 6).

² Tingimento realizado a quente, onde o substrato têxtil pode ser colocado juntamente com o vegetal durante a preparação do banho ou após ele estar pronto e coado (MAUREAU; FONSECA; ALTAFIN, 1984).

³ Decoada é uma “solução obtida em ‘barrileiro’, vasilha de metal ou madeira, com fundo perfurado, que se enche de cinza de vegetais carbonizados. Colocando-se água pura sobre a cinza comprimida, o líquido destila, caindo em outra vasilha logo abaixo do barrileiro. Este líquido amarelo, carregado de substâncias químicas, solúveis na água que atravessou a cinza, é a decoada. É considerada fraca ou forte, conforme o vegetal que originou a cinza do barrileiro” (MAUREAU; FONSECA; ALTAFIN, 1984, p. 27).

Quadro 6 – Espécies de árvores nativas cuja casca pode ser usada para o tingimento têxtil

Espécie	Nome científico	Cor resultante	Referências
Andiroba	<i>Carapa guianensis</i> Aubl.	Marrom	Rodrigues (2013)
Angico-vermelho	<i>Anadenanthera peregrina</i> (L.) Speg.	Marrom	Ferreira (1998)
Aroeira	<i>Myracrodruon urundeuva</i> Allemão	Marrom e violeta	Garcia (1981)
Barbatimão	<i>Stryphnodendron adstringens</i> (Mart.) Coville	Violeta e vermelho	Ferreira (1998)
Cajueiro	<i>Anacardium occidentale</i> L.	Marrom	Ferreira (1998)
Canjerana	<i>Cabralea canjerana</i> (Vell.) Mart.	Vermelho	Brack e Grings (2011)
Caparosa	<i>Neea theifera</i> Oerst.	Preto	Maureau, Fonseca e Altafim (1984)
Capitão	<i>Terminalia argentea</i> Mart.	Azul	Garcia (1981)
Copaíba	<i>Copaifera langsdorffii</i> Desf.	Amarelo	Almeida et al. (2006)
Goiabeira	<i>Psidium guajava</i> L.	Preto	Garcia (1981)
Ipê-roxo	<i>Handroanthus heptaphyllus</i> (Vell.) Mattos	Amarelo	Ferreira (1998)
Jacarandá-do-cerrado	<i>Dalbergia miscolobium</i> Benth.	Preto	Oliveira et al. (2013) e Santos (2008)
Jatobá	<i>Hymenaea stigonocarpa</i> Mart. ex Hayne	Marrom	Garcia (1981)
Mamorana	<i>Pachira aquatica</i> Aubl.	Marrom e cinza	Rodrigues (2013)
Murici-grande	<i>Byrsonima verbascifolia</i> (L.) DC.	Marrom e cinza	Garcia (1981)
Pacari	<i>Lafoensia pacari</i> A.St.-Hil.	Amarelo, esverdeado, pardo e preto	Garcia (1981)
Pau-bosta	<i>Sclerolobium aureum</i> (Tul.) Baill.	...	Garcia (1981)
Pinheiro-do-Paraná	<i>Araucaria angustifolia</i> (Bertol.) Kuntze	Marrom	Ferreira (1998)
Sangra d'água	<i>Croton urucurana</i> Baill.	Vermelho	Maureau, Fonseca e Altafim (1984) e Ferreira (1998)

Fonte: Patrícia Muniz dos Santos Silva (2018).

... – Dado não disponível

9.4 BARBATIMÃO

Stryphnodendron adstringens (Mart.) Coville é uma árvore angiosperma da família Fabaceae-Mimosoideae, nativa e endêmica do Brasil (Figura 7) (LORENZI, 2002; REFLORA, 2018a). A espécie é conhecida popularmente como barbatimão, barbatimão-verdadeiro, barba-de-timão, casca-da-virgindade, faveira, barbatimão-branco e chorãozinho-roxo e tem como sinônimo heterotípico: *Stryphnodendron barbatimam* (Vell.) Mart. (LORENZI, 2002; REFLORA, 2018a).

Figura 7 – Barbatimão – *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville: (a) árvore; (b) folhas; (c) frutos; (d) sementes; (e) casca do tronco; (f) madeira.

Fonte: Lorenzi (2002, p. 204).

Segundo Lorenzi (2002), o barbatimão é uma

Planta decídua⁴, heliófita⁵, pioneira⁶ e seletiva xerófila⁷, característica de formações abertas, como cerrados e campos. Apresenta nítida preferência por solos arenosos e de drenagem rápida, como os situados em encostas suaves e topos de morros. Ocorre tanto em formações primárias como secundárias (LORENZI, 2002, p. 204).

As árvores, geralmente, atingem de 4 a 5 m de altura, sendo seu tronco tortuoso, com diâmetro de 20 a 30 cm (LORENZI, 2002; MEIRA, 2012). Suas folhas são compostas bipinadas⁸, com 5 a 8 jugas⁹ e 6 a 8 pares de folíolos por pina (LORENZI, 2002). A florescência do barbatimão ocorre no período de setembro a novembro e o amadurecimento dos frutos entre julho e setembro (LORENZI, 2002; MEIRA, 2012).

9.4.1 Distribuição geográfica

O barbatimão tem ocorrência em todas as regiões do Brasil, nas unidades federativas de Tocantins (Norte), Bahia (Nordeste), Distrito Federal, Goiás, Mato Grosso do Sul, Mato Grosso (Centro-oeste), Minas Gerais, São Paulo (Sudeste) e Paraná (Sul) (REFLORA, 2018a). É uma espécie nativa do Cerrado, mas que pode ocorrer também na Caatinga, estando presente nas vegetações campo rupestre e cerrado (*latu sensu*) (MEIRA, 2012; REFLORA, 2018a).

9.4.2 Uso atual e potencial

A madeira do barbatimão, por ser bastante durável em condições adversas, pesada (densidade 1,19 g cm⁻³) e possuir cerne avermelhado, é própria para construção civil para obras externas e em locais úmidos e marcenaria (LORENZI, 2002; MEIRA, 2012). A árvore é ornamental, podendo ser empregada no paisagismo. Além disso, é recomendada para áreas degradadas de preservação permanente, em plantio misto (LORENZI, 2002).

Algumas comunidades utilizam o extrato da sua casca para tratamentos antibacteriano, anti-inflamatório, antisséptico, adstringente e cicatrizante, sendo, também, comercializados

⁴ “Caduca, que cai; diz-se da planta cujas folhas caem em certa época do ano” (FERRI; MENEZES; MONTEIRO, 1981, p. 35).

⁵ “Planta que apresenta crescimento ótimo sob condições de completa insolação” (WATANABE, 1997, p. 120).

⁶ “Primeiro organismo ou espécie que coloniza ou recoloniza uma determinada área, dando início a uma nova sucessão” (Ibid., p. 184).

⁷ “Diz-se dos vegetais adaptados, morfológica e (ou) fisiologicamente, à vida em ambientes secos” (FERRI; MENEZES; MONTEIRO, 1981, p. 195).

⁸ “Diz-se da folha duas vezes pinada” (Ibid., p. 195). Pinada é uma folha composta por duas partes laminares (folíolos) (Ibid.).

⁹ “Par de folíolos” (Ibid., p. 93).

medicamentos produzidos a partir de seu princípio ativo (MEIRA, 2012). A casca possui alto teor de tanino, sendo usada para curtume (LORENZI, 2002).

Segundo Meira (2012),

A planta possui vários compostos químicos produzidos pelo seu metabolismo secundário, como os alcaloides, flavonoides, terpenos, estilbenos, esteroides e taninos, sendo esse último o seu constituinte majoritário, o qual agrega à espécie o valor medicinal. Essa substância está presente em toda a planta, concentrando-se principalmente na casca, com cerca de 25 a 30 % de tanino em extrato aquoso (MEIRA, 2012, p. 25).

O extrato de sua casca, de cor avermelhada, também já foi muito utilizado para a fabricação de tinta para escrever (MEIRA, 2012).

9.4.2.1 Corante natural

Segundo Ferreira (1998), da casca do barbatimão é possível se obter um extrato que pode ser utilizado para o tingimento têxtil. No tingimento descrito por ele, são usados 500 g de casca de barbatimão para 1 kg de substrato têxtil. A casca é deixada de molho por uma noite em água a temperatura ambiente com 10 mL de amoníaco. Ela é, posteriormente, fervida por 1 h em tacho de cobre, coada e o extrato é então completado com 18 L de água. O substrato têxtil é colocado nesse banho e deixado em cocção por 1 h a 90 °C, sendo, após esse período, lavado em água fria. Desse tingimento, de acordo com Ferreira (1998), é possível se obter tons de marrom avermelhado.

9.5 SANGRA D'ÁGUA

Croton urucurana Baill. é uma árvore nativa do Brasil, pertencente à família Euphorbiaceae (Figura 8) (LORENZI, 2002). É conhecida popularmente como sangra d'água, urucurana, urucuana, lucurana, licurana, sangue-da-água, sangue-de-drago, pau-de-sangue, capixingui, tapexingui e tapixingui (LORENZI, 2002; REFLORA, 2018b). Possui como sinônimo heterotípico: *Croton paulinianus* Müll.Arg. e *Oxydectes pauliniana* (Müll.Arg.) Kuntze; e homotípico: *Oxydectes urucurana* (Baill.) Kuntze (REFLORA, 2018b).

Figura 8 – Sangra d'água – *Croton urucurana* Baill.: (a) árvore; (b) folhas; (c) frutos; (d) sementes; (e) casca do tronco; (f) madeira

Fonte: Lorenzi (2002, p. 117).

A espécie é pioneira, decídua, heliófita, seletiva higrófitas¹⁰, característica de terrenos úmidos e brejosos, principalmente de floresta latifoliada¹¹ semidecídua, produzindo anualmente grande quantidade de sementes viáveis (LORENZI, 2002). Chega a formar populações quase puras em formações secundárias, como capoeiras e capoeirões, sendo praticamente exclusiva dessas formações (LORENZI, 2002). Sua floração ocorre entre dezembro e junho e a maturação dos frutos, entre fevereiro e julho (LORENZI, 2002). Sua casca exsuda uma resina vermelha ao ser machucada (GUPTA; BLEAKLEY; GUPTA, 2008).

¹⁰ “Diz-se do vegetal adaptado a viver em ambiente de elevado grau de umidade” (FERRI; MENEZES; MONTEIRO, 1981, p. 80).

¹¹ “De folhas largas” (Ibid., p. 98).

9.5.1 Distribuição geográfica

A sangra d'água é encontrada em todas as regiões do país, estando presente nos seguintes estados: Acre, Amazonas, Tocantins (Norte), Alagoas, Bahia, Maranhão (Nordeste), Distrito Federal, Goiás, Mato Grosso do Sul, Mato Grosso (Centro-oeste), Espírito Santo, Minas Gerais, Rio de Janeiro, São Paulo (Sudeste), Paraná, Rio Grande do Sul e Santa Catarina (Sul) (REFLORA, 2018b). Ela ocorre nos domínios fitogeográficos da Amazônia, do Cerrado e da Mata Atlântica, estando presente nas vegetações floresta ciliar ou galeria e floresta ombrófila (floresta pluvial) (REFLORA, 2018b).

9.5.2 Uso atual e potencial

A sangra d'água possui uma madeira moderadamente pesada (densidade $0,83 \text{ g cm}^{-3}$), dura e de média durabilidade quando exposta, sendo indicada para obras hidráulicas e externas, construção de canoas, carpintaria e marcenaria (LORENZI, 2002). Pode ser empregada em arborização, em plantios mistos em áreas ciliares degradadas e como cerca (LORENZI, 2002; SILVA et al., 2012). Suas flores são melíferas e sua seiva é de interesse para medicina, por apresentar atividade antimicrobiana, anti-hemorragica e analgésica (GUPTA; BLEAKLEY; GUPTA, 2008; SILVA et al., 2012).

9.5.2.1 Corante natural

Na literatura é possível encontrar dois modos distintos de se realizar o tingimento com essa espécie, ambos resultando em tons de vermelho. Segundo Ferreira (1998), o tingimento é realizado com a seiva da árvore, retirada a partir de cortes na casca, sendo necessários 500 g de seiva para tingir 1 kg de fibra. A seiva deve ser diluída em 7 L de água, em tacho de cobre e ser fervida por 15 min. Posteriormente, completa-se o volume do banho até 18 L com água fria e mergulha o substrato têxtil, que deve ficar em cocção a 90°C por 1 h. Para o tingimento de fibras vegetais utilizam-se mordentes de alúmen e tanino e para o tingimento de fibras animais, alúmen. Após o tingimento, o substrato deve ser enxaguado em água corrente.

No tingimento artesanal realizado no Triângulo Mineiro, o extrato corante é feito com a casca, que deve ser triturada e levada ao fogo brando em tacho de cobre com água por 2 ou 3 h (MAUREAU; FONSECA; ALTAFIN, 1984). Posteriormente, o extrato é coado e o substrato têxtil é umedecido, colocado no banho de tingimento e levado a fogo brando, mexendo

sempre. Ao final do tingimento, o substrato é enxaguado (Figura 9) (MAUREAU; FONSECA; ALTAFIN, 1984).

Figura 9 – Tingimento artesanal de fibras naturais com sangra d'água no Triangulo Mineiro: (a) fibras tingidas com o extrato da casca e (b) tronco com parte da casca retirada para uso como corante natural

(a)

(b)

Fonte: Maureau, Fonseca e Altafim (1984, p. 31).

10 OBTENÇÃO DE CASCAS CORANTES

10.1 EXTRATIVISMO SUSTENTÁVEL

A coleta de cascas de árvores pode ser realizada em exemplares encontrados no meio natural, pela prática do extrativismo: “sistema de exploração baseado na coleta e extração, de modo sustentável, de recursos naturais renováveis” (BRASIL, 2000, art. 2, inciso XII). Para tal, o manejo sustentável é um modo de assegurar que a coleta seja realizada de forma a não comprometer a árvore e o ecossistema em que ela se encontra. Segundo o Código Florestal Brasileiro, Lei nº 12.651 (BRASIL, 2012), manejo sustentável pode ser definido como a

(...) administração da vegetação natural para a obtenção de benefícios econômicos, sociais e ambientais, respeitando-se os mecanismos de sustentação do ecossistema objeto do manejo e considerando-se, cumulativa ou alternativamente, a utilização de múltiplas espécies madeireiras ou não, de múltiplos produtos e subprodutos da flora, bem como a utilização de outros bens e serviços (BRASIL, 2012, art. 3, inciso VII).

O sistema de manejo sustentável de cascas requer a observância de diferentes etapas para garantir a qualidade do produto final e não gerar sobre-exploração das espécies. Primeiramente, é necessário determinar a quantidade de casca a ser coletada, considerando o rendimento de casca seca que é possível se obter a partir de certa quantidade de casca úmida (FILIZOLA; SAMPAIO, 2015). Posteriormente, deve-se determinar a área de manejo, observando-se as questões legais envolvidas na gestão da terra no local, já que podem existir normas diferentes para áreas coletivas, particulares ou unidades de conservação de uso sustentável (FILIZOLA; SAMPAIO, 2015).

As árvores em melhores condições para o manejo podem ser identificadas pela observância da legislação e de acordos comunitários locais, sendo, geralmente, os exemplares adultos e que estejam em boas condições, sem marcas de coleta recente e sem pragas, abelhas ou fungos (FILIZOLA; SAMPAIO, 2015). As árvores também não devem ser muito velhas, visto que são mais frágeis e podem não tolerar a coleta e a qualidade de seus princípios ativos pode ser prejudicada (FILIZOLA; SAMPAIO, 2015). Além disso, para a coleta, dentre as árvores aptas para o manejo no local é essencial que alguns exemplares fiquem em reclusão (não devendo ser coletados), garantindo, assim, que a espécie continue produzindo sementes na área e possibilitando a regeneração da vegetação (FILIZOLA; SAMPAIO, 2015). A quantidade de exemplares em reclusão pode variar dependendo do método de coleta utilizado e o plano de manejo do local, podendo ser de 50 % para coleta de casca pela poda, 20 % para coleta de casca

do tronco e 75 % para espécies em extinção (FILIZOLA; SAMPAIO, 2015). É importante que todos os exemplares aptos para a coleta e em reclusão sejam identificados e mapeados, para serem facilmente encontrados e para que o planejamento das trilhas de coleta seja determinado (FILIZOLA; SAMPAIO, 2015).

Os períodos menos quentes do dia são os melhores para a realização da coleta da casca, como o início da manhã e o final da tarde, para que os compostos ativos sejam preservados (FILIZOLA; SAMPAIO, 2015). Além disso, a melhor época para a coleta é após o período reprodutivo da árvore, sendo que ela “não deve ser realizada de dois a três meses antes do início da produção de flores, até quando todas as sementes forem liberadas e não houver mais frutos na árvore” (FILIZOLA; SAMPAIO, 2015, p. 62-63). Algumas condições específicas também podem ser consideradas para determinar a época de coleta, como a concentração dos princípios ativos ou a qualidade do material, o que pode variar entre as espécies e as regiões (FILIZOLA; SAMPAIO, 2015).

Visando promover o manejo sustentável de florestas públicas para a extração de produtos madeireiros e não madeireiros (como cascas de árvores) por comunidades e empresas, foi implementada pelo Governo Federal a Lei nº 11.284 (BRASIL, 2006), denominada Lei de Gestão de Florestas Públicas (SERVIÇO FLORESTAL BRASILEIRO, 2016). Por concessão florestal, os governos federal, estaduais e municipais podem gerenciar o patrimônio florestal e evitar a exploração predatória dos recursos existentes e a conversão do solo para outros fins, como pecuária e agricultura, promovendo uma economia em bases sustentáveis e de longo prazo (SERVIÇO FLORESTAL BRASILEIRO, 2016).

10.2 PLANTIO EM SISTEMA AGROFLORESTAL

Outro modo de obtenção de cascas é pelo plantio de árvores para essa finalidade. Nessa perspectiva, o Sistema Agroflorestal (SAF) apresenta-se como uma alternativa viável que pode ser considerada. O SAF se baseia no uso de uma ampla variedade de árvores que são protegidas ou plantadas e manejadas juntamente com culturas agrícolas e, em certa medida, animais (MAATHAI, 2012; WORLD AGROFORESTRY CENTRE, 2016). As árvores nesse sistema podem fornecer diferentes produtos de interesse econômico, bem como auxiliar na regeneração e fertilização do solo, melhorar a produtividade e a gestão sustentável dos recursos naturais (WORLD AGROFORESTRY CENTRE, 2016). Além disso, as árvores possuem um papel importante na mitigação das alterações climáticas e na redução da vulnerabilidade aos riscos

relacionados ao clima, uma vez que absorvem e armazenam mais carbono do que as plantas cultivadas (MAATHAI, 2012).

Nesse sistema ocorrem interações biológicas que proporcionam diversos benefícios, como a redução da erosão do solo e o aumento da fertilidade do mesmo, melhora na qualidade da água, redução da emissão de gases do efeito estufa e conservação da biodiversidade, por proporcionar habitats e recursos para diversos vegetais e animais, resultando no aumento da resiliência e da estabilidade do sistema (UMRANI; JAIN, 2010). O SAF pode apresentar mais vantagens em relação a métodos convencionais de produção agrícola e florestal por proporcionar o aumento da produtividade e dos benefícios econômicos (WORLD AGROFORESTRY CENTRE, 2016). Com o uso de espécies arbóreas, aumentam-se as fontes de renda do agricultor, que pode usufruir da venda de produtos florestais madeireiros e não madeireiros, como as cascas corantes.

10.3 RESÍDUO DA INDÚSTRIA MADEIREIRA

Dentre os resíduos gerados pela indústria madeireira, encontram-se as cascas das árvores, que possuem potencial para serem utilizadas como corante natural. O uso de resíduos da indústria madeireira se mostra como uma estratégia de produção mais limpa no que se refere à redução da produção de resíduos, uma vez que coloca um resíduo que seria descartado pela indústria madeireira de volta ao ciclo de produção, como uma matéria útil para a indústria têxtil (GANGLBERGER, 2009; ROSSI et al., 2017). Além disso, o uso da casca como corante natural pode gerar renda para as empresas madeireiras, beneficiando-as economicamente. Diante do exposto, o uso desses subprodutos pode ser considerado um conceito promissor que visa à redução de resíduos e custos produtivos (SHAHID; SHAHID-UL-ISLAM; MOHAMMAD, 2013).

11 COR E COLORIMETRIA

Colorimetria é a ciência, bem como a tecnologia, utilizada para quantificar e descrever a percepção da cor pelos seres humanos (CHOUDHURY, 2014). Cor pode ser definida, segundo Pedrosa (2009), como uma sensação provocada no órgão da visão pela ação da luz, não possuindo existência material. Ela é uma percepção subjetiva interpretada pelo cérebro a partir do processamento de informações contidas na luz visível que é recebida pelos olhos (CHOUDHURY, 2014; SALEM, 2010).

A percepção visual da cor vai depender, portanto, de uma fonte de luz, de um objeto colorido e de um observador, sendo que todos esses fatores vão influenciar no modo como a cor será percebida (CHOUDHURY, 2014; SALEM, 2010). Segundo Choudhury (2014), a fonte de luz ilumina um objeto emitindo energia em diferentes comprimentos de onda. Ao incidir sobre o objeto, o feixe de luz é modificado por processos físicos, como espalhamento e absorção, o que vai depender da constituição física e química do objeto. Com isso, a luz atinge os olhos do observador sob a forma de luz refletida ou refratada e essa energia luminosa é absorvida pelos pigmentos fotossensíveis dos olhos, gerando impulsos nervosos que são transmitidos ao cérebro. A luz que entra nos olhos vai conter as impressões características do objeto e da fonte de luz e o mecanismo olho-cérebro vai realizar a avaliação da cor e da aparência do objeto (CHOUDHURY, 2014).

A visão humana é capaz de extrair informações sobre o comprimento de onda da energia radiante, o que possibilita a percepção da cor (PÉREZ; SAIZ; VERDÚ, 2010). O estímulo cromático é, portanto, a radiação eletromagnética de fontes e objetos, que ao entrar em contato com os olhos, aciona o processo visual (PÉREZ; SAIZ; VERDÚ, 2010). A luz visível para os seres humanos está na faixa de 400 a 700 nm da radiação eletromagnética e cada raio luminoso desse espectro visível irá produzir no cérebro uma percepção de cor diferente (CHOUDHURY, 2014; SALEM, 2010). As cores de cada setor dos comprimentos de onda do espectro visível são: violeta (380–450 nm), azul (450–480 nm), azul esverdeado (480–510 nm), verde (510–550 nm), amarelo esverdeado (550–570 nm), amarelo (570–590 nm), laranja (590–630) e vermelho (590–630 nm) (CHOUDHURY, 2014). A visão humana é tricromática, ou seja, é capaz de sensibilizar os três tipos de células presentes na retina que são sensíveis às radiações vermelha, verde e azul (CHOUDHURY, 2014; SALEM, 2010). Os objetos coloridos absorvem certos raios do espectro visível e refletem outros, sendo sua cor determinada pela luz que é refletida por ele. Ou seja, um substrato azul, ao ser iluminado por uma fonte de luz branca, irá refletir a luz azul e absorver os demais componentes do espectro (SALEM, 2010).

A fim de especificar as cores numericamente, diversos espaços de cor foram criados, geralmente representando posições em um espaço tridimensional de cor (CHOUDHURY, 2014). Na indústria têxtil adota-se o espaço CIELAB, desenvolvido pela *Commission Internationale de l'Eclairage* (CIE - Comissão Internacional de Iluminação) (GUPTE, 2010; SALEM, 2010). A CIE estabeleceu padrões e procedimentos de medição da cor, padronizando fontes de luz e iluminantes, a resposta do observador à cor e a geometria dos espectrofotômetros de reflectância (GUPTE, 2010).

O espaço CIELAB, ou CIE 1976 $L^*a^*b^*$, foi criado a partir de valores tristímulus XYZ, correspondentes às cores vermelha, verde e azul (CHOUDHURY, 2014; GUPTE, 2010). Ele é um espaço tridimensional, onde L^* é a luminosidade e varia de 0 a 100, sendo 0 o preto e 100 o branco; a^* é a variação vermelho-verde: quando é positivo a cor varia para o vermelho, quando negativo, para o verde; b^* é a variação amarelo-azul: quando positivo a cor varia para o amarelo, quando negativo, para o azul (Figura 10) (GUPTE, 2010). O ângulo h^* é a tonalidade (hue) da cor e o raio C^* é o croma ou saturação, que indica a pureza da cor (SALEM, 2010). Quanto mais distante a cor do ponto acromático, mais saturada ela será (GUPTE, 2010).

Figura 10 – Espaço de cor CIELAB

Fonte: Gupta (2010, p. 84).

A diferença entre duas cores no espaço CIELAB, que pode auxiliar na comparação entre tecidos tingidos, para ver a diferença de cor entre duas amostras, e entre tecidos antes e após o tingimento, é calculada pela distância Euclidiana (ΔE^*), que é a distância entre dois pontos no espaço tridimensional (GANGAKHEDKAR, 2010). O cálculo da diferença de cor (ΔE^*),

considerando os três eixos L^* , a^* e b^* , é dado na Equação 1 (GANGAKHEDKAR, 2010; SALEM, 2010).

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (1)$$

Em que:

ΔE^* = diferença de cor;

$\Delta L^* = L^*_{\text{amostra tingida}} - L^*_{\text{amostra padrão}};$

$\Delta a^* = a^*_{\text{amostra tingida}} - a^*_{\text{amostra padrão}};$

$\Delta b^* = b^*_{\text{amostra tingida}} - b^*_{\text{amostra padrão}}.$

A eficiência do tingimento têxtil pode ser avaliada pela intensidade da cor na fibra tingida, ou seja, sua força colorística (K/S) (CHAKRABORTY, 2014). O K/S de um substrato têxtil tingido, definido pela teoria Kubelka-Munk, está relacionado com a sua propriedade de absorção (GANGAKHEDKAR, 2010). Quanto menor a reflectância do substrato tinto, maior é a sua absorbância e, conseqüentemente, sua força colorística (GANGAKHEDKAR, 2010). O cálculo do K/S é dado na Equação 2 (GANGAKHEDKAR, 2010).

$$K/S = (1 - R^2)/2R \quad (2)$$

Em que:

R = Reflectância;

K = Coeficiente de absorção;

S = Coeficiente de dispersão.

Alguns métodos podem ser utilizados para determinar o valor do K/S da amostra tingida. Dentre eles está o método que se baseia em definir o comprimento de onda de maior absorção (menor reflectância) e a partir dele obter o valor da força colorística (GANGAKHEDKAR, 2010).

12 ANÁLISE DE EFLUENTE

Segundo o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), efluente se refere aos despejos líquidos provenientes de diversas atividades ou processos (BRASIL, 2011). Esses efluentes, tanto domésticos quanto industriais, historicamente são vertidos em águas naturais, gerando a sua contaminação (NAGEL-HASSEMER et al., 2012). A indústria têxtil é uma das principais indústrias geradoras de efluentes, sendo estes altamente poluidores (HOLKAR et al., 2016). Isso se deve ao grande consumo de água em diferentes processos, principalmente o tingimento têxtil¹².

Muitas pesquisas têm sido realizadas visando a remoção de corantes sintéticos dos efluentes têxteis, para torná-los menos poluentes (HASSAAN; NEMR; MADKOUR, 2017; HOLKAR et al., 2016; NAGEL-HASSEMER et al., 2012). Apesar dos corantes naturais serem considerados biodegradáveis (MIRJALILI; NAZARPOOR; KARIMI, 2011; SHAHID; SHAHID-UL-ISLAM; MOHAMMAD, 2013), as referências bibliográficas sobre a caracterização dos efluentes gerados no tingimento com corantes naturais e os métodos de tratamento desses efluente são escassas, não sendo possível ter um parâmetro para compreender o impacto desses efluentes no meio ambiente.

Alguns parâmetros que já são utilizados para caracterizar diferentes tipos de efluentes podem ser utilizados para a caracterização de efluentes de corantes naturais. Entre esses parâmetros estão: turbidez, pH, teor de sólidos, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) e metais dissolvidos.

A turbidez é o grau de atenuação da intensidade de um feixe de luz ao atravessar determinado fluido. Isso acontece devido à presença de sólidos suspensos, como compostos inorgânicos e orgânicos (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2016). Os efluentes industriais podem provocar elevações na turbidez das águas (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2016).

A Resolução n° 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) (BRASIL, 2011), que estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos de água, não inclui parâmetros para turbidez no efluente. Dessa forma, deve-se seguir o Parágrafo 2° do Artigo 5° da mesma: “Para os parâmetros não incluídos nas metas obrigatórias e na ausência de metas intermediárias progressivas, os padrões de qualidade a serem obedecidos no corpo receptor são os que constam na classe na qual o corpo receptor estiver enquadrado”. Além disso,

¹² Para mais detalhes sobre questões ambientais relacionadas aos efluentes oriundos do tingimento têxtil, consultar o item 8.1.

o Artigo 12º dessa Resolução determina que o “lançamento de efluente em corpos de água não poderá exceder as condições e padrões de qualidade de água estabelecidos para as respectivas classes, nas condições da vazão de referência ou volume disponível”. Assim, deve-se ser observada a resolução apropriada que dispõe sobre a classificação dos corpos de água. Nesse caso, a Resolução nº 357 do CONAMA (BRASIL, 2005) apresenta as condições adequadas para cada tipo de água¹³ e suas respectivas classes, de acordo com o uso a que são destinadas. Para corpos de água doce, dependendo de cada classe¹⁴, a turbidez deve ser de até 40 UNT ou 100 UNT.

O pH é um parâmetro muito importante na avaliação de efluentes, pois influencia em diversos equilíbrios químicos que ocorrem naturalmente na água, além de afetar a fisiologia de diversas espécies aquáticas, contribuir para a precipitação de elementos químicos tóxicos e exercer efeitos sobre a solubilidade de diferentes nutrientes (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2016). De acordo com a Resolução nº 430 do CONAMA (BRASIL, 2011) e o Decreto nº 8.468/76 do Estado de São Paulo (SÃO PAULO, 1976) o pH dos efluentes oriundos de qualquer fonte devem estar entre 5 e 9 para serem lançados em corpos receptores.

O resíduo gerado após a evaporação, secagem, filtração ou calcinação de uma amostra de efluente é considerado como sólido, sendo dividido em diferentes frações (sólidos totais, em suspensão, dissolvidos, fixos e voláteis) (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2016). A avaliação dos sólidos de efluentes que serão lançados em corpos de água é muito importante, uma vez que eles

[...] podem causar danos aos peixes e à vida aquática. Eles podem sedimentar no leito dos rios destruindo organismos que fornecem alimentos ou, também, danificar os leitos de desova de peixes. Os sólidos podem reter bactérias e resíduos orgânicos no fundo dos rios, promovendo decomposição anaeróbia. Altos teores de sais minerais, particularmente sulfato e cloreto, estão associados à tendência de corrosão em sistemas de distribuição, além de conferir sabor às águas (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2016, p. 4).

Segundo o a Resolução nº 430 do CONAMA (BRASIL, 2011) e o Decreto nº 8.468/76 do Estado de São Paulo (SÃO PAULO, 1976), a quantidade de materiais sedimentáveis nos efluentes para lançamento em corpos receptores é de até 1 mL L⁻¹ em teste de 1 h em cone *Imhoff*. Pela Resolução nº 430 (BRASIL, 2011), os materiais sedimentáveis devem ser

¹³ Água doce, água salina e água salobra.

¹⁴ Classe especial, classe 1, classe 2, classe 3 e classe 4.

virtualmente ausentes para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula.

A demanda bioquímica de oxigênio (DBO) pode ser definida como a quantidade de oxigênio consumida por microrganismos durante o processo de decomposição da matéria orgânica para uma forma inorgânica estável, sendo um parâmetro utilizado para determinar a concentração de substâncias que consomem oxigênio no efluente (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2016; SINCERO; SINCERO, 2002). A DBO, de modo geral, é determinada pela quantidade de oxigênio consumido durante um determinado período de tempo em uma temperatura de incubação específica, sendo o período de tempo de 5 dias em temperatura de 20 °C, referido como DBO_{5,20}, geralmente utilizado para essa análise, (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2016).

A avaliação da DBO dos efluentes que serão lançados em corpos receptores é de extrema importância, principalmente quando os efluentes possuem grande carga orgânica, pois

Os maiores aumentos em termos de DBO, num corpo d'água, são provocados por despejos de origem predominantemente orgânica. A presença de um alto teor de matéria orgânica pode induzir ao completo esgotamento do oxigênio na água, provocando o desaparecimento de peixes e outras formas de vida aquática. Um elevado valor da DBO pode indicar um incremento da microflora presente e interferir no equilíbrio da vida aquática, além de produzir sabores e odores desagradáveis (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2016, p. 14).

A DBO_{5,20} máxima para lançamento de efluentes em corpos de água pela Resolução nº 430 do CONAMA é de 120 mg L⁻¹ (BRASIL, 2011) e pelo Decreto nº 8.468/76 do Estado de São Paulo é de 60 mg L⁻¹ (SÃO PAULO, 1976).

A demanda química de oxigênio (DQO) é definida como a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica presente em uma amostra por meio de um agente químico, como o dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2016). Quanto maior a DQO de um efluente, maior o seu potencial poluidor (SINCERO; SINCERO, 2002). Dessa forma, o lançamento de efluentes com altos índices de DQO podem causar sérios impactos ao meio ambiente. Os despejos industriais são os maiores responsáveis pelo aumento da DQO em corpos de água, sendo, portanto, a avaliação dos valores de DQO um parâmetro de grande importância para a caracterização desses efluentes (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2016).

De modo geral, a oxidação de matéria orgânica por dicromato de potássio é maior do que a oxidação por microrganismos, logo, os resultados de DQO são superiores aos de DBO.

Como a análise de DBO mensura apenas a fração biodegradável de uma amostra, quando os valores de DQO estão próximos do de DBO, na análise de um efluente, isso indica que o mesmo é biodegradável e pode ser tratado por métodos biológicos (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2016). A Resolução nº 430 do CONAMA (BRASIL, 2011) e o Decreto nº 8.468/76 do Estado de São Paulo (SÃO PAULO, 1976) não incluem a DQO como parâmetro para lançamento de efluentes, contudo, ela pode ser considerada um importante parâmetro para determinar os métodos de tratamento aplicáveis aos efluentes analisados.

A quantidade de ferro e alumínio dissolvidos, apesar de serem metais não considerados como tóxicos, também deve ser considerada para o lançamento de efluente (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2016). Segundo o a Resolução nº 430 do CONAMA (BRASIL, 2011) e o Decreto nº 8.468/76 do Estado de São Paulo (SÃO PAULO, 1976), a quantidade de ferro dissolvido deve ser de no máximo 15,0 mg L⁻¹. Quanto à quantidade de alumínio dissolvido, a mesmo deve ser de no máximo 0,1 mg L⁻¹ ou 0,2 mg L⁻¹, para corpos de água doce, dependendo da classe¹⁵, segundo a Resolução nº 357 do CONAMA (BRASIL, 2005).

A partir da análise do efluente, é possível determinar os processos de tratamento mais adequados para o mesmo. Esses processos podem ser classificados em quatro níveis: preliminar, primário, secundário e terciário (SPERLING, 2007). Nos níveis preliminar e primário predomina-se o uso de métodos físicos de remoção de poluentes, sendo que o tratamento preliminar visa remover sólidos grosseiros e o tratamento primário, remover sólidos sedimentáveis e parte da matéria orgânica (SPERLING, 2007). Dentre os métodos físicos, estão: floculação, sedimentação, flotação e filtração. Quanto ao nível secundário, o objetivo é remover a matéria orgânica, principalmente por métodos biológicos (SPERLING, 2007). Os métodos biológicos são divididos entre aeróbios (realizado na presença de oxigênio) e anaeróbio (realizado na ausência de oxigênio), podendo ser combinados (HOLKAR et al., 2016). Os métodos biológicos mais comuns são: lagoas de estabilização, reatores anaeróbicos, lodo ativado e reatores aeróbicos de biofilme (SPERLING, 2007). O nível terciário tem por objetivo remover poluentes específicos que não foram removidos por outros processos (SPERLING, 2007). Dentre os métodos do nível terciário estão: precipitação, adsorção e desinfecção (SPERLING, 2007).

¹⁵ Classe especial, classe 1, classe 2, classe 3 e classe 4.

13 MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente, foi realizado um levantamento bibliográfico e documental para se aprofundar nas contribuições teóricas já existentes sobre o tingimento com corantes naturais e se conhecer as espécies a serem estudadas, *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville e *Croton urucurana* Baill., quanto a descrição botânica e os aspectos ecológicos.

As etapas práticas para a realização desta pesquisa são apresentadas resumidamente no Quadro 7 e explicitadas nos itens 13.1 a 13.11.

Quadro 7 – Etapas práticas para o desenvolvimento da pesquisa

Etapa	Descrição
1 – Coleta das cascas	Foram realizadas visitas em unidades de conservação do estado de São Paulo para coleta das cascas de barbatimão e sangra d'água.
2 – Preparo das cascas e extração	As cascas foram secas em estufa e moídas em moinho de facas para facilitar a extração.
3 – Caracterização dos extratos	Os extratos foram caracterizados por: pH, análise instrumental da cor, teor de sólidos totais, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria.
4 – Estudos preliminares de tingimento e curva de concentração dos extratos	Foram realizados tingimento preliminares em diferentes condições e concentrações dos extratos para determinar as variáveis e os níveis das mesmas a serem estudados.
5 – Estudo da otimização do processo de tingimento	Foi realizado um planejamento fatorial 2^3 para a avaliação da influência das variáveis independentes estudadas na força colorística dos tecidos tingidos.
6 – Tingimento com mordentes no processo otimizado	Foram realizados tingimentos com os extratos de barbatimão e sangra d'água nas condições otimizadas de tingimento, com e sem mordente.
7 – Avaliação da solidez de cor	Foram avaliadas as propriedades de solidez de cor à luz, à lavagem, à fricção e ao suor dos tecidos tingidos.
8 – Estudo da atividade antibacteriana	Os extratos e os tecidos tingidos foram avaliados quanto sua atividade antibacteriana.
9 – Caracterização dos efluentes	Os efluentes dos tingimentos realizados em condições otimizadas foram avaliados de acordo com os parâmetros de resoluções nacionais e decreto estadual.

Fonte: Patrícia Muniz dos Santos Silva (2018).

13.1 COLETA DAS CASCAS

Para a coleta das cascas de árvores nas unidades de conservação do Estado de São Paulo, foi solicitado o “Comprovante de registro para coleta de material botânico, fúngico e

microbiológico” junto ao Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade (ICMBio) – Número: 53145-1 / Código de autenticação: 84247289 / Data de emissão: 08 de março de 2016. Com a autorização do ICMBio, o projeto foi enviado, juntamente com o comprovante e documentos solicitados, para a Comissão Técnico-Científica do Instituto Florestal (COTEC), para que o projeto pudesse ser desenvolvido junto a Unidades de Conservação administradas pelo Instituto Florestal e pela Fundação Florestal, obtendo parecer favorável – Processo SMA nº: 260108 – 003.360/2016 / Data: 16 de agosto de 2016.

A primeira coleta foi realizada na unidade de conservação do Estado de São Paulo, Parque Estadual do Juquery, no município de Franco da Rocha - SP, no dia 19 de setembro de 2016. A identificação da espécie e a coleta da casca de sangra d'água foram realizadas pelo biólogo taxonomista do Instituto Florestal do Estado de São Paulo, Osny Tadeu de Aguiar, dos exemplares disponíveis nessa unidade. A segunda coleta foi realizada na Estação Experimental de Itapetininga, no município de Itapetininga - SP, no dia 07 de abril de 2017. Foram coletadas cascas de exemplares de barbatimão e sangra d'água, cuja identificação foi realizada pela engenheira florestal do Instituto Florestal do Estado de São Paulo, Cristina de Marco Santiago.

O manejo foi realizado pelo método direto de retirada da casca do tronco, de acordo com o manual “Boas práticas de manejo para o extrativismo sustentável de cascas”, do Instituto Sociedade, População e Natureza (ISPN) (FILIZOLA; SAMPAIO, 2015). Respeitou-se o limite de profundidade da casca, para não atingir o câmbio e o lenho da árvore, e as dimensões lineares da placa de casca que poderiam ser retiradas, definidas a partir da circunferência na altura do peito (CAP) do tronco da árvore (aproximadamente 1,30 m acima do solo) (FILIZOLA; SAMPAIO, 2015), sendo que

[...] a dimensão horizontal da placa de casca a ser retirada não deve ser maior que um terço da CAP, para evitar o anelamento do tronco, possibilitando que a árvore continue viva. Já em sentido vertical, a placa pode ser de 1,5 a 3 vezes maior do que no sentido horizontal (FILIZOLA; SAMPAIO, 2015, p. 43).

A Figura 11 mostra o processo de coleta das cascas. Após a coleta, o material foi enviado ao Laboratório de Tecnologia Têxtil do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (LTT-IPT) para o início da pesquisa.

Figura 11 – Coleta da casca: (a) medição da circunferência na altura do peito (CAP) do tronco de sangra d'água e (b) retirada da casca do tronco de barbatimão com o uso de formão e martelo

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

13.1.1 Verificação dos exemplares pós-coleta

Visando verificar a compartimentalização do tronco e determinar as coordenadas geográficas dos exemplares coletados, foram realizadas novas visitas às unidades: Parque Estadual do Juquery – 08 de dezembro de 2017 (aproximadamente 11 meses após a coleta); Estação Experimental de Itapetininga – 27 de fevereiro de 2018 (aproximadamente 10 meses após a coleta). Para a determinação das coordenadas geográficas foi utilizado o sistema de posicionamento global a partir do aplicativo GPS Status 8.0.170 – PRO, para *Android*.

13.2 SECAGEM E MOAGEM DAS CASCAS

As cascas foram lavadas em água corrente com o auxílio de uma escova, para retirar as impurezas da parte externa, conforme o manual “Boas práticas de manejo para o extrativismo sustentável de cascas” (FILIZOLA; SAMPAIO, 2015). Posteriormente, as cascas foram quebradas com machadinha, para facilitar a secagem, sendo envoltas por um saco plástico, para não haver perda de material durante esse processo, e depois foram colocadas em bandejas e deixadas em estufa a 40 °C, até a massa permanecer constante. A Figura 12 mostra os processos de limpeza e quebra das cascas.

Figura 12 – Processamento das cascas coletadas: (a) limpeza em água corrente e (b) quebra com machadinha

(a)

(b)

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

Depois de secas, as cascas foram moídas em moinho de facas Tecmall, no Laboratório de Árvores, Madeiras e Móveis (LAMM) do IPT, para facilitar o processo de extração do corante (Figura 13). A granulometria utilizada no moinho foi de 10 mesh (abertura de 2 mm).

Figura 13 – Processo de moagem das cascas: (a) moinho de facas durante o processo de moagem das cascas; (b) interior do moinho de facas; (c) cascas antes da moagem; (d) cascas após a moagem.

(a)

(b)

(c)

(d)

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

Após a moagem, as cascas foram armazenadas em recipiente plástico, com abertura para ventilação, no LTT.

13.3 EXTRAÇÃO DO CORANTE

Para o processo de extração do corante, primeiramente, as cascas foram imersas em água destilada durante 24 h, já na proporção para extração, de 1:10 (1 g de casca para 10 mL de água), para que a estrutura celular das cascas ficasse mais solta e a extração fosse facilitada (SAXENA; RAJA, 2014).

Figura 14 – Processo de extração do corante: (a) cascas moídas de molho em água; (b) banho termostático a 16,2 °C; (c) extração em balão de fundo chato conectado a condensador de refluxo, sobre placa aquecedora; (d) extrato sendo filtrado em tecido *voile*; e (e) frasco de vidro âmbar para armazenamento dos extratos

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

O processo de extração do corante da casca das árvores foi realizado de acordo com Punrattanasin et al. (2013) e é apresentado na Figura 14. Para a extração foram utilizados balões de fundo chato, de 500 mL, conectados a condensadores de refluxo, para evitar perda por evaporação, que foram colocados sobre placas de aquecimento. Os condensadores de refluxo foram conectados ao banho termostático Tecnal TE 184, a 16,2 °C de temperatura. A extração

foi realizada em temperatura de ebulição da água durante 1 h. Posteriormente, o extrato foi filtrado em tecido *voile*. Após o processo de extração, os extratos foram armazenados em frasco de vidro âmbar, de 1 L, e conservados em refrigerador a 5 °C.

13.4 CARACTERIZAÇÃO DOS EXTRATOS

Os extratos das cascas de barbatimão e sangra d'água foram caracterizados quanto ao pH, a cor no espaço CIELAB, o teor de sólidos totais (TST), avaliados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier transform infrared spectroscopy*), avaliados quanto à estabilidade e caracterizados por análises térmicas (calorimetria exploratória diferencial – DSC, do inglês *differential scanning calorimetry*; e termogravimetria – TG).

13.4.1 Determinação do pH

O pH dos extratos foi medido em triplicata com um pHmetro Tecnal Tec-3MP.

13.4.2 Análise colorimétrica

A leitura da cor dos extratos no espaço CIELAB foi realizada com o auxílio de um espectrofotômetro HunterLab UltraScan PRO, onde foram mensuradas as propriedades L*, a* e b* dos extratos por transmitância total¹⁶. Foram colocados 20 mL de cada extrato em uma célula de transmissão de quartzo com 10 mm de comprimento de caminho de transmissão para a leitura. As condições de operação do espectrofotômetro foram: varredura de 400 a 700 nm, iluminante CIE D65 e ângulo do observador de 10 °. Os dados foram lidos pelo *software* EasyMatch QC.

13.4.3 Determinação do teor de sólidos totais

Para a mensuração do teor de sólidos totais dos extratos foi utilizado um analisador de umidade Mettler Toledo HB43-S. Foram usados papéis filtro Unifil C42 faixa azul (9 cm de diâmetro), que foram secos no analisador de umidade a 100 °C. Posteriormente, o analisador

¹⁶ Transmitância difusa mais transmitância regular

de umidade foi tarado e foram colocados 0,5 g do extrato sobre o papel filtro. O papel com o extrato foi seco a 100 °C no analisador de umidade. Ao final do processo, o equipamento registrou o teor de sólidos totais de cada amostra. O ensaio foi realizado em triplicata para cada extrato. Posteriormente, foi calculada a média dos valores de teor de sólidos totais de cada extrato. O ensaio foi realizado no Laboratório de Processos Químicos e Tecnologia de Partículas (LPP) do IPT.

13.4.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

O preparo dos extratos para a análise por FTIR foi realizado por processo de liofilização. Foram utilizados 50 mL de extrato de barbatimão e sangra d'água. Os extratos foram colocados em potes de polietileno de alta densidade de 50 mL. Os potes foram fechados com tampa e levados a um ultrafreezer Sanyo a temperatura de -80 °C por 95 h. Após esse período, as amostras foram liofilizadas em um liofilizador Thermo Modulyo D a -47 °C por 71 h e utilizadas no preparo das pastilhas. A liofilização foi realizada no Laboratório de Processos Químicos e Tecnologia de Partículas (LPP) e no Laboratório de Biotecnologia Industrial (LBI) do IPT.

A pastilha de barbatimão foi preparada com 1,1 mg de extrato liofilizado de barbatimão e 62 mg de KBr e a pastilha de sangra d'água, com 0,8 mg de extrato liofilizado de sangra d'água e 83,2 mg de KBr, quantidades necessárias pra obtenção de espectros em transmitâncias próximas para a análise comparativa entre ambos. A mistura foi homogeneizada em almofariz e colocada em um pastilhador, que foi levado a uma prensa hidráulica Carver, sendo submetido a uma pressão entre 6 a 7 psi, sob vácuo, durante 4 min. Os espectros foram obtidos por transmitância em um espectrofotômetro Thermo Fisher Scientific Nicolet iS10, com o auxílio do *software* Omnic. Foram realizadas 32 varreduras de 400 a 4000 cm^{-1} , na resolução de 4 cm^{-1} . As análises foram realizadas no Laboratório de Análises Químicas (LAQ) do IPT.

13.4.5 Calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria

As análises térmicas foram realizadas nos extratos liofilizados de barbatimão e sangra d'água (conforme processo descrito no item 13.4.4), bem como nos tecidos planos 100 % algodão, com gramatura de 203 g m^{-2} , e 100 % lã, com gramatura de 215 g m^{-2} , sem tingimento e tingidos com ambos os extratos. Os tingimentos para essa análise foram realizados em relação de banho de 1:20, com concentração de 100 % do extrato, cujos valores de pH foram ajustados

para 5 utilizando soluções de ácido acético (CH_3COOH) e hidróxido de sódio (NaOH), ambos na concentração 1 mol L^{-1} . Foi utilizada a curva de tingimento conforme Figura 17d (item 13.7). Após o tingimento, as amostras foram lavadas em água corrente e levadas à rama Mathis DH-E a 80°C até a secagem.

Para a análise termogravimétrica (TG), as amostras foram preparadas com massa entre 2,9 a 5,8 mg, proporcionais a quantidade necessária para preencher o cadinho. As amostras foram colocadas em cadinho de óxido de alumínio (Al_2O_3) de $70 \mu\text{L}$. O equipamento utilizado para a análise foi o Mettler Toledo TGA/DSC 1 STARe System, que teve a temperatura calibrada com os elementos índio, zinco, alumínio, ouro e paládio, a entalpia, com os elementos índio e zinco, a massa, com pesos padrão e o carbonato de cálcio foi utilizado como material de referência para a verificação. As condições da análise foram: atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL min^{-1} e razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, na faixa de temperatura de 25 a 600°C .

Para a análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC), as amostras contendo extrato foram preparadas com massa entre 0,5 e 0,6 mg e as amostras de tecido sem tingimento e tingidas foram preparadas com massa entre 2,6 e 4 mg, proporcionais a quantidade necessária para preencher o cadinho. As amostras foram colocadas em cadinhos de alumínio de $40 \mu\text{L}$ com pino. As análises foram realizadas no equipamento Mettler Toledo DSC822e, que teve a temperatura e a entalpia calibradas com os elementos índio e zinco. As condições da análise foram: atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL min^{-1} e razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, na faixa de temperatura de 25 a 350°C .

As curvas oriundas das análises de DSC e TG foram analisadas no *software* de análises térmicas STARe SW 12.10. As análises foram feitas no Laboratório de Processos Químicos e Tecnologias de Partículas (LPP) do IPT.

13.4.6 Estudo de estabilidade acelerado

13.4.6.1 Primeiro ensaio

O ensaio teve como base o estudo de estabilidade acelerado do “Guia para a realização de estudos de estabilidade” para produtos farmacêuticos da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (BRASIL, 2005). Foram utilizados 36 frascos de 70 mL, de polietileno de alta densidade na cor preta opaca, com dimensões de acordo com a Figura 15. Os frascos foram lavados e desinfetados com álcool $92,8^\circ$ INPM. Foram preparados 18 frascos para cada extrato,

onde foram adicionados 25 mL do extrato de barbatimão e sangra d'água, com o auxílio de uma proveta graduada de 25 mL. Os frascos foram vedados com plástico filme de policloreto de vinila (PVC) e fechados com tampa. Posteriormente, os frascos foram levados a uma sala climatizada com temperatura de 20 °C e umidade relativa de 65 %. As análises dos extratos foram realizadas no primeiro dia (tempo 0) e depois seriam realizadas a cada 15 dias durante três meses, em triplicata (três frascos para cada extrato), completando o total de sete análises. Contudo, o experimento foi interrompido após 15 dias.

Figura 15 – Frasco de polietileno de alta densidade na cor preta opaca

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

13.4.6.2 Segundo ensaio

Os frascos usados no ensaio anterior (Figura 15) foram lavados e desinfetados com álcool 92,8° INPM. Posteriormente, foram colocados em capela de fluxo laminar com luz ultravioleta durante 15 min. O processo de preparo das amostras foi realizado dentro da capela de fluxo laminar. Foram colocados 22 mL de extrato de barbatimão em 30 frascos com o auxílio de uma proveta graduada de 25 mL. Os frascos foram vedados com filme de parafina plástica

e depois fechados com tampa. Os frascos foram acomodados em uma bandeja e levados a uma sala climatizada a $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$.

Foi realizada uma análise inicial do extrato (tempo 0) em duplicata e depois foram realizadas análises em duplicata (dois frascos) a cada dia durante 15 dias. Foram realizadas análises de pH (conforme item 13.4.1), aspecto (avaliação visual) e odor (avaliação olfativa) e, para a avaliação da força colorística (K/S) ao longo do tempo, foram realizados tingimentos em amostras de 1 g de tecido plano 100 % lã, com gramatura de 215 g m^{-2} . Os tingimentos foram realizados em relação de banho de 1:20, com concentração de 100 % do extrato, cujos valores de pH foram ajustados para 5 utilizando soluções de ácido acético (CH_3COOH) e hidróxido de sódio (NaOH), ambos na concentração 1 mol L^{-1} . Foi utilizada a curva de tingimento conforme Figura 17d (item 13.7). Após os tingimentos, as amostras foram lavadas em água corrente e levadas à rama Mathis DH-E a $80 ^\circ\text{C}$ até a secagem. Posteriormente, a força colorística (K/S) dos tecidos tingidos foi mensurada em espectrofotômetro, conforme item 13.5.1.

13.4.6.3 Extrapolação dos resultados

Para a extrapolação dos resultados obtidos no estudo de estabilidade acelerado para o tempo de durabilidade dos extratos em condições reais de armazenamento, foi utilizada a Equação 3, conforme a norma ASTM F 1980:2016 – *Accelerated Aging of Sterile Barrier Systems for Medical Devices*. Foi utilizado o fator de envelhecimento (Q_{10}) igual a 2 por ser um meio comum de calcular o fator de envelhecimento por essa equação (ASTM, 2016).

$$t_{EA} = \frac{t_R}{Q_{10}^{[T_{EA}-T_{TR}/10]}} \quad (3)$$

Em que:

t_{EA} = tempo de envelhecimento acelerado (dias)

t_R = tempo real (dias)

T_{EA} = temperatura de envelhecimento acelerado ($^\circ\text{C}$)

T_A = temperatura de armazenamento ($^\circ\text{C}$)

Q_{10} = fator de envelhecimento

13.5 EXPERIMENTOS PRELIMINARES DE TINGIMENTO

Foram realizados seis experimentos de tingimento com o extrato de barbatimão e sangra d'água, de acordo com o Quadro 8. Cada banho de tingimento foi preparado com 20 ml de extrato sem diluição, ou seja, na concentração de 100 %. Os valores de pH foram ajustados utilizando soluções de ácido acético (CH_3COOH) e hidróxido de sódio (NaOH), ambos na concentração 1 mol L^{-1} . Foram utilizados os mordentes sulfato de alumínio e potássio ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) e sulfato de ferro (II) ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). A quantidade de mordente utilizada foi de 6 % sobre a massa do tecido. Foram utilizadas amostras de 1 g de tecido multifibra DW¹⁷ para cada tingimento. A relação de banho do tingimento foi de 1:20.

Quadro 8 – Tingimentos realizados com os extratos de barbatimão e sangra d'água em tecido multifibra

Tingimento	pH ¹	Mordente
1	Sem ajuste	-
2	3	-
3	7	-
4	11	-
5	Sem ajuste	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
6	Sem ajuste	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

¹ Valores de pH sem ajuste: Barbatimão: 4,33; Sangra d'água: 5,39.

Os tingimentos foram realizados no equipamento Mathis HT ALT-I, com uma curva de tingimento adaptada de Bechtold et al. (2003) (Figura 16). Os banhos de tingimento, de 20 mL (conforme Quadro 8), e os tecidos multifibra foram adicionados nas canecas, as quais foram fechadas e levadas ao equipamento HT programada com a curva de tingimento conforme a Figura 16. O processo de tingimento iniciou-se em temperatura ambiente, chegando à temperatura de 20 °C com um gradiente de 2 °C min^{-1} . A temperatura foi mantida em 20 °C durante 10 min. Posteriormente, a temperatura foi elevada para 98 °C com um gradiente de 2 °C.min^{-1} , permanecendo por 60 min nessa temperatura. Em seguida, a temperatura foi reduzida para 60 °C, com um gradiente de 2 °C.min^{-1} . Após o tingimento, as amostras foram lavadas em água corrente e levadas à rama Mathis DH-E a 80 °C até a secagem.

¹⁷ Tecido multifibra constituído por urdume de filamento de poliéster e os seguintes fios de trama: acetato secundário, algodão alvejado, poliamida 6.6, poliéster, acrílico e lã.

Figura 16 – Curva de tingimento utilizada nos experimentos preliminares de tingimento com os extratos de barbatimão e sangra d'água em tecido multifibra

Fonte: Adaptado de Bechtold et al. (2003, p. 502).

13.5.1 Avaliação da cor

As amostras tingidas foram avaliadas em espectrofotômetro HunterLab UltraScan PRO, por reflectância total¹⁸, no espaço CIELAB (L^* , a^* e b^*). Foram utilizadas as seguintes condições de operação no espectrofotômetro: varredura de 400 a 700 nm, iluminante CIE D65 e ângulo do observador de 10 °. Os dados foram lidos pelo *software* EasyMatch QC. Foram determinadas a cor (L^* , a^* e b^*), a diferença de cor (ΔE^*) com o tecido padrão branco e os valores de força colorística (K/S) em diferentes comprimentos de onda, sendo selecionados os valores no comprimento de absorção máxima, 400 nm, para as análises.

Os tecidos multifibra foram avaliados com máscara de medição de 4,8 mm de abertura, sendo realizada apenas uma leitura para cada tipo de fibra do tecido

13.6 TINGIMENTO EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DOS EXTRATOS

Foram realizados tingimentos com diferentes concentrações dos extratos, de acordo com a Tabela 1, com o uso da curva de tingimento apresentada na Figura 16 (item 13.5). Os tingimentos foram realizados em tecidos planos de composição 100 % algodão, com gramatura de 203 g m⁻², e 100 % lã, com gramatura de 215 g m⁻². Foram utilizadas amostras de 1 g de tecido de cada fibra para cada concentração dos extratos. Foi utilizada a relação de banho de 1:20.

¹⁸ Reflectância difusa mais reflectância especular

Tabela 1 – Concentração dos extratos de barbatimão e sangra d'água nos banhos de tingimento

Banho de tingimento	Concentração (%)	Volume de extrato (mL)	Volume de água (mL)
1	20	4	16
2	30	6	14
3	40	8	12
4	50	10	10
5	60	12	8
6	70	14	6
7	80	16	4
8	90	18	2
9	100	20	-

Fonte: Patrícia Muniz dos Santos Silva (2018).

Após o preparo de todas as diluições, o pH dos banhos foi ajustado para 5, utilizando soluções de ácido acético (CH_3COOH) e hidróxido de sódio (NaOH), ambas na concentração 1 mol L^{-1} . Os tingimentos foram realizados em duplicata. Após o tingimento, as amostras foram lavadas em água corrente e levadas à rama Mathis DH-E a 80°C até a secagem.

Posteriormente, as amostras de tecidos tingidos foram avaliadas em espectrofotômetro, conforme o item 13.5.1. Foi utilizada uma máscara de medição de 2 cm de abertura e foram realizadas quatro leituras em pontos distintos da amostra, sendo o valor resultante, uma média desses quatro valores.

13.6.1 Análise estatística

Os resultados do tingimento com os extratos de barbatimão e sangra d'água em diferentes concentrações foram avaliados por análise de variância (ANOVA) com intervalo de confiança de 95 %, seguido de comparações múltiplas das médias, pelo teste de Tukey, e por análise de regressão linear das médias. As análises foram realizadas com o uso do *software* estatístico Minitab 17.1.0.

13.7 EXPERIMENTOS DE TINGIMENTO

Foi realizado um planejamento fatorial completo 2^3 com ponto central para estudar as condições ideais para o tingimento com os extratos de barbatimão e sangra d'água. Foi avaliada a influência das variáveis independentes na força colorística (variável dependente) dos tecidos

tingidos. Os resultados obtidos dos experimentos preliminares de tingimento e dos tingimentos em diferentes concentrações dos extratos foram utilizados para determinar as variáveis independentes e os níveis a serem estudados. Definiu-se o estudo das seguintes variáveis independentes: temperatura, tempo e concentração do extrato. As variáveis, suas unidades e notações correspondentes e os níveis estabelecidos para o planejamento fatorial 2^3 com ponto central são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Variáveis, unidades, notações e níveis do experimento fatorial 2^3 com ponto central

Variável	Unidade	Notação	Níveis		
			-1	0	+1
Temperatura	°C	X_1	40	69	98
Tempo	min	X_2	20	40	60
Concentração do extrato	%	X_3	10	55	100

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

O planejamento experimental foi gerado pelo *software* estatístico Dell Statistica 13.2 e incluiu 11 pontos experimentais, que foram realizados em triplicata, sendo oito experimentos do fatorial 2^3 e três pontos centrais, portanto, 33 experimentos. Os pontos experimentais, os valores codificados e os valores reais do planejamento fatorial 2^3 são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Matriz do planejamento experimental 2^3 utilizada para o estudo da otimização do processo de tingimento com os extratos de barbatimão e sangra d'água

PE	Valores codificados			Valores reais		
	X_1	X_2	X_3	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Concentração do extrato (%)
1	-1	-1	-1	40	20	10
2	-1	-1	1	40	20	100
3	-1	1	-1	40	60	10
4	-1	1	1	40	60	100
5	1	-1	-1	98	20	10
6	1	-1	1	98	20	100
7	1	1	-1	98	60	10
8	1	1	1	98	60	100
9	0	0	0	69	40	55
10	0	0	0	69	40	55
11	0	0	0	69	40	55

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

PE – Ponto experimental

Com os resultados dos experimentos preliminares de tingimento, foi possível definir as melhores fibras a serem estudadas nessa etapa. Para os tingimentos com os extratos de barbatimão e sangra d'água foram utilizadas amostras de tecido plano 100 % algodão, com gramatura de 203 g m^{-2} , e tecido plano 100 % lã, com gramatura de 215 g m^{-2} . A relação de banho utilizada nos tingimentos foi de 1:20. As amostras dos tecidos de algodão e lã foram preparadas com 1 g cada. Os banhos de tingimento, de 20 mL cada, foram preparados com o extrato sem diluição, para as concentrações de 100 %, e com diluição, para as concentrações de 10 e 55 %, conforme a Tabela 4. O pH de todos os banhos foi ajustado para 5 utilizando soluções de ácido acético (CH_3COOH) e hidróxido de sódio (NaOH), ambos na concentração 1 mol L^{-1} .

Tabela 4 – Volumes dos extratos de barbatimão e sangra d'água e água utilizados para cada concentração dos banhos de tingimento

Concentração do extrato (%)	Extrato (mL)	Água (mL)
10	2	18
55	11	9
100	20	-

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

O processo de tingimento utilizado foi por esgotamento e foi realizado no equipamento Mathis HT ALT-I. Os banhos de tingimento, de 20 mL, foram adicionados, juntamente com os tecidos, nas canecas, as quais foram fechadas e levadas ao equipamento. Para cada combinação de temperatura e tempo foi criada uma curva de tingimento e o equipamento foi programado com as mesmas, conforme a Figura 17. Todas as curvas de tingimento iniciaram em temperatura ambiente e foram elevadas a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ com um gradiente de $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, permanecendo nessa temperatura durante 10 min. Posteriormente, a temperatura foi elevada, com um gradiente de $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, até atingir as temperaturas de 40, 69 ou $98 \text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo por períodos de 20, 40 ou 60 min. Após esse tempo, as curvas de tingimento que estavam com a temperatura de pico de 69 e $98 \text{ }^\circ\text{C}$ tiveram a temperatura reduzida a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, com um gradiente de $2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, para facilitar a retirada das canecas do equipamento. Após o tingimento, as amostras foram lavadas em água corrente e levadas à rama Mathis DH-E a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ até secagem.

Posteriormente, as amostras de tecidos tingidos foram avaliadas em espectrofotômetro, conforme o item 13.5.1. Foi utilizada uma máscara de medição de 2 cm de abertura e foram realizadas quatro leituras em pontos distintos da amostra, sendo o valor resultante, uma média desses quatro valores.

Figura 17 – Curvas de tingimento utilizadas nos experimentos com os tecidos de algodão e lã e extratos de barbatimão e sangra d'água: (a) 40 °C por 20 min; (b) 40 °C por 60 min; (c) 98 °C por 20 min; (d) 98 °C por 60 min; e (e) 69 °C por 40 min

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

13.7.1 Análise estatística

A análise de dados foi realizada com o *software* estatístico Dell Statistica 13.2. Os resultados obtidos (variáveis resposta) foram tratados por análise de variância (ANOVA) e análise de regressão múltipla, para o desenvolvimento de modelos matemáticos que representassem os efeitos individuais e de interação das variáveis independentes sobre a força

colorística em 400 nm (variável resposta). A predição dos modelos foi realizada com 95% de significância.

13.8 TINGIMENTO EM CONDIÇÃO OTIMIZADA E COM MORDENTES

Foram realizados tingimentos com os extratos de barbatimão e sangra d'água em tecido plano 100 % algodão, com gramatura de 203 g m⁻², e tecido plano 100 % lã, com gramatura de 215 g m⁻². Os tingimentos foram realizados na condição otimizada obtida a partir da análise do planejamento fatorial, conforme item 13.7, na relação de banho de 1:20, concentração de 100 % do extrato e curva de tingimento conforme a Figura 17d. Foram realizados tingimentos apenas com os extratos e tingimentos com mordentagem simultânea, utilizando os mordentes: sulfato de alumínio e potássio (KAl(SO₄)₂.12H₂O) e sulfato de ferro (II) (FeSO₄.7H₂O), de acordo com o Quadro 9.

Quadro 9 – Tingimentos realizados em condição otimizada com os extratos de barbatimão e sangra d'água

Tingimento	Tecido	Mordente
1	Algodão	-
2	Algodão	KAl(SO ₄) ₂ .12H ₂ O
3	Algodão	FeSO ₄ .7H ₂ O
4	Lã	-
5	Lã	KAl(SO ₄) ₂ .12H ₂ O
6	Lã	FeSO ₄ .7H ₂ O

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

Foram adicionados 6 % de mordente sobre a massa do tecido no banho de tingimento. Os sais metálicos foram dissolvidos no extrato. O pH de todos os banhos foi ajustado para 5 utilizando soluções de ácido acético (CH₃COOH) e hidróxido de sódio (NaOH), ambas na concentração 1 mol L⁻¹. Os banhos de tingimento foram adicionados nas canecas do equipamento Mathis HT ALT-I, juntamente com os tecidos. As canecas foram fechadas e colocadas no equipamento HT. Ao final do tingimento, os tecidos foram lavados em água corrente e, posteriormente, levados à rama a 80 °C, até secagem.

Os tecidos tingidos foram avaliados em espectrofotômetro, conforme o item 13.5.1. Os tecidos tingidos foram utilizados para os ensaios de solidez de cor, conforme item 13.9, e os efluentes gerados nos tingimentos foram avaliados conforme item 13.11.

13.9 SOLIDEZ DE COR DOS TECIDOS TINGIDOS

Os ensaios de solidez de cor dos tecidos tingidos conforme item 13.8 foram realizados de acordo com as normas da *International Organization for Standardization* (ISO).

13.9.1 Solidez de cor à luz

O ensaio de solidez de cor à luz foi realizado de acordo com a norma ISO 105-B02:2014 – *Textiles- Tests for colour fastness part B02 Colour fastness to artificial light: Xenon arc fading lamp test*. A exposição foi realizada de acordo com o método 1¹⁹ e foi utilizado o ciclo de exposição A1 (condição normal, com replicação da condição climática de zona temperada)²⁰.

Corpos de prova de 1 cm de largura de cada tecido a ser avaliado e dos tecidos de lã azuis de referência 1 a 8 foram colocados em suportes de metal. Os suportes tiveram aproximadamente dois terços da face coberta com uma máscara, permitindo, assim, que apenas um terço de cada tecido fosse exposto. Os suportes foram levados ao equipamento Xenotest Beta LM para início da exposição à luz. Avaliações visuais periódicas foram realizadas para determinar o momento de parada da exposição para cada tecido avaliado. A avaliação visual da alteração da cor foi realizada de acordo com o item 13.9.5.

13.9.2 Solidez de cor à lavagem

O ensaio de solidez de cor à lavagem foi realizado de acordo com a norma ISO 105-C06:2010 – *Textiles – Tests for colour fastness – Part C06: Colour fastness to domestic and commercial laundering*. O método utilizado foi o A1S (teste simples a 40 °C).

Foi recortado um corpo-de-prova, de cada tecido tingido a ser avaliado, com dimensões de (100 x 40) mm e um retângulo de mesma dimensão do tecido-testemunha multifibra DW (composto por fibras de: acetato secundário, algodão alvejado, poliamida 6.6, poliéster, acrílico e lã). Os dois tecidos foram unidos por costura, com linha 100 % algodão sem branco óptico, ao longo de uma de suas dimensões menores.

¹⁹ Cada corpo de prova a ser avaliado deve ser exposto juntamente com os tecidos de lã azuis de referência 1 a 8 e a sua avaliação deve ser individual, seguindo os critérios da norma.

²⁰ Temperatura do padrão preto: (47 ± 3) °C; temperatura do painel preto: (45 ± 3) °C; umidade efetiva: aproximadamente 40 %; irradiância: (1,10 ± 0,02) W/(m²·nm) no comprimento de onda de 420 nm.

Foi preparada uma solução de lavagem contendo 8 g de detergente padrão SDCE ECE com fosfato e 2 L de água destilada. Para cada corpo de prova, uma caneca contendo 150 mL da solução foi colocada no equipamento Polymat Ahiba. Quanto o equipamento alcançou a temperatura de 40 °C, os corpos de prova compostos foram colocados nas canecas. Para os tecidos de algodão, 10 esferas de aço foram colocadas no banho. Após 30 minutos de lavagem a 40 °C, os corpos de prova compostos foram retirados da caneca e enxaguados duas vezes, durante 1 min, com 100 mL de água destilada a 40 °C.

O excesso de água foi retirado dos corpos de prova compostos com o auxílio de toalhas de papel absorvente e os mesmos foram secos em temperatura ambiente sem que o corpo de prova e o tecido-testemunha tivessem contato, permanecendo unidos apenas pela costura. Posteriormente, foi realizada a avaliação visual da alteração da cor dos corpos de prova e a transferência da cor ao tecido-testemunha, conforme o item 13.9.5.

13.9.3 Solidez de cor à fricção

O ensaio de solidez de cor à fricção foi realizado de acordo com o método da norma ISO 105-X12:2016 – *Textiles – Tests for colour fastness – Part X12: Colour fastness to rubbing*.

Para cada tecido tingido a ser avaliado, foram recortados quatro corpos de prova de (150 x 50) mm, sendo dois com dimensão maior no sentido da trama e dois com dimensão maior no sentido do urdume. Um corpo de prova em cada sentido foi utilizado para o ensaio a seco e um corpo de prova em cada sentido foi utilizado para o ensaio a úmido. Foram utilizados tecidos-testemunha 100 % algodão alvejado, desengomado e sem acabamento, de (50 x 50) mm.

Foi utilizado o equipamento *crockmeter* manual AATCC M238AA, da SLD Atlas, com pino friccionador com secção circular de 16 mm. Para cada corpo de prova a ser ensaiado, foi fixado o tecido-testemunha no pino friccionador e a alavanca foi movimentada por 10 ciclos, efetuando uma volta por segundo. Para o ensaio de fricção a úmido, o tecido-testemunha foi umedecido até que sua massa fosse aumentada de 95 a 100 % da massa inicial. Os tecidos-testemunha foram secos em temperatura ambiente. Posteriormente, foi efetuada a avaliação visual da transferência da cor nos tecidos-testemunhas, conforme item o 13.9.5.

13.9.4 Solidez de cor ao suor

O ensaio de solidez de cor ao suor foi realizado de acordo com o método da norma ISO 105-E04:2013 – *Textiles – Tests for colour fastness – Part E04: Colour fastness to perspiration*.

Foram preparados 2 L de solução alcalina, contendo:

- 1,0 g de monoclórohidrato de L-histidina ($C_6H_9O_2N_3 \cdot HCl \cdot H_2O$).
- 10,0 g de cloreto de sódio (NaCl).
- 4,0 g de ortofosfato dissódico anidro (Na_2HPO_4).

A solução foi ajustada ao pH $8,0 \pm 0,2$ com uma solução a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de sódio (NaOH).

Em seguida, foram preparados 2 L de solução ácida, contendo:

- 1,0 g de monoclórohidrato de L-histidina ($C_6H_9O_2N_3 \cdot HCl \cdot H_2O$).
- 10,0 g de cloreto de sódio (NaCl).
- 4,4 g de ortofosfato monossódico dihidratado ($NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$).

A solução foi ajustada ao pH $5,5 \pm 0,2$ com uma solução a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de sódio (NaOH).

Foram recortados dois corpos de prova de cada tecido tingido a ser avaliado, com dimensões de (100 x 40) mm e um retângulo de mesma dimensão do tecido-testemunha multifibra DW para cada corpo de prova. Os corpos de prova foram unidos aos tecidos-testemunha por costura, com linha 100 % algodão sem branco óptico, ao longo de uma de suas dimensões menores.

Cada corpo de prova composto foi colocado em um béquer de modo que ficasse sem dobras. Um dos corpos de prova composto foi coberto com solução alcalina e o outro com solução ácida, para cada tecido tingido. Foi usada uma proporção de solução de 1:50 em relação à massa seca do corpo de prova composto. Os corpos de prova compostos ficaram imersos na solução durante 30 min. Posteriormente, a água foi retirada com o auxílio de dois bastões de vidro, para que a massa do corpo de prova composto úmido fosse de 2,0 a 2,5 vezes a sua massa seca.

Cada corpo de prova foi colocado entre duas placas de acrílico no perspirômetro, sem dobras, sendo um perspirômetro utilizado somente para os corpos de prova com solução alcalina e outro somente para os corpos de prova com a solução ácida, e foi aplicada uma pressão de 12,5 kPa em cada perspirômetro. Os perspirômetros foram levados à estufa a temperatura de

(37 ± 2) °C, ficando nessa temperatura por 4 h. Posteriormente, os corpos de prova foram retirados do perspirômetro e secos em temperatura ambiente sem que tivessem contato com o tecido-testemunha, permanecendo unidos apenas pela costura. Posteriormente, foi realizada a avaliação visual da alteração da cor dos corpos de prova e a transferência da cor no tecido-testemunha, conforme o item 13.9.5.

13.9.5 Avaliação visual dos resultados de solidez de cor

As avaliações visuais da alteração e transferência da cor foram realizadas em cabine de luz para avaliação visual da cor, GTI Color Matcher, com iluminante tipo luz do dia (D65). Foram utilizadas máscaras auxiliares de avaliação para comparação visual do tecido padrão e do tecido a ser avaliado, conforme Figura 18.

Figura 18 – Avaliação visual da cor pela escala cinza da amostra tingida com extrato de sangra d'água em condição otimizada, submetida ao ensaio de solidez de cor à lavagem, em comparação ao controle (amostra padrão)

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018)

As avaliações de alteração da cor dos tecidos foram realizadas conforme a norma ISO 105-A02:1993 – *Textiles – Tests for colour fastness – Part A02: Grey scale for assessing change in colour*. Para as avaliações de transferência de cor foi utilizada como base a norma ISO 105-A03:1993 – *Textiles – Tests for colour fastness – Part A03: Grey scale for assessing staining*.

Com base nas escalas cinza de transferência e alteração da cor, foi comparado o contraste da amostra padrão e da amostra avaliada e foram atribuídas notas de acordo com os graus de solidez 5, 4, 3, 2 e 1, bem como os graus intermediários 4-5, 3-4, 2-3 e 1-2. A nota 5 é equivalente à nenhuma alteração/transferência da cor e 1, à excessiva alteração/transferência da cor. Além disso, para as avaliações de alteração da cor, foram consideradas, também, as alterações na tonalidade do tecido avaliado. Todas as avaliações foram realizadas por três avaliadores e o resultado da solidez de cor de cada amostra avaliada foi a moda dessas três avaliações.

Quanto ao ensaio de solidez de cor à luz, os corpos de prova foram avaliados com base nos tecidos de lã azuis de referência 1 a 8, sendo que o 1 apresenta solidez muito baixa e o 8, solidez muito elevada. Quando a alteração da cor pela escala-cinza dos tecidos avaliados alcançava nota 3, os tecidos de lã azuis de referência eram avaliados também pela escala-cinza de alteração da cor. O número do tecido de lã azul de referência que obteve a mesma nota de solidez de cor no momento da avaliação, nota 3, é considerado como a nota do ensaio de solidez à luz. Quando foi avaliada uma alteração da cor à meia distância entre dois tecidos de lã azuis de referência, foram utilizadas notas intermediárias, como 1-2.

13.10 ATIVIDADE ANTIBACTERIANA

Os ensaios antibacterianos realizados nos tecidos e nos extratos foram conduzidos com base na norma AATCC TM 90:2016 – *Antibacterial Activity Assessment of Textile Materials: Agar Plate Method*.

13.10.1 Tecidos

Foi avaliada a atividade antibacteriana de 10 amostras de tecido plano 100 % algodão, com gramatura de 203 g m^{-2} , uma sem tratamento e nove que passaram pelo processo de tingimento com os extratos de barbatimão e sangra d'água e apenas com água, sem e com os mordentes sulfato de alumínio e potássio ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) e sulfato de ferro (II) ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), conforme o Quadro 10. A quantidade de mordente utilizada foi de 6 % sobre a massa do tecido. Os tingimentos foram realizados em relação de banho de 1:20, com concentração de 100 % do extrato, cujos valores de pH foram ajustados para 5 utilizando soluções de ácido acético (CH_3COOH) e hidróxido de sódio (NaOH), ambos na concentração 1 mol L^{-1} . Foi utilizada a curva de tingimento conforme Figura 17d (item 13.7). Após os

tingimentos, as amostras foram lavadas em água corrente e levadas à rama Mathis DH-E a 80 °C até a secagem.

Quadro 10 – Amostras de tecido de algodão avaliadas quanto à atividade antibacteriana

Amostra	Banho	Mordente
1	-	-
2	Água	-
3	Água	KAl(SO ₄) ₂ .12H ₂ O
4	Água	FeSO ₄ .7H ₂ O
5	Extrato de barbatimão	-
6	Extrato de barbatimão	KAl(SO ₄) ₂ .12H ₂ O
7	Extrato de barbatimão	FeSO ₄ .7H ₂ O
8	Extrato de sangra d'água	-
9	Extrato de sangra d'água	KAl(SO ₄) ₂ .12H ₂ O
10	Extrato de sangra d'água	FeSO ₄ .7H ₂ O

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

O potencial antimicrobiano dos tecidos foi avaliado pelo teste de halo contra a linhagem *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 e *Klebsiella pneumoniae* ATCC 4352. Um volume de 1 mL de uma suspensão contendo a linhagem bacteriana alvo, cultivada por 24 h em caldo nutriente, foi inoculada em meio de cultura ágar-nutriente em temperatura de 50 °C e vertida em placas de Petri. Posteriormente, três corpos de prova de 2,5 cm de cada amostra de tecido, conforme Quadro 10, foram colocados em contato com a cultura bacteriana que foi incubada por 24 h a temperatura de 30 °C. A presença ou não de halo foi evidenciada visualmente sendo considerado positivo quando houve transparência ao redor do corpo de prova. A análise foi realizada no Laboratório de Biotecnologia Industrial (LBI) do IPT.

13.10.2 Extratos

Para o ensaio antibacteriano, foram avaliados os extratos da casca de barbatimão e sangra d'água em três condições diferentes: extrato aquoso, obtido conforme item 13.3, extrato etanólico e extrato aquoso liofilizado conforme processo descrito no item 13.4.4. Para a avaliação, 0,1 g de cada extrato liofilizado foi ressuspenso em 1,0 mL de água deionizada.

Para a extração com etanol foram utilizados 5 g de cada casca e 50 mL de álcool etílico hidratado 92,8° INPM. A casca e o álcool foram colocados em um béquer de 250 mL,

juntamente com uma barra magnética. O béquer foi colocado em placa de agitação, permanecendo durante 24 h. Após esse período, os extratos foram filtrados em tecido *voile*.

O potencial antimicrobiano dos extratos foi avaliado pelo ensaio de halo contra a linhagem *Staphylococcus epidermidis* ATCC 12228. Um volume de 1 mL de uma suspensão contendo a linhagem bacteriana alvo, cultivada por 24 h em caldo nutriente, foi inoculada em meio de cultura ágar-nutriente em temperatura de 50 °C e vertida em placas de Petri. Posteriormente, um disco de papel filtro atóxico foi embebido em cada um dos extratos e colocado em contato com a cultura bacteriana que foi incubada por 24 h a temperatura de 30 °C. A presença ou não de halo foi evidenciada visualmente sendo considerado positivo quando houve transparência ao redor do corpo de prova. A análise foi realizada no Laboratório de Biotecnologia Industrial (LBI) do IPT.

13.11 CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES GERADOS NO TINGIMENTO

Os efluentes gerados dos tingimentos realizados na condição otimizada com os extratos de barbatimão e sangra d'água nos tecidos de algodão e lã, com e sem mordente, conforme item 13.8, foram avaliados. Após os tingimentos, as amostras de efluentes foram guardadas em refrigerador a uma temperatura de 5 °C, até o início das análises.

Os efluentes foram avaliados quanto ao pH, a turbidez, os sólidos totais dissolvidos, o oxigênio dissolvido, a demanda bioquímica de oxigênio (DBO), a demanda química de oxigênio (DQO) e os teores de ferro e alumínio dissolvidos. Os parâmetros avaliados foram determinados com base na Resolução n° 430 do CONAMA (BRASIL, 2011), na Resolução n° 357 do CONAMA (BRASIL, 2005) e no Decreto n° 8.468/76 do Estado de São Paulo (SÃO PAULO, 1976).

13.11.1 Sonda multiparâmetros

Foi utilizada uma sonda multiparâmetros Aquaread AP 800 Aquameter para mensurar o pH, a turbidez e os sólidos totais dissolvidos dos efluentes. Foram colocados, aproximadamente, 130 mL do efluente de cada tingimento em um frasco opaco, próprio para a análise. A sonda multiparâmetros foi imersa no efluente e os valores de cada parâmetro foram registrados. Para mensurar o oxigênio dissolvido, foi utilizada uma sonda multiparâmetros Hanna HI 9828. Foram colocados 50 mL do efluente de cada tingimento no tubo do equipamento que registrou os valores. As leituras foram realizadas com as amostras em

temperatura ambiente. A Figura 19 mostra as duas sondas multiparâmetros utilizadas para essas análises. As análises foram realizadas no Laboratório de Resíduos e Áreas Contaminadas (LRAC) do IPT.

Figura 19 – Sondas multiparâmetros (a) Aquaread AP 800 Aquameter e (b) Hanna HI 9828

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

13.11.2 Demanda bioquímica de oxigênio e demanda química de oxigênio

As análises de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) foram realizadas de acordo com os métodos descritos na 22ª edição do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, de 2012²¹:

- DBO: Método nº 5210 B – 5-day BOD test;
- DQO: Método nº 5220 D – Closed reflux, colorimetric method.

As análises foram iniciadas 25 dias após gerados os efluentes e foram realizadas pelo laboratório de análises de água e efluentes RR Acqua Service, localizado em Santo André – SP.

13.11.3 Alumínio e ferro dissolvidos

As análises de alumínio e ferro dissolvidos foram realizadas apenas nos efluentes dos tingimentos em que foram utilizados os mordentes sulfato de alumínio e potássio e sulfato de ferro (II), respectivamente.

²¹ De acordo com os Relatórios de Análise nº 98367, nº 98368, nº 98369, nº 98370, nº 98371, nº 98372, nº 98373, nº 98374, nº 98375, nº 98376, nº 98377 e nº 98378 encaminhados pelo laboratório executor das análises, RR Acqua Service.

Os cadinhos de porcelana utilizados para o preparo das amostras foram lavados com sabão neutro e enxaguados com água ultrapura. Posteriormente, foram adicionados 10 mL de ácido clorídrico e água régia 1:1 (7,5 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrado + 3,5 mL de ácido nítrico (HNO₃) concentrado + 10 mL de água ultrapura) nos cadinhos, que foram tampados com vidro relógio e colocados em chapa elétrica a 150°C, por, aproximadamente, 1 h. Em seguida, os cadinhos foram enxaguados com água ultrapura e secos em estufa. Após a secagem, os cadinhos foram transferidos para um dessecador até esfriarem.

Foram colocados 5 mL de cada efluente em triplicata nos cadinhos. As amostras foram levadas a uma chapa elétrica a, aproximadamente, 100 °C para evaporação da água, para que sobrasse somente o resíduo seco. Cada cadinho, contendo o resíduo, foi colocado em bico de Meker com tela de amianto e, posteriormente, direto na chama, para que todo o material orgânico fosse queimado e sobrasse apenas as cinzas. Após a queima, as amostras foram levadas à mufla a 600 °C por 4 h para eliminação de qualquer vestígio de matéria orgânica (calcinação).

Após a calcinação, as amostras para a análise de alumínio apresentaram cinzas com coloração branca. As amostras foram recolocadas em chapa com 20 mL de água régia 1:1 (7,5 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrado + 3,5 mL de ácido nítrico (HNO₃) concentrado + 10 mL de água ultrapura). Essa mistura ácida foi utilizada devido às características da amostra.

Quanto às amostras para a análise de ferro, após a calcinação as mesmas apresentaram cinzas castanhas escuras e pretas. Por esse motivo, foram adicionadas algumas gotas de HNO₃ às amostras e foi realizado, novamente, o procedimento anterior. As amostras foram levadas para secagem em chama, colocadas em bico de Meker e posteriormente, levadas à mufla a 600 °C por 1 h para a remoção de qualquer material orgânico interferente, a fim de garantir a abertura completa da amostra. Após esse tratamento, as amostras foram levadas à chapa com 20 mL de água régia 1:1 (7,5 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrado + 3,5 mL de ácido nítrico (HNO₃) concentrado + 10 mL de água ultrapura). Esta mistura ácida foi utilizada devido às características da amostra.

Após dissolução completa das amostras para ambas as análises, cada solução resultante foi filtrada em papel filtro quantitativo grau 40 e, em seguida, transferida para balão de 50 mL. O papel filtro foi lavado com água ultrapura para que todos os analitos (Al e Fe) fossem transferidos quantitativamente para o balão. Posteriormente, o balão foi avolumado com água ultrapura e a solução foi homogeneizada.

Foi preparado um branco que passou por todos os processos que as amostras, para minimizar os desvios relativos a contaminantes e características da matriz. Antes da análise foi

elaborada uma curva analítica com soluções padrão dos metais de interesse, com água ultrapura e 10 % de água régia, nas concentrações de 1, 3, 5, 10 e 20 mg L⁻¹, para o padrão de alumínio, e 3, 5, 10 e 20 mg L⁻¹, para o padrão de ferro. Para a análise do ferro, as amostras foram diluídas 10 vezes devido à alta concentração.

Para a análise das amostras, foi utilizado um espectrômetro de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado ICP-OES Varian Vista-MPX, com visão radial, cujas condições de operação são apresentadas no Quadro 11.

Quadro 11 – Condições de operação do equipamento de ICP-OES para a leitura dos efluentes gerados nos tingimentos com os extratos de barbatimão e sangra d'água

Parâmetros	Condições
Potência (kW)	1
Fluxo do Plasma (L min ⁻¹)	15
Fluxo auxiliar (L min ⁻¹)	1,5
Pressão do nebulizador (kPa)	200
Altura de visualização (mm)	10
Tempo de leitura da replicata (s)	5
Tempo de estabilização (s)	15
Intervalo entre amostras (s)	30
Taxa de fluxo da bomba (rpm)	15
Tempo de enxague (s)	10
Número de replicatas	3

Fonte: Informações concedidas pelo Laboratório de Análises Químicas.

Foi utilizado o *software* ICP-Expert Versão 4.1.0 para o ajuste do equipamento e a leitura dos dados. O equipamento foi calibrado com as soluções padrão e em seguida foram analisados o branco e as amostras. As amostras de ferro foram lidas na faixa de comprimento de onda de 238,204 nm e as amostras de alumínio foram lidas na faixa de comprimento de onda de 396,152 nm. O limite de detecção (LD) para as amostras foi de 0,3 mg L⁻¹ para alumínio e ferro e o limite de quantificação (LQ) para as amostras foi de 1 mg L⁻¹ para alumínio e ferro. As análises foram realizadas no Laboratório de Análises Químicas (LAQ) do IPT.

14 RESULTADOS E DISCUSSÃO

14.1 COLETA DAS CASCAS

No Parque Estadual do Juquery foi possível coletar a casca de dois exemplares de sangra d'água e na Estação Experimental de Itapetininga, a casca de cinco exemplares de barbatimão e cinco exemplares de sangra d'água. A Tabela 5 apresenta a circunferência na altura do peito (CAP) dos exemplares das espécies e as dimensões da placa de casca coletada.

Tabela 5 – Circunferência na altura do peito (CAP) das árvores e dimensões das placas de casca coletadas

Unidade	Espécie	Exemplar	Número da placa ¹	CAP (cm)	Dimensões da placa de casca coletada (cm)	
					Horizontal	Vertical
Parque Estadual do Juquery	Sangra d'água	1	-	68,0	18	35
		2	-	66,0	16	28
Estação Experimental de Itapetininga	Barbatimão	1	2	49,5	15	40
		2	7	42,0	14	35
		3	8	46,0	12	32
		4	25	51,0	15	33
		5	67	57,5	16	40
	Sangra d'água	1	-	51,0	15	45
		2	-	64,5	20	50
		3	-	48,0	14	40
		4	-	60,5	18	50
		5	-	64,5	15	30

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

¹ Placas de identificação internas da unidade.

A Tabela 6 apresenta as coordenadas geográficas dos exemplares coletados. As Figuras 20 e 21 apresentam o aspecto dos troncos dos exemplares de barbatimão e sangra d'água, respectivamente, aproximadamente 11 meses após a coleta no Parque Estadual do Juquery e 10 meses após a coleta na Estação Experimental de Itapetininga

Tabela 6 – Coordenadas geográficas dos exemplares coletados

Unidade	Espécie	Exemplar	Coordenadas geográficas		
			Latitude	Longitude	Erro (m)
Parque Estadual do Juquery	Sangra d'água	1	23°20.113'S	46°41.458'O	5
		2	23°20.113'S	46°41.461'O	6
Estação Experimental de Itapetininga	Barbatimão	1	23°40.893'S	48°01.091'O	5
		2	23°40.892'S	48°01.008'O	5
		3	23°40.893'S	48°01.005'O	5
		4	23°40.916'S	48°00.965'O	5
		5	23°40.914'S	48°01.009'O	5
	Sangra d'água	1	23°40.656'S	48°01.046'O	5
		2	23°40.651'S	48°01.052'O	5
		3	23°40.652'S	48°01.052'O	5
		4	23°40.649'S	48°01.054'O	6
		5	23°40.643'S	48°01.055'O	5

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

Uma árvore, geralmente, é capaz de regenerar a área do tronco de onde a casca foi extraída, porém, o tempo dessa regeneração irá depender da espécie, da época do ano e do local de sua ocorrência (FILIZOLA; SAMPAIO, 2015). O processo de regeneração do tronco inicia quando seus tecidos internos são expostos, ativando, assim, mecanismos metabólicos para impedir a contaminação por fungos, bactérias e insetos, que podem causar a degradação do tecido (SÃO PAULO, 2012). “Esses mecanismos metabólicos ativados constituem um processo de proteção natural que recebe o nome de compartimentalização da lesão” (SÃO PAULO, 2012, p. 8-9).

Como a quantidade de exemplares de cada espécie coletada para esse estudo foi pequena, não foi possível ter respostas conclusivas quanto à compartimentalização da lesão provocada pela retirada da casca do tronco, considerando o tempo e a qualidade da mesma. É válido ressaltar, entretanto, que o estudo não pretendia alcançar tal objetivo. Contudo, foi possível ter alguns indicativos quanto à regeneração do tronco desses exemplares.

Notou-se que, de modo geral, os exemplares de barbatimão apresentaram um nível de compartimentalização superior ao apresentado pelo exemplares de sangra d'água, além de um aspecto mais claro na área de onde a casca foi removida, como é o caso dos exemplares de barbatimão apresentados nas Figuras 20b e 20c e dos exemplares de sangra d'água apresentados nas Figuras 21b e 21f, que apresentaram fungo na área onde a casca foi retirada, possível de verificar pelo seu escurecimento. Segundo Filizola e Sampaio (2015, p. 46), “as árvores que se

localizam em vegetações mais abertas tendem a regenerar as suas cascas mais rapidamente do que aquelas que ocorrem em matas fechadas”. No caso das espécies coletadas, os exemplares de barbatimão foram encontrados em vegetação de cerrado, com árvores mais dispersas e muita incidência de sol, enquanto que os de sangra d’água foram encontrados em áreas de vegetação mais fechada, com maior umidade, o que corrobora com essa afirmação. Contudo, deve-se considerar, também, a característica de cada espécie, uma vez que elas podem ter processos de compartimentalização diferenciado, com tempos de regeneração distintos.

Figura 20 – Regeneração da casca dos exemplares de barbatimão coletados na Estação Experimental de Itapetininga – exemplares (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 e (e) 5

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

Figura 21 – Regeneração da casca dos exemplares de sangra d'água coletados no Parque Estadual do Juquery – exemplares (a) 1 e (b) 2 – e Estação Experimental de Itapetininga – exemplares (c) 1, (d) 2, (e) 3, (f) 4 e (g) 5

Fonte: Patrícia Muniz dos Santos Silva (2018).

Além disso, para auxiliar a regeneração da casca do tronco após a coleta, Filizola e Sampaio (2015) relatam o uso, por alguns extrativistas, de certos produtos naturais, tais como cera de abelha, argila, óleo de copaíba e folhas, ou produtos industrializados que são usados para proteger galhos podados. Os produtos naturais são os mais recomendados pelos autores. Após a coleta das cascas dos exemplares de barbatimão e sangra d'água, os troncos foram deixados expostos para posterior observação da compartimentalização sem a ação de agentes externos. Contudo, ressalta-se a importância do uso dessas substâncias naturais como forma de auxiliar a regeneração do tronco e não permitir a proliferação de pragas e doenças.

14.2 CARACTERIZAÇÃO DOS EXTRATOS

Os extratos de barbatimão e sangra d'água são apresentados na Figura 22. Os resultados das análises físico-químicas dos extratos, quanto ao pH, o teor de sólidos totais e a cor no espaço CIELAB, são apresentados na Tabela 7.

Figura 22 – Extratos de (a) barbatimão e (b) sangra d'água

(a)

(b)

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

Tabela 7 – Análises físico-químicas dos extratos de barbatimão e sangra d'água

Espécie	pH	Teor de sólidos totais (%)	Cor		
			L*	a*	b*
Barbatimão	4,33	3,37	2,08	10,95	3,10
Sangra d'água	5,39	1,63	8,33	27,56	13,98

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

A partir desses resultados é possível observar que os extratos possuem pH ácido e que o extrato de barbatimão apresenta um teor de sólidos totais 107 % maior que o teor de sólidos totais do extrato de sangra d'água. Quanto às cores no espaço CIELAB, o extrato de barbatimão obteve um valor de luminosidade (L*) menor, devido, provavelmente, a sua maior turbidez. Ambos os extratos possuem cor avermelhada, mas é possível observar, pela coordenada a*, que a cor do extrato de sangra d'água é mais avermelhada que a do barbatimão. Pela coordenada b* é possível observar que a cor do extrato de sangra d'água é mais amarelada que a do extrato de barbatimão. Como a coordenada b* do extrato de barbatimão encontra-se mais próxima ao ponto acromático (0), a cor desse extrato é menos saturada na variação entre amarelo e azul quando comparada ao extrato de sangra d'água, possuindo, portanto, maior quantidade de cinza.

14.2.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

A análise dos extratos liofilizados por espectroscopia na região do infravermelho foi realizada com o objetivo de inferir informações preliminares quanto à caracterização química dos mesmos, principalmente quanto à presença de tanino, uma das principais moléculas relacionada aos pigmentos presentes nesses extratos. Na Figura 23 observa-se que os espectros obtidos são muito similares.

Bandas na região entre 3500 e 3000 cm^{-1} são atribuídas ao alongamento da ligação O-H (RICCI et al., 2015). Nas amostras, as bandas dos espectros nessa região podem estar associadas à presença nas amostras de moléculas de água ligadas por hidrogênio ao grupo –OH (OO; KASSIM; PIZZI, 2009). Além disso, bandas localizadas entre 3700 e 3584 cm^{-1} , correspondente à vibração de alongamento de O-H, podem ser associadas a polifenóis, como os flavonoides e taninos (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005; YALLAPPA et al., 2013). Devido a distribuição do grau de polimerização variando de monômeros únicos a oligômeros, até frações com alto grau de polimerização, os taninos apresentam uma banda larga

distribuída na região espectral de 3700 a 3000 cm^{-1} (RICCI et al., 2015). Bandas amplas e fortes nessa faixa foram constatados nos espectros de barbatimão e sangra d'água.

Figura 23 – Espectros na região do infravermelho dos extratos de (a) barbatimão e (b) sangra d'água

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

Bandas fortes na região de 1620 a 1610 cm^{-1} , atribuídas a vibrações de alongamento de ligações C-C, sugerem a presença de taninos condensados (RICCI et al., 2015). Foi observada uma banda forte no espectro de ambos os extratos nessa região, em 1612 cm^{-1} para o extrato de barbatimão e 1616 cm^{-1} para o extrato de sangra d'água. Uma alta intensidade dessa banda pode evidenciar um alto grau de polimerização, uma vez que sua intensidade é afetada, também, pelo

alongamento da ligação entre flavonoides durante o processo de condensação em proantocianidina (RICCI et al., 2015).

A verificação de algumas bandas pode sugerir a presença de tanino condensado do tipo catequina no extrato de sangra d'água. De acordo com Foo (1981), bandas na região entre 1540 e 1520 cm^{-1} são comumente atribuídas ao estiramento de anéis aromáticos. Nesse caso, a galocatequina e a catequina podem ser diferenciadas, já que a galocatequina possui três grupos hidroxilo no anel aromático B e apresenta duas bandas em torno de 1535 e 1520 cm^{-1} , enquanto a catequina possui dois grupos hidroxilo e apresenta apenas uma banda a cerca de 1520 cm^{-1} (FOO, 1981). Além disso, a hidroxilação do anel B também produz bandas em torno de 780 e 730 cm^{-1} , onde as deformações fora do plano dos átomos de hidrogênio dos anéis aromáticos são absorvidas, sendo mais acentuado entre 780 e 770 cm^{-1} para as procianidinas (catequinas) e em 730 cm^{-1} para as prodelfinidinas (galocatequinas) (OO; KASSIM; PIZZI, 2009). No espectro do extrato de sangra d'água é possível observar uma banda na região de 1520 cm^{-1} (1521 cm^{-1}) e uma banda em 778 cm^{-1} .

Em ambos os extratos foi observado uma banda em 1448 cm^{-1} . Bandas em torno de 1452 e 1446 cm^{-1} são correspondentes a vibração de alongamento de anéis aromáticos (RICCI et al., 2015). Bandas em torno de 1509 cm^{-1} , no caso dos extratos em 1533 cm^{-1} para o extrato de barbatimão e em 1521 cm^{-1} para o extrato de sangra d'água, indicam a existência de anéis aromáticos e ligações C-H nas amostras, que pode ser associada a presença de lignina (LIU et al., 2008). Bandas em torno da faixa de 1331 e 1100 cm^{-1} , atribuída ao estiramento de C-O e relacionada aos éteres, pode indicar a presença de metabólicos secundários, como flavonoides, antraquinonas, alcaloides quinolínicos e fenilpropanoides (RICCI et al., 2015; SILVA JÚNIOR et al., 2006).

Bandas na região de 1300 a 800 cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento de C-O e podem indicar a presença de celulose e hemicelulose (RICCI et al., 2015; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). As bandas mais informativas quanto a presença de compostos aromáticos estão entre 900 e 675 cm^{-1} e são relacionadas à deformação fora do plano das ligações C-H (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). Bandas nessa região também podem ser atribuídos a presença de tanino nas amostras avaliadas (RICCI et al., 2015).

O Quadro 12 apresenta as principais bandas encontradas nos extratos de barbatimão e sangra d'água e suas atribuições.

Quadro 12 – Principais bandas encontradas nos espectros de FTIR dos extratos de barbatimão e sangra d'água e suas atribuições

Banda (cm⁻¹)	Atribuições	Referência
350-3000	Alongamento de ligações O-H	Ricci et al. (2015)
3700-3584	Vibração de alongamento de ligações O-H	Silverstein, Webster e Kiemle (2005) e Yallappa et al. (2013)
1620-1610	Vibração de alongamento de ligações C-C	Ricci et al. (2015)
1540-1520	Estiramento de anéis aromáticos	Foo (1981)
1509	Anéis aromáticos e ligações C-H	Liu et al. (2008)
1452-1446	Vibração de alongamento de anéis aromáticos	Ricci et al. (2015)
1331-1100	Estiramento de C-O – relacionado aos éteres	Ricci et al. (2015) e Silva Júnior et al. (2006)
1300-800	Estiramento de C-O	Ricci et al. (2015) e Silversteine, Webster e Kiemle (2005)
900-675	Deformação fora do plano das ligações C-H	Silversteine, Webster e Kiemle (2005)
780-730	Hidroxilação do anel aromático B	Oo, Kassim e Pizzi (2009)

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

14.2.2 Calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria

A Figura 24 apresenta as curvas da análise termogravimétrica dos extratos de barbatimão e sangra d'água liofilizados e dos tecidos de algodão e lã sem tingimento e tingidos com ambos os extratos.

Figura 24 – Curvas de TG das amostras dos (a) extratos liofilizados de barbatimão e sangra d'água, (b) tecidos de algodão e (c) tecidos de lã, ambos sem tingimento e tingidos com os extratos de barbatimão e sangra d'água

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

*DTG – derivada da curva termogravimétrica

Avaliando-se o perfil termogravimétrico dos extratos liofilizados de barbatimão e sangra d'água (Figura 24a), foi verificada a presença de cinco e quatro eventos de perda massa, respectivamente. Os eventos de perda de massa são dados na Tabela 8.

Tabela 8 – Principais eventos de perda de massa das amostras dos extratos liofilizados de barbatimão e sangra d'água submetidas à análise de TG

Eventos de perda de massa	Barbatimão			Sangra d'água		
	T _i (°C)	T _f (°C)	Perda de massa (%)	T _i (°C)	T _f (°C)	Perda de massa (%)
1°	29,33	122,47	7,91	29,15	129,37	4,19
2°	122,03	204,18	3,37	129,37	227,35	10,23
3°	204,18	340,67	18,46	226,92	438,34	28,37
4°	340,67	516,60	15,68	438,34	605,25	9,10
5°	516,19	605,02	4,96	-	-	-

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

T_i – temperatura inicial

T_f – temperatura final

Na Tabela 8 é possível observar que a perda de massa dos extratos liofilizados no primeiro evento foi, aproximadamente, de 7,9 % para o extrato de barbatimão e 4,2 % para o extrato de sangra d'água. Esse evento pode estar associado à dessorção de água dos extratos, uma vez que eles podem ter retido água, como evidenciado nas análises de FTIR. Essa perda de massa também pode ser associada à evaporação de componentes voláteis e ao início da decomposição das amostras. A perda de massa nos outros eventos não seguiu um padrão entre os extratos. Contudo, a perda de massa total foi relativamente próxima para ambos os extratos, sendo de 50,3 % para o extrato de barbatimão e 51,8 % para o extrato de sangra d'água.

Segundo Wesołowski e Koniecznyński (2003), quando amostras de plantas são avaliadas por análises térmicas, a decomposição observada é um fenômeno físico-químico de multicomponentes de compostos orgânicos e inorgânicos, sendo, portanto, inviável associar a perda de massa à decomposição de um componente específico presente na amostra. Apesar do autor se referir à análises de plantas e não de extratos naturais, os extratos de cascas de árvores possuem diversos componentes facilmente extraídos com água (FENG et al., 2013; PRABHU; TELI, 2014; WEIGL et al., 2009). Dessa forma, é possível inferir que os extratos liofilizados de barbatimão e sangra d'água possuem uma composição complexa e que sua perda de massa está associada a decomposição de seus diferentes componentes.

A avaliação dos perfis termogravimétricos dos tecidos de algodão e lã sem tingimento e tingidos com barbatimão e sangra d'água (Figuras 24b e 24c) apresentou dois eventos de perda de massa, aproximadamente entre 25 e 150 °C e 150 a 600 °C, que são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Principais eventos de perda de massa das amostras dos tecidos de algodão e lã sem tingimento e tingidos com os extratos de barbatimão e sangra d'água submetidas à análise de TG

Amostra	Perda de massa (%)		
	25 a 150 °C	150 a 600 °C	Total
Algodão	3,78	80,84	84,62
Algodão com barbatimão	4,15	84,80	88,95
Algodão com sangra d'água	4,14	85,89	90,03
Lã	8,42	66,16	74,58
Lã com barbatimão	8,22	65,57	73,79
Lã com sangra d'água	8,02	64,95	72,97

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

O primeiro evento de perda de massa apresentado na Tabela 9, entre 25 e 150 °C, pode indicar a dessorção de água dos tecidos, uma vez que tanto a lã quanto o algodão são higroscópicos (MORTON; HEARLE, 2008). Foi observado que a perda de massa dos tecidos de lã entre 25 e 150 °C é quase o dobro da porcentagem de perda de massa dos tecidos de algodão. Contudo, entre 150 e 600 °C, a perda de massa dos tecidos de lã é, aproximadamente, 20 % menor que a dos tecidos de algodão. É possível observar na Figura 24b que na faixa de temperatura de 320 e 370 °C há uma grande perda de massa nas amostras de algodão, o que pode estar relacionado à degradação térmica da celulose, que ocorre por volta de 350 °C (MOSTASHARI; MOSTASHARI, 2009; SZCZEŚNIAK; RACHOCKI; TRITT-GOC, 2008). Em temperaturas inferiores a 300 °C, os danos na celulose ocorrem em sua região amorfa, porém, entre 300 e 380 °C verifica-se uma perda de massa significativa, sendo este o estágio principal de pirólise da fibras celulósica, ocorrendo, de modo geral, na região cristalina da fibra (ZHU et al., 2004). Na Figura 24c, observa-se uma grande perda de massa das amostras de lã na faixa de 200 a 350 °C. Esse evento pode estar relacionado a degradação térmica da queratina, que acontece por volta de 230 °C (YAMANAKA; IWASHITA; TAKIGAMI, 2010). Quanto ao comportamento dos tecidos tingidos com ambos os extratos, é possível inferir que o tingimento não gerou grande alteração nas propriedades de degradação térmica dos substratos, pois as curvas de perda de massa dos substratos tintos apresentaram um perfil muito semelhante ao dos substratos não tintos, indicando que a perda de massa, nesses casos, está ocorrendo, principalmente, devido a composição dos substratos.

Na Figura 25 são apresentadas as curvas resultantes da análise por calorimetria exploratória diferencial dos extratos liofilizados e dos tecidos de algodão e lã sem tingimento e tingidas com os extratos de barbatimão e sangra d'água.

Figura 25 – Curvas de DSC das amostras dos (a) extratos liofilizados de barbatimão e sangra d'água, (b) tecidos de algodão e (c) tecidos de lã, ambos sem tingimento e tingidos com os extratos de barbatimão e sangra d'água

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

Na Tabela 10 são dados os picos de temperatura e a entalpia dos extratos de barbatimão e sangra d'água pela análise de DSC. No extrato de barbatimão foi observado um pico endotérmico em 66,5 °C e no extrato de sangra d'água, um pico em 54,8 °C, que podem estar relacionados à evaporação de água e de componentes voláteis das amostras. Na análise por TG (Tabela 9), foi observada que a primeira perda de massa, em ambos os extratos, ocorreu, aproximadamente, entre 30 e 120 °C, podendo abarcar, portanto, esse pico endotérmico. Ambos os extratos apresentaram um pico amplo em torno de 300 °C, que pode estar relacionado à

decomposição de uma ampla variedade de metabólitos secundários, principalmente fenólicos (FERNANDES et al., 2013). Como os extratos vegetais são compostos por uma mistura de substâncias interagindo na matriz vegetal, seus picos são de difícil reprodução e sua impureza afeta diretamente a entalpia obtida e a largura do pico (FERNANDES et al., 2013).

Tabela 10 – Valores de temperatura e energia das curvas de DSC dos extratos liofilizados de barbatimão e sangra d'água

Evento	Extrato	Temperatura do pico (°C)	ΔH (J g⁻¹)
Endotérmico	Barbatimão	66,5	-60,4
	Sangra d'água	54,8	-151,0
Exotérmico	Barbatimão	311,5	808,3
	Sangra d'água	299,9	704,8

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

Os tecidos de algodão apresentaram, nas análises por TG, uma grande perda de massa entre 320 e 370 °C. Na curva de DSC (Figura 25b), foi possível observar um aumento no fluxo de calor por volta de 300 °C, que pode estar relacionado ao início da formação de um pico exotérmico de calor. Picos em torno de 350 e 370 °C são associados à degradação de hemicelulose, celulose e lignina. (AHUJA; KAUSHIK; SINGH, 2018; BRANCATELLI et al., 2011). Esse resultado corrobora com o que foi observado nas análises por TG das amostras de algodão tingidas e não tingidas com ambos os extratos. Dessa forma, é possível inferir que, se a análise por DSC compreendesse uma faixa maior de temperatura poderiam ter sido observados picos exotérmicos nas curvas dos tecidos de algodão.

A Figura 25c apresenta as curvas da análise por DSC dos tecidos de lã. Foram observados dois picos endotérmicos nas três amostras avaliadas. O primeiro pico de temperatura e respectiva entalpia dos tecidos de lã são dados na Tabela 11.

Tabela 11 – Valores de temperatura e energia das curvas de DSC do tecido de lã sem tingimento e tingido com os extratos de barbatimão e sangra d'água

Evento	Tecido de lã	Temperatura do pico (°C)	ΔH (J g⁻¹)
Endotérmico	Sem tingimento	80,7	-197,5
	Barbatimão	71,9	-200,2
	Sangra d'água	66,7	-307,9

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

O primeiro pico endotérmico das três amostras, corresponde a primeira perda de massa evidente nas curvas de TG (Figura 24c). Xu et al. (2006) observaram um pico endotérmico em torno de 80 °C ao avaliarem fibras de lã por DSC. Esse pico é próximo ao obtido na análise do tecido de lã sem tingimento (Tabela 11), portanto, referente à evaporação da água (XU et al., 2006). Os tecidos de lã tingidos com o extrato de barbatimão e de sangra d'água apresentaram picos ligeiramente deslocados em comparação com a lã sem tingimento, ocorrendo em 71,9 e 66,7 °C, respectivamente. Um segundo evento aconteceu em torno de 230 °C, onde foi observada uma perda de massa significativa nas curvas de TG (Figura 24c). Xu et al. (2006) relacionaram os picos em 230 °C à quebra de ligações cistínicas, iônicas, de hidrogênio e alterações nas regiões matriciais e microfibrilares da fibra de lã. Nas curvas de DSC dos tecidos de lã, é possível observar uma sobreposição de eventos endotérmicos e exotérmicos, pois logo após o pico endotérmico em torno de 230 °C, inicia-se um pico exotérmico, sendo que seu término provavelmente ocorrerá após 350 °C. Essa sobreposição de eventos dificulta a determinação dos limites de integração para o cálculo da entalpia. Dessa forma, a mesma não foi calculada para o segundo pico observado nas curvas de DSC dos tecidos de lã.

14.2.3 Estudo de estabilidade

O estudo de estabilidade acelerado proposto pela ANVISA (BRASIL, 2005) visa acelerar a degradação físico-química dos materiais analisados em condições forçadas de armazenamento. O ensaio de estabilidade dos extratos foi feito com base nesse estudo visando obter resultados preliminares acerca da degradação físico-química e da durabilidade dos mesmos.

No primeiro ensaio de estabilidade, os extratos de barbatimão e sangra d'água apresentaram, após 15 dias, a presença de fungos em todas as amostras (Figura 26). Dessa forma, o ensaio precisou ser encerrado, uma vez que as amostras já estavam comprometidas.

Não foi realizado o tingimento, transcorridos os 15 dias, uma vez que as amostras já apresentavam fungos.

Figura 26 – Aspecto das amostras dos extratos de (a) barbatimão e (b) sangra d'água após 15 dias do 1º ensaio de estabilidade acelerado

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

Por conseguinte, um novo ensaio de estabilidade foi proposto, visando conhecer a estabilidade antes de iniciar o processo de aparecimento de fungos. Dessa forma, foi realizado um ensaio com duração de apenas 15 dias, onde a cada dia foi feita a análise e o tingimento com as amostras do extrato. Como o comportamento de ambos os extratos foi muito similar, foi definido que o ensaio seria realizado apenas em um deles, o extrato de barbatimão. Os resultados do segundo ensaio de estabilidade são apresentados na Tabela 12.

No segundo ensaio de estabilidade, diferente do ensaio anterior, as amostras do extrato não apresentaram fungos transcorridos 15 dias. Isso pode estar relacionado à exposição dos frascos vazios à luz ultravioleta antes de sua utilização, gerando uma desinfecção mais eficiente dos mesmos. Além disso, o uso da capela de fluxo laminar para a preparação das amostras pode ter auxiliado para evitar a contaminação por agentes externos. Contudo, é importante ressaltar que as cascas podem conter diferentes microrganismos, uma vez que não passaram por nenhum tratamento de esterilização, podendo gerar extratos já contaminados.

A partir do 6º dia de avaliação, as amostras começaram a apresentar pequenos pontos brancos, o que pode ser indicativo de alguma reação decorrente da degradação do próprio extrato ou da ação de microrganismos, denotando o início da formação de fungos. Contudo, para determinar com precisão se esses pontos brancos possuem relação com a formação de

fungos, seria necessária uma exposição por mais dias nessa condição e uma análise biológica e química dos extratos.

Tabela 12 – Avaliação do extrato de barbatimão ao longo do estudo de estabilidade

Tempo (dias)	Extrato			Tecido
	pH	Aspecto	Odor	K/S (400 nm)
0	4,30	-	-	6,11
1	4,30	Sem alteração	Sem alteração	5,95
2	4,30	Sem alteração	Sem alteração	5,59
3	4,29	Sem alteração	Sem alteração	5,69
4	4,29	Sem alteração	Sem alteração	5,71
5	4,31	Sem alteração	Sem alteração	6,42
6	4,29	Pequenos pontos brancos que se dissolviam com a agitação	Sem alteração	5,88
7	4,31	Pequenos pontos brancos que se dissolviam com a agitação	Sem alteração	6,04
8	4,30	Pequenos pontos brancos que se dissolviam com a agitação	Sem alteração	5,82
9	4,27	Pequenos pontos brancos que se dissolviam com a agitação	Sem alteração	5,63
10	4,28	Pequenos pontos brancos que se dissolviam com a agitação	Sem alteração	5,64
11	4,28	Pequenos pontos brancos que se dissolviam com a agitação	Sem alteração	5,55
12	4,26	Pequenos pontos brancos que se dissolviam com a agitação	Sem alteração	5,58
13	4,22	Pequenos pontos brancos que se dissolviam com a agitação	Sem alteração	5,66
14	4,27	Pequenos pontos brancos que se dissolviam com a agitação	Sem alteração	5,49
15	4,24	Pequenos pontos brancos que se dissolviam com a agitação	Sem alteração	5,80

Fonte: Patrícia Muniz dos Santos Silva (2018).

Evidenciou-se que o pH se manteve praticamente constante ao longo dos 15 dias do ensaio. O odor do extrato se manteve constante desde o início do ensaio. Quanto à força colorística dos tecidos de lã tingidos, foi observado um decréscimo de 5 % do 1° ao 15° dia. Contudo, considerando a variação da força colorística nos dias em que foi observada a menor força colorística (14° dia) e a maior força colorística (5° dia), houve um decréscimo de 14 %. Para o período do ensaio, como os extratos foram armazenados em frascos que impediam a entrada de luz, provavelmente, os pigmentos presentes nos extratos não foram degradados,

possibilitando o tingimento sem grande perda de força colorística. Como o extrato teve durabilidade de 15 dias pelo segundo estudo, a partir da extrapolação desse tempo para condições normais de armazenamento desse produto (temperatura aproximada de 5 °C), a durabilidade do extrato seria de 42 dias de acordo com a Equação 3, descrita no item 13.4.6.3. Caso o fator de envelhecimento (Q_{10}) utilizado fosse maior, poderia ser obtido um tempo maior de durabilidade do extrato. Contudo, a norma ASTM F 1980:2016 determina que outros valores para o fator de envelhecimento podem ser utilizados desde que o produto avaliado esteja bem caracterizado na literatura. Para o extrato avaliado, como o tempo de durabilidade determinado a partir da extrapolação dos resultados é curto, 42 dias, é possível realizar um estudo de estabilidade em condições de armazenamento reais (5 °C) para comparação com os resultados obtidos nessa pesquisa.

Concernente ao tempo da avaliação dos extratos, para o estudo de estabilidade acelerado de produtos farmacêuticos, a ANVISA determina um período de seis meses (BRASIL, 2005). Além disso, ela prevê que produtos que devem ser armazenados em temperaturas entre 2 e 8 °C, como é o caso dos extratos aquosos de barbatimão e sangra d'água, devem ser expostos à temperatura de $25\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ para esse estudo e, quando em embalagens semipermeáveis, a uma umidade relativa de $60\% \pm 5\%$. Diferente das embalagens impermeáveis, para as quais não precisa haver o controle da umidade. Dessa forma, nos dois estudos propostos foi utilizada uma temperatura próxima à determinada pela ANVISA, 20 °C. Como os frascos foram vedados, no segundo estudo foi desconsiderado o controle da umidade relativa do ambiente.

Os produtos farmacêuticos são produzidos em ambientes estéreis e com cuidados rigorosos no manuseio. Além disso, são utilizadas substâncias ativas isoladas. No caso de fitoterápicos, utilizam-se processos que evitam a ação de contaminantes microbiológicos presentes nos materiais vegetais (BRASIL, 2010). Por outro lado, os extratos naturais aquosos das cascas de barbatimão e sangra d'água eram brutos e foram extraídos em condições não estéreis, não sendo possível ter um controle dos microrganismos presentes, resultando na contaminação das amostras após 15 dias no primeiro estudo de estabilidade acelerado, diferentemente do tempo de seis meses previsto pela ANVISA (BRASIL, 2005). Além disso, segundo Toledo, et al. (2003, p. 11), os extratos aquosos “devem ser preparados para uso imediato, em virtude de sua suscetibilidade de degradação e de contaminação microbiana, inerente à presença de água como solvente”. Por ser a água considerada como um meio propício para reações químicas e físicas e proliferação microbiana, grande parte dos extratos naturais destinados ao uso em medicamentos fitoterápicos passa pelo processo de secagem (OLIVEIRA; PETROVICK, 2010). Tendo em vista que vários extratos aquosos de plantas para uso

medicinais são feitos por processos semelhantes ao aplicado para a extração do corante da casca de barbatimão e sangra d'água (FONSÊCA, 2005; TOLEDO et al., 2003), é possível inferir que o armazenamento desses extratos seria mais efetivo se eles fossem submetidos à secagem. Os extratos secos apresentam vantagens tais como “maior estabilidade química, físico-química e microbiológica, mais fácil padronização” e “maior concentração de compostos ativos” (OLIVEIRA; PETROVICK, 2010, p. 641). É válido ressaltar que, para que um extrato seja considerado seco, ele deve possuir no mínimo 95 % de resíduo seco (BRASIL, 2014).

Para a secagem de extratos aquosos, podem ser empregados métodos como evaporação do solvente por aquecimento ou liofilização (FONSÊCA, 2005). Desses métodos, a liofilização apresenta-se como superior, uma vez que é realizada em temperatura abaixo do ponto de congelamento da água e a perda de solvente é realizada por sublimação em alto vácuo, mantendo, assim, a integridade química dos componentes do extrato (FONSÊCA, 2005). Ela minimiza a degradação térmica e química dos componentes, além de possibilitar a retenção de componentes voláteis e aromáticos (LIU; ZHANG; MUJUMDAR, 2012). Contudo, a liofilização é um processo que demanda muito tempo e gera um expressivo gasto de energia devido à refrigeração em temperaturas negativas, ao vácuo e à sublimação (LIU; ZHANG; MUJUMDAR, 2012). Portanto, um estudo de diferentes processos de secagem dos extratos seria importante para determinar o método mais econômico e que possibilite a preservação de suas características físico-químicas.

Com relação ao estudo de estabilidade acelerado, os resultados apresentados não são conclusivos, apenas dão indicativos sobre o comportamento dos extratos de barbatimão e sangra d'água com a ação do tempo. Para estabelecer o prazo de validade desses extratos e determinar suas condições de armazenamento, seria necessário um estudo de estabilidade de longa duração. Para estudos de longa duração a ANVISA determina que a temperatura seja bem próxima a das condições de armazenamento padrão do produto e que o estudo tenha duração de 24 meses (BRASIL, 2005). Tendo em vista a comercialização desses extratos, sua forma seca apresenta-se como a mais adequada. Para tanto, estudos acerca da melhor forma de secagem dos extratos e das propriedades de força colorística do tecido tingido com o extrato seco dissolvido em água devem ser realizados para comparar com os resultados do presente estudo. Dessa forma, o estudo de estabilidade do extrato seco seria importante para determinar o prazo de validade do mesmo nessa condição.

14.3 EXPERIMENTOS PRELIMINARES DE TINGIMENTO

Os tecidos multifibras tingidos com os extratos de barbatimão e sangra d'água, de acordo com as condições apresentadas no Quadro 8 (item 13.5), são mostrados nas Figuras 27 e 28, respectivamente. Pela avaliação visual, pode-se verificar que as cores resultantes do tingimento com ambos os extratos foram marrom-avermelhadas, sendo mais escuras no tingimento com o barbatimão e mais claras com o extrato de sangra d'água, com exceção da fibra de lã que em ambos os extratos resultou em uma cor intensa. Nos tingimentos com o mordente sulfato de ferro (II), as cores obtidas foram mais acinzentadas, sendo quase pretas na lã. Isso se deve ao fato de que mordentes de sais de ferro tornam as cores mais escuras (MUSSAK; BECHTOLD, 2009). Com o uso de sulfato de alumínio e potássio como mordente, as cores tornaram-se mais amarronzadas para o extrato de barbatimão e mais amareladas para o extrato de sangra d'água.

Figura 27 – Tecido multifibra tingido com o extrato da casca de barbatimão em diferentes condições

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

Figura 28 – Tecido multifibra tingido com o extrato da casca de sangra d'água em diferentes condições

Fonte: Patrícia Muniz dos Santos Silva (2018).

Os dados das leituras colorimétricas no espaço CIELAB dos tecidos tingidos, bem como os valores da força colorística (K/S) referentes ao comprimento de onda de 400 nm, são apresentados nas Tabelas 13 e 14.

Nos tingimentos com ambos os extratos, cores mais escuras foram observadas na fibra de lã. Além disso, a lã obteve cores intensas no tingimento independente do pH do meio, o que se deve, provavelmente, a sua natureza anfotérica, que a faz suscetível à reação com produtos aniônicos e catiônicos (PATEL, 2011; SALEM, 2010). Outra fibra que obteve resultados satisfatórios na avaliação visual é a poliamida, que apesar de ser uma fibra sintética e, em alguns casos, não ser considerada para o tingimento com corantes naturais, possui a estrutura química semelhante à da lã, $H_2N-F-COOH$ (F = cadeia de fibra de lã ou poliamida), bem como o seu comportamento tintorial (CHAKRABORTY, 2014). Dessa forma, pode-se obter cores intensas e boas propriedades de solidez de cor no tingimento de poliamida com corantes naturais, como avaliado por Rossi et al. (2017). É possível analisar o tingimento das fibras de lã e poliamida com corantes sintéticos ácidos para estabelecer uma comparação com o tingimento dessas fibras com os extratos naturais em pH ácido. Em meios ácidos, as fibras de poliamida e lã são ionizadas, permitindo que elas estabeleçam ligações iônicas com os corantes (CHAKRABORTY, 2014), o que pode ter ocorrido nos tingimentos dessas fibras com os extratos sem ajuste de pH e em pH ajustado para 3.

Tabela 13 – Leitura colorimétrica no espaço CIELAB dos tecidos tingidos com o extrato da casca de barbatimão em diferentes condições

Fibra	Cor	Tingimento					
		Extrato sem ajuste pH 4,33	pH 3	pH 7	pH 11	Mordente KAl(SO ₄) ₂	Mordente FeSO ₄
WO	L*	43,53	35,46	44,75	33,57	43,90	22,03
	a*	13,91	17,03	16,74	12,99	13,39	2,20
	b*	17,01	20,68	15,68	16,01	20,04	2,54
	ΔE*	49,33	58,50	48,94	58,41	49,42	68,14
	K/S	7,92	14,86	7,19	15,02	10,18	17,96
PAC	L*	62,07	65,91	74,22	75,10	57,96	47,14
	a*	11,06	8,46	7,72	4,93	10,77	5,94
	b*	14,74	15,39	11,27	13,04	14,83	11,24
	ΔE*	35,83	31,83	22,87	21,89	39,46	47,89
	K/S	1,77	1,39	0,73	0,84	2,11	4,21
PES	L*	76,90	70,34	81,42	78,89	76,60	59,05
	a*	5,53	9,61	5,43	5,04	4,75	5,57
	b*	11,00	13,27	10,85	13,48	12,12	10,29
	ΔE*	19,89	27,79	16,18	19,40	20,41	36,02
	K/S	0,51	0,91	0,40	0,60	0,54	1,73
PA	L*	49,98	56,46	58,11	70,19	55,05	47,28
	a*	13,58	11,04	13,11	7,56	11,08	5,37
	b*	14,39	15,93	10,36	14,20	13,57	10,32
	ΔE*	47,42	41,10	38,97	27,21	41,79	47,46
	K/S	6,07	4,82	2,91	1,64	4,60	5,68
CO	L*	64,69	60,36	67,69	65,14	51,45	33,55
	a*	11,94	13,54	12,52	11,19	11,17	5,25
	b*	16,41	20,03	13,22	19,38	19,14	10,65
	ΔE*	33,54	39,19	30,16	34,09	45,97	60,38
	K/S	3,23	4,81	2,97	7,97	8,20	14,29
CA	L*	61,66	58,81	64,86	70,74	51,80	42,15
	a*	11,64	11,93	11,21	6,23	12,67	7,57
	b*	19,23	20,46	16,17	13,28	16,11	11,40
	ΔE*	36,11	39,14	32,01	24,21	44,04	51,07
	K/S	2,35	4,55	2,03	5,44	5,68	6,58

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

WO – Lã

PAC – Acrílica

PES – Poliéster

PA – Poliamida

CO – Algodão

CA – Acetato

Tabela 14 – Leitura colorimétrica no espaço CIELAB dos tecidos tingidos com o extrato da casca de sangra d'água em diferentes condições

Fibra	Cor	Tingimento					
		Extrato sem ajuste pH 5,39	pH 3	pH 7	pH 11	Mordente KAl(SO ₄) ₂	Mordente FeSO ₄
WO	L*	36,45	32,53	33,6	50,03	38,91	25,52
	a*	19,18	17,17	16,18	18,44	14,79	4,14
	b*	16,91	17,42	15,86	19,35	18,79	5,61
	ΔE*	57,64	60,72	59,21	45,55	54,23	64,57
	K/S	11,38	13,59	14,24	5,99	10,24	15,40
PAC	L*	71,55	70,53	62,55	84,54	74,11	61,78
	a*	8,43	9,63	11,52	2,59	7,31	2,8
	b*	12,38	15,56	11,85	10,06	15,24	8,76
	ΔE*	25,81	28,35	34,76	11,96	24,44	32,76
	K/S	0,83	0,94	1,35	0,35	0,85	1,62
PES	L*	77,19	75,38	69,61	89,03	77,63	69,34
	a*	7,9	8,88	10,5	2,09	6,84	1,72
	b*	10,08	12,15	10,68	5,64	12	8,69
	ΔE*	20,2	22,92	27,87	6,42	20,23	25,19
	K/S	0,45	0,50	0,81	0,14	0,49	0,84
PA	L*	52,72	59,57	55,35	77,26	63,01	58,84
	a*	19,51	10,17	16,55	10,88	11,74	4,97
	b*	21,92	21,52	17,98	11,67	16,71	11,6
	ΔE*	49,38	40,16	44,61	21,84	35,76	36,37
	K/S	6,07	3,78	5,01	2,42	3,10	3,86
CO	L*	65,39	63,26	58,25	83,85	60,53	51,06
	a*	12,76	11,75	12,58	7,89	12,83	4,09
	b*	16,26	21,29	13,84	0,72	21,05	10,47
	ΔE*	33,22	36,7	38,67	13,23	39,21	42,95
	K/S	4,59	3,28	4,99	3,73	4,66	5,11
CA	L*	62,15	60,08	63,17	86,36	62,24	46,58
	a*	12,03	12	10,38	5,17	9,96	5,76
	b*	18,84	22,62	18,84	0,76	18,92	14,3
	ΔE*	35,67	39,08	34,27	8,5	34,96	47,04
	K/S	2,51	3,90	3,91	2,25	3,05	5,75

Fonte: Patrícia Muniz dos Santos Silva (2018).

WO – Lã

PAC – Acrílica

PES – Poliéster

PA – Poliamida

CO – Algodão

CA – Acetato

Na avaliação visual, as fibras de algodão apresentaram cores menos intensas que as obtidas pela lã e pela poliamida, mas um estudo aprofundado do tingimento dessas fibras com os extratos naturais é justificado pela sua importância no consumo mundial (MORTON; HEARLE, 2008), além de possuir grande produção e consumo no Brasil (BEZERRA, 2014). Nas fibras acrílica, de poliéster e de acetato, os tingimentos resultaram em cores mais claras, devido, provavelmente, à baixa afinidade dessas fibras com corantes naturais. Apesar das cores resultantes no acetato visualmente parecerem tão intensas quanto às do algodão, os valores de força colorística no tingimento do algodão com ambos os extratos nas diferentes condições foram, de modo geral, superiores aos do acetato.

Na Tabela 14, referente aos resultados das leituras colorimétricas dos tecidos multifibras tingidos com o extrato de sangra d'água, pode-se observar que as amostras tingidas em pH 11 apresentaram valores de luminosidade superiores às tingidas em pH 3, 7 e sem ajuste, indicando cores mais claras, que pode ser observado na Figura 28. Por outro lado, na Tabela 13, referente aos resultados das leituras colorimétricas dos tecidos multifibras tingidos com o extrato de barbatimão, é possível observar que os valores de luminosidade das amostras tingidas em pH 11 só são superiores para as fibras acrílica, de poliamida e de acetato. Contudo, os tecidos tingidos com o extrato de barbatimão apresentaram manchamento, o que pode afetar a avaliação da cor.

Considerando as fibras de algodão, poliamida e lã, nos tingimentos sem mordente, para o extrato de sangra d'água, os valores de K/S foram superiores em pH sem ajuste e pH 7. No tingimento com o extrato de barbatimão, o K/S superior foi em pH 11 para lã e algodão e em pH sem ajuste para a poliamida. Apesar disso, no tingimento sem ajuste, cujo pH aproxima-se de 5 para ambos os extratos, essas fibras obtiveram valores significativos de K/S. Além disso, efluente com pH 5 está dentro da condição aceita para lançamento de efluente em corpos de água segundo a Resolução nº 430 do CONAMA (BRASIL, 2011). Dessa forma, foi definido que o pH dos banhos de tingimento, para ambos os extratos, nos experimentos seria ajustado para 5.

Na Figura 29 pode-se observar os efluentes gerados nos tingimentos realizados com os extratos de barbatimão e sangra d'água. A cor dos efluentes é muito intensa visualmente, indicando que há muito corante no banho que não foi esgotado pelos tecidos, além de outros extrativos da casca que no processo de extração podem ter sido extraídos e que não estabelecem ligação química com as fibras têxteis no tingimento.

Figura 29 – Efluentes gerados no tingimento com os extratos das cascas de barbatimão e sangra d'água em diferentes condições

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

14.4 CURVA DE CONCENTRAÇÃO

A Figura 30 apresenta os tecidos de algodão e lã tingidos com os extratos de barbatimão e sangra d'água em diferentes concentrações. É possível observar que houve pouca variação das cores nas concentrações avaliadas. Com o extrato de barbatimão, tanto no tecido de algodão quanto no tecido de lã, houve uma alteração do matiz para mais amarelado com o aumento da concentração, o que não foi observado com o extrato de sangra d'água. Provavelmente, algum composto presente no extrato foi mais absorvido por ambos os tecidos quando ele estava em maior quantidade no banho de tingimento, ou seja, em uma concentração maior do extrato.

A análise de variância dos resultados de força colorística (K/S) no comprimento de onda de 400 nm dos tecidos de algodão e lã tingidos com os extratos de barbatimão e sangra d'água mostrou haver diferença significativa ($p=0,000$, para todas as análises) entre amostras tingidas nas diferentes concentrações dos extratos. A comparação entre as médias pelo teste de Tukey (Tabela 15) mostrou que a concentração de 50 % para o tingimento de algodão com extrato de barbatimão e 60 % para as demais curvas de concentração não diferem estatisticamente das concentrações seguintes, até 100 %. Logo, é possível concluir que, estatisticamente, nessas concentrações, houve a saturação do corante, levando em consideração a sua força colorística. Contudo, é válido ressaltar que visualmente foi possível verificar diferenças, mesmo que pouca, entre as cores dos tecidos tingidos em concentrações acima de 50 %.

Figura 30 – Tingimento em diferentes concentrações dos extratos: (a) barbatimão em algodão; (b) barbatimão em lã; (c) sangra d'água em algodão; (d) sangra d'água em lã

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

Tabela 15 – Média dos resultados de força colorística (K/S) das amostras dos tecidos de algodão e lã tingidas em diferentes concentrações dos extratos de barbatimão e sangra d'água submetidos ao teste de Tukey*

Concentração do corante (%)	Barbatimão		Sangra d'água	
	Algodão	Lã	Algodão	Lã
20	0,89 ^d	3,54 ^e	0,88 ^d	3,21 ^d
30	1,02 ^{c, d}	4,06 ^{d, e}	1,11 ^{c, d}	3,77 ^{c, d}
40	1,13 ^{b, c, d}	4,54 ^{c, d, e}	1,25 ^{c, d}	4,38 ^{b, c}
50	1,22 ^{a, b, c}	4,79 ^{c, d}	1,36 ^{b, c, d}	4,61 ^{b, c}
60	1,29 ^{a, b, c}	5,12 ^{a, b, c}	1,50 ^{a, b, c}	4,89 ^{a, b}
70	1,52 ^a	5,00 ^{b, c, d}	1,63 ^{a, b, c}	5,16 ^{a, b}
80	1,44 ^{a, b}	6,06 ^a	2,02 ^a	5,28 ^{a, b}
90	1,48 ^a	5,54 ^{a, b, c}	1,88 ^{a, b}	5,67 ^a
100	1,49 ^a	6,02 ^{a, b}	2,07 ^a	5,78 ^a

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

*Médias com as letras iguais na mesma coluna não diferem estatisticamente ($p \leq 0,05$) entre si.

A Figura 31 mostra as curvas e as equações de regressão do K/S (y) pela concentração (x) do extrato, bem como o coeficiente de determinação (R^2) e o coeficiente de determinação ajustado (R^2 adj) correspondentes.

Na Figura 31 é possível identificar que as curvas são crescentes. Isso indica que quanto maior a concentração, maior será o K/S. O resultado dessa análise pode ter diferido do resultado do teste de Tukey (que mostra que as concentrações entre 50 e 60 % a 100 % são estatisticamente iguais) por não considerar o desvio padrão das médias.

Figura 31 – Curvas de regressão das médias dos resultados de K/S para as amostras dos tecidos tingidos em diferentes concentrações: (a) barbatimão em algodão; (b) barbatimão em lã; (c) sangra d'água em algodão; (d) sangra d'água em lã

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

14.5 EXPERIMENTOS DE TINGIMENTO

Nas Tabelas 16 e 17 são apresentados os resultados de força colorística (K/S) no comprimento de onda de 400 nm dos tecidos de algodão e lã tingidos com o extrato de

barbatimão e sangra d'água, respectivamente, bem como a média e o desvio padrão para cada ponto experimental. Conforme a Tabela 2, apresentada no item 13.7, X_1 refere-se à temperatura ($^{\circ}\text{C}$), X_2 ao tempo (min) e X_3 à concentração do corante (%), e -1, 0 e 1, ao nível inferior, ponto central e nível superior de cada variável, respectivamente.

Tabela 16 – Resultados do planejamento experimental completo dos tingimentos com o extrato de barbatimão nos tecidos de algodão e lã

Tecido	PE	Fatores			Força colorística (K/S)				
		X_1	X_2	X_3	Repetição			Média	Desvio padrão
					I	II	III		
CO	1	-1	-1	-1	0,21	0,20	0,22	0,210000	0,010000
	2	-1	-1	1	0,61	0,65	0,60	0,620000	0,026458
	3	-1	1	-1	0,25	0,25	0,25	0,250000	0,000000
	4	-1	1	1	0,71	0,65	0,63	0,663333	0,041633
	5	1	-1	-1	0,46	0,45	0,43	0,446667	0,015275
	6	1	-1	1	1,14	1,14	1,24	1,173333	0,057735
	7	1	1	-1	0,51	0,52	0,54	0,523333	0,015275
	8	1	1	1	1,34	1,37	1,36	1,356667	0,015275
	9	0	0	0	0,67	0,70	0,70	0,691111	0,013642
	10	0	0	0	0,67	0,69	0,69		
	11	0	0	0	0,70	0,71	0,69		
WO	1	-1	-1	-1	0,67	0,67	0,67	0,670000	0,000000
	2	-1	-1	1	0,81	0,80	0,78	0,796667	0,015275
	3	-1	1	-1	0,65	0,57	0,57	0,596667	0,046188
	4	-1	1	1	0,84	0,86	0,84	0,846667	0,011547
	5	1	-1	-1	1,44	1,48	1,42	1,446667	0,030551
	6	1	-1	1	3,12	3,35	3,22	3,230000	0,115326
	7	1	1	-1	2,14	2,17	2,10	2,136667	0,035119
	8	1	1	1	5,17	5,46	4,92	5,183333	0,270247
	9	0	0	0	1,16	1,12	1,16	1,146667	0,022913
	10	0	0	0	1,16	1,11	1,14		
	11	0	0	0	1,16	1,18	1,13		

Fonte: Patrícia Muniz dos Santos Silva (2018).

Nota – Os valores de média e desvio padrão referentes ao ponto central incluem os nove resultados obtidos dos três pontos experimentais (9, 10 e 11) com experimentos no ponto central

CO – Algodão

WO – Lã

Tabela 17 – Resultados do planejamento experimental completo dos tingimentos com o extrato de sangra d'água nos tecidos de algodão e lã

Tecido	PE	Fatores			Força colorística (K/S)				
		X ₁	X ₂	X ₃	Repetição			Média	Desvio padrão
					I	II	III		
CO	1	-1	-1	-1	0,18	0,19	0,19	0,186667	0,005774
	2	-1	-1	1	0,83	0,77	0,79	0,796667	0,030551
	3	-1	1	-1	0,20	0,20	0,18	0,193333	0,011547
	4	-1	1	1	0,82	0,88	0,83	0,843333	0,032146
	5	1	-1	-1	0,39	0,40	0,38	0,390000	0,010000
	6	1	-1	1	1,56	1,56	1,50	1,540000	0,034641
	7	1	1	-1	0,48	0,47	0,46	0,470000	0,010000
	8	1	1	1	1,84	1,79	1,90	1,843333	0,055076
	9	0	0	0	0,70	0,70	0,76	0,723333	0,023979
	10	0	0	0	0,72	0,71	0,71		
	11	0	0	0	0,76	0,71	0,74		
WO	1	-1	-1	-1	0,72	0,70	0,66	0,693333	0,030551
	2	-1	-1	1	0,91	0,88	0,94	0,910000	0,030000
	3	-1	1	-1	0,60	0,61	0,62	0,610000	0,010000
	4	-1	1	1	0,98	0,97	0,96	0,970000	0,010000
	5	1	-1	-1	1,35	1,36	1,40	1,370000	0,026458
	6	1	-1	1	3,55	3,54	3,56	3,550000	0,010000
	7	1	1	-1	2,00	1,81	1,86	1,890000	0,098489
	8	1	1	1	5,24	5,26	5,47	5,323333	0,127410
	9	0	0	0	1,25	1,17	1,22	1,222222	0,026822
	10	0	0	0	1,25	1,21	1,20		
	11	0	0	0	1,22	1,25	1,23		

Fonte: Patrícia Muniz dos Santos Silva (2018).

Nota – Os valores de média e desvio padrão referentes ao ponto central incluem os nove resultados obtidos dos três pontos experimentais (9, 10 e 11) com experimentos no ponto central

CO – Algodão

WO – Lã

É possível observar que os valores de força colorística dos tecidos de algodão tingidos com o extrato de barbatimão variaram numa amplitude na ordem de 0,20 e 1,37, enquanto que com o extrato de sangra d'água, os valores ficaram entre 0,18 e 1,90. Com relação aos tecidos de lã, a força colorística para o tingimento com o extrato de barbatimão variou de 0,67 para 5,46 e para o tingimento com o extrato de sangra d'água, de 0,66 para 5,47. Os valores de força colorística superiores para o tingimento das duas fibras com ambos os extratos foram no ponto

experimental em que todas as variáveis estavam no nível 1: temperatura a 98 °C, tempo de 60 min e concentração do extrato de 100 %.

As Tabelas 18 e 19 apresentam as análises de variância (ANOVA) para o tingimento dos tecidos de algodão e lã com os extratos de barbatimão e sangra d'água, respectivamente, onde foram estudados os fatores e as interações de segunda e terceira ordens. As Tabelas mostram os valores p para cada fator e interação, sendo os valores $p < 0,05$ significativos para o nível de significância de 95 %.

Tabela 18 – Análise de variância para o planejamento fatorial completo do tingimento de algodão e lã com o extrato de barbatimão

Tecido	Fatores	SQ	GL	QM	F	p
CO	Temperatura	1,157204	1	1,157204	1259,926	0,000000
	Tempo	0,044204	1	0,044204	48,128	0,000000
	Concentração do extrato	2,130104	1	2,130104	2319,188	0,000000
	Temperatura x Tempo	0,011704	1	0,011704	12,743	0,001482
	Temperatura x Concentração	0,203504	1	0,203504	221,569	0,000000
	Tempo x Concentração	0,004537	1	0,004537	4,940	0,035513
	Temperatura x Tempo x Concentração	0,004004	1	0,004004	4,360	0,047147
	Erro	0,022962	25	0,000918		
	Total	3,578224	32			
WO	Temperatura	30,96282	1	30,96282	218,1698	0,000000
	Tempo	2,57415	1	2,57415	18,1379	0,000254
	Concentração do extrato	10,16602	1	10,16602	71,6317	0,000000
	Temperatura x Tempo	2,66667	1	2,66667	18,7898	0,000209
	Temperatura x Concentração	7,43707	1	7,43707	52,4030	0,000000
	Tempo x Concentração	0,72107	1	0,72107	5,0808	0,033206
	Temperatura x Tempo x Concentração	0,48735	1	0,48735	3,4340	0,075709
	Erro	3,54802	25	0,14192		
	Total	58,56315	32			

Fonte: Patrícia Muniz dos Santos Silva (2018).

Nota – Limite de confiança: 95 %

SQ – Soma dos quadrados

GL – Graus de liberdade

QM – Quadrado médio

F – Valor F calculado

p – p-valor

Tabela 19 – Análise de variância para o planejamento fatorial completo do tingimento de algodão e lã com o extrato de sangra d'água

Tecido	Fatores	SQ	GL	QM	F	p
CO	Temperatura	1,853704	1	1,853704	1131,112	0,000000
	Tempo	0,071504	1	0,071504	43,631	0,000001
	Concentração do extrato	5,367604	1	5,367604	3275,259	0,000000
	Temperatura x Tempo	0,040837	1	0,040837	24,919	0,000038
	Temperatura x Concentração	0,598504	1	0,598504	365,201	0,000000
	Tempo x Concentração	0,026004	1	0,026004	15,867	0,000517
	Temperatura x Tempo x Concentração	0,012604	1	0,012604	7,691	0,010337
	Erro	0,040971	25	0,001639		
	Total	8,011733	32			
WO	Temperatura	30,03844	1	30,03844	234,6061	0,000000
	Tempo	1,93234	1	1,93234	15,0919	0,000666
	Concentração do extrato	14,36854	1	14,36854	112,2211	0,000000
	Temperatura x Tempo	2,01260	1	2,01260	15,7188	0,000542
	Temperatura x Concentração	9,51300	1	9,51300	74,2984	0,000000
	Tempo x Concentração	0,73150	1	0,73150	5,7132	0,024693
	Temperatura x Tempo x Concentração	0,46204	1	0,46204	3,6086	0,069077
	Erro	3,20094	25	0,12804		
	Total	62,25941	32			

Fonte: Patrícia Muniz dos Santos Silva (2018).

Nota – Limite de confiança: 95 %

SQ – Soma dos quadrados

GL – Graus de liberdade

QM – Quadrado médio

F – Valor F calculado

p – p-valor

Todos os fatores e interações, exceto a interação dos três fatores (temperatura, tempo e concentração do extrato) no tingimento do tecido de lã com ambos os extratos, foram significativos ($p < 0,05$). Isso indica que quando a interação dos três fatores no tingimento de lã é considerada, os fatores não possuem efeito conjunto. Entretanto, os fatores contribuem de forma isolada para a força colorística e, quando considerada a interação de apenas dois fatores ou dos três fatores quando no tingimento do tecido de algodão com os dois extratos, os fatores apresentam um efeito sinérgico, contribuindo com a variável resposta (K/S). Ademais, quanto menor o valor de p de um fator ou interação, mais significativo ele é para a variável resposta (ELKSIBI et al., 2014). Dessa forma, é possível observar que as interações “Tempo x

Concentração” e “Tempo x Temperatura x Concentração” tiveram uma significância menor para a força colorística nas quatro análises.

Nas Tabelas 20 e 21 são apresentados os efeitos individuais e de interação de segunda e terceira ordens dos fatores experimentais sobre a força colorística no tingimento de tecidos de algodão e lã com o extrato de barbatimão e sangra d’água, respectivamente.

Tabela 20 – Efeitos estimados individuais e de interação de segunda e terceira ordens dos fatores experimentais sobre a força colorística no tingimento de tecidos de algodão e lã com o extrato de barbatimão

Tecido	Fatores	Efeito	Erro padrão	p-valor
CO	Média	0,665152*	0,005276	0,000000
	Temperatura	0,439167*	0,012372	0,000000
	Tempo	0,085833*	0,012372	0,000000
	Concentração	0,595833*	0,012372	0,000000
	Temperatura x Tempo	0,044167*	0,012372	0,001482
	Temperatura x Concentração	0,184167*	0,012372	0,000000
	Tempo x Concentração	0,027500*	0,012372	0,035513
	Temperatura x Tempo x Concentração	0,025833*	0,012372	0,047147
WO	Média	1,667879*	0,065579	0,000000
	Temperatura	2,271667*	0,153797	0,000000
	Tempo	0,655000*	0,153797	0,000254
	Concentração	1,301667*	0,153797	0,000000
	Temperatura x Tempo	0,666667*	0,153797	0,000209
	Temperatura x Concentração	1,113333*	0,153797	0,000000
	Tempo x Concentração	0,346667*	0,153797	0,033206
	Temperatura x Tempo x Concentração	0,285000	0,153797	0,075709

Fonte: Patrícia Muniz dos Santos Silva (2018).

* Valores estatisticamente significantes ao nível de 5 % de significância

CO – Algodão

WO – Lã

Todos os fatores possuem efeito positivo, indicando, assim, que o aumento do nível favorece o aumento da força colorística do tecido tingido. O efeito de maior valor para o tingimento do tecido de algodão com ambos os extratos foi observado no fator concentração do extrato, enquanto que para o tingimento do tecido de lã, também com ambos os extratos, foi observado no fator temperatura. Isso indica que a concentração e a temperatura são as variáveis de maior importância para a força colorística no tingimento dos tecidos de algodão e lã, respectivamente.

Tabela 21 – Efeitos estimados individuais e de interação de segunda e terceira ordens dos fatores experimentais sobre a força colorística no tingimento de tecidos de algodão e lã com o extrato de sangra d'água

Tecido	Fatores	Efeito	Erro padrão	p-valor
CO	Média	0,766667*	0,007047	0,000000
	Temperatura	0,555833*	0,016527	0,000000
	Tempo	0,109167*	0,016527	0,000001
	Concentração	0,945833*	0,016527	0,000000
	Temperatura x Tempo	0,082500*	0,016527	0,000038
	Temperatura x Concentração	0,315833*	0,016527	0,000000
	Tempo x Concentração	0,065833*	0,016527	0,000517
	Temperatura x Tempo x Concentração	0,045833*	0,016527	0,010337
WO	Média	1,725758*	0,062289	0,000000
	Temperatura	2,237500*	0,146081	0,000000
	Tempo	0,567500*	0,146081	0,000666
	Concentração	1,547500*	0,146081	0,000000
	Temperatura x Tempo	0,579167*	0,146081	0,000542
	Temperatura x Concentração	1,259167*	0,146081	0,000000
	Tempo x Concentração	0,349167*	0,146081	0,024693
	Temperatura x Tempo x Concentração	0,277500	0,146081	0,069077

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

* Valores estatisticamente significantes ao nível de 5 % de significância

CO – Algodão

WO – Lã

Os modelos de regressão linear múltipla ajustados para representar a força colorística nos tingimentos de algodão e lã com os extratos de barbatimão e sangra d'água são dados nas equações abaixo.

A Equação 4, referente ao tingimento de algodão com extrato de barbatimão, obteve o coeficiente de determinação (R^2) de 0,99358 e R^2 ajustado de 0,99179.

$$\begin{aligned}
 \text{Força colorística} = & 0,665 + 0,219\text{Temperatura} + 0,043\text{Tempo} \\
 & + 0,298\text{Concentração} + 0,022\text{Temperatura*Tempo} \\
 & + 0,092\text{Temperatura*Concentração} \\
 & + 0,014\text{Tempo*Concentração} \\
 & + 0,013\text{Temperatura*Tempo*Concentração}
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

Quanto à Equação 5, referente ao tingimento de lã com extrato de barbatimão, o R^2 foi de 0,93942 e o R^2 ajustado de 0,92245.

$$\begin{aligned}
 \text{Força colorística} = & 1,668 + 1,136\text{Temperatura} + 0,327\text{Tempo} \\
 & + 0,651\text{Concentração} + 0,333\text{Temperatura*Tempo} \\
 & + 0,557\text{Temperatura*Concentração} \\
 & + 0,173\text{Tempo*Concentração} \\
 & + 0,142\text{Temperatura*Tempo*Concentração}
 \end{aligned}
 \tag{5}$$

Para a Equação 6, referente ao tingimento de algodão com extrato de sangra d'água, o coeficiente de determinação foi de 0,99489 e o R^2 ajustado de 0,99345.

$$\begin{aligned}
 \text{Força colorística} = & 0,757 + 0,278\text{Temperatura} + 0,054\text{Tempo} \\
 & + 0,473\text{Concentração} + 0,041\text{Temperatura*Tempo} \\
 & + 0,158\text{Temperatura*Concentração} \\
 & + 0,033\text{Tempo*Concentração} \\
 & + 0,023\text{Temperatura*Tempo*Concentração}
 \end{aligned}
 \tag{6}$$

O coeficiente de determinação da Equação 7, referente ao tingimento de lã com extrato de sangra d'água, foi de 0,94859, enquanto que o R^2 ajustado foi de 0,93419.

$$\begin{aligned}
 \text{Força colorística} = & 1,726 + 1,119\text{Temperatura} + 0,284\text{Tempo} \\
 & + 0,774\text{Concentração} + 0,289\text{Temperatura*Tempo} \\
 & + 0,629\text{Temperatura*Concentração} \\
 & + 0,174\text{Tempo*Concentração} \\
 & + 0,139\text{Temperatura*Tempo*Concentração}
 \end{aligned}
 \tag{7}$$

A partir desses resultados, é possível verificar a qualidade do ajuste dos modelos, uma vez que, quando o coeficiente de determinação está próximo a 1 (observado nas Equações 4, 5, 6 e 7), quase 100 % da variação da amostra será estatisticamente significativa (SINHA; SAHA; DATTA, 2012b). No caso, 99,35 %, 93,94 %, 99,84 % e 94,85 % da variação das amostras referidas nas Equações 4, 5, 6 e 7, respectivamente, são estatisticamente significativas. Por outro lado, quanto menor o valor de R^2 , o comportamento das variações tenderá a ser menos explicada pelas variáveis dependentes do modelo (ELKSIBI et al., 2014). Além disso, um bom modelo estatístico apresenta R^2 ajustado próximo ao valor de R^2 (ELKSIBI et al., 2014), o que foi observado nas Equações 4, 5, 6 e 7.

As Figuras 32, 33, 34 e 35 apresentam os gráficos de Pareto para o tingimento dos tecidos de algodão e lã com os extratos de barbatimão e sangra d'água. As barras indicativas de cada fator ou interação que ultrapassam a linha tracejada são significativos, apresentando, portanto, influência na força colorística ao nível de significância de 95 %.

Figura 32 – Gráfico de Pareto da força colorística do tingimento do tecido de algodão com o extrato de barbatimão

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

Figura 33 – Gráfico de Pareto da força colorística do tingimento do tecido de lã com o extrato de barbatimão

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

Figura 34 – Gráfico de Pareto da força colorística do tingimento do tecido de algodão com o extrato de sangra d'água

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

Figura 35 – Gráfico de Pareto da força colorística do tingimento do tecido de lã com o extrato de sangra d'água

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

Com a observação dos gráficos de Pareto, o resultado dos efeitos das Tabelas 20 e 21 ficam mais evidentes, sendo possível distinguir os fatores ou interações que possuem maior influência na força colorística dos tecidos tingidos. Em todos os gráficos, é possível observar que a temperatura e a concentração do extrato, bem como a interação entre esses dois fatores, são os mais significativos, mostrando que são os mais importantes para a variável resposta. Contudo, há uma distinção entre o tingimento de algodão e lã. Para o tingimento de algodão, o fator que exerce maior influência é a concentração do extrato, enquanto que para o tingimento de lã, a temperatura é o mais importante. Isso mostra que, para o tingimento do tecido de algodão, a mudança da concentração tem uma influência mais significativa no valor da força

colorística. Porém, a força colorística do tecido de lã tem uma tendência de se alterar muito mais com a variação da temperatura.

O tempo possui um efeito menor na força colorística do que as variáveis temperatura e concentração e a interação entre elas, indicando ser a variável com menor influência no aumento da força colorística dos tecidos tingidos. Além disso, é possível observar que a interação entre os três fatores estudados apresenta menor influência que os fatores isolados e as interações de segunda ordem na força colorística, sendo que no tingimento do tecido de lã com ambos os extratos a interação entre esses três fatores não é significativo, assim como observado nas Tabelas 20 e 21 dos efeitos.

As Figuras 36, 37, 38 e 39 apresentam os gráficos da força colorística relacionando-a com as variáveis estudadas.

Figura 36 – Força colorística do tingimento de tecido de algodão com o extrato de barbatimão relacionada aos valores das variáveis estudadas

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

Figura 37 – Força colorística do tingimento de tecido de lã com o extrato de barbatimão relacionada aos valores das variáveis estudadas

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

Figura 38 – Força colorística do tingimento de tecido de algodão com o extrato de sangra d'água relacionada aos valores das variáveis estudadas

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

Figura 39 – Força colorística do tingimento de tecido de lã com o extrato de angra d'água relacionada aos valores das variáveis estudadas

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

No tingimento do tecido de algodão com ambos os extratos, Figuras 36 e 38, é possível verificar que com o aumento da concentração há o aumento da força colorística, sendo que há um aumento pequeno com a variação da temperatura na concentração de 10 %. Além disso, nos tempos de 20 e 60 min o valor da força colorística quase se mantém o mesmo para ambas as concentrações e temperaturas. Quanto ao tingimento do tecido de lã, é possível observar, a partir das Figuras 37 e 39, que a força colorística com ambos os extratos a 40 °C é muito próxima para ambas as concentrações, bem como no tempo de 20 e 60 min. Porém, com o aumento da temperatura, há um aumento significativo da força colorística, principalmente para a concentração de 100 % de extrato.

Nas Figuras 40, 41, 42 e 43 são dados os gráficos de superfície de resposta para o tingimento de algodão e lã com os extratos de barbatimão e sangra d'água.

Figura 40 – Gráficos de superfície de resposta dos tingimentos do tecido de algodão com o extrato de barbatimão, relacionando as variáveis: (a) temperatura e tempo; (b) temperatura e concentração do extrato; e (c) tempo e concentração do extrato

(a)

(b)

(c)

Fonte: Patrícia Muniz dos Santos Silva (2018).

Figura 41 – Gráficos de superfície de resposta dos tingimentos do tecido de lã com o extrato de barbatimão, relacionando as variáveis: (a) temperatura e tempo; (b) temperatura e concentração do extrato; e (c) tempo e concentração do extrato

Fonte: Patrícia Muniz dos Santos Silva (2018).

Figura 42 – Gráficos de superfície de resposta dos tingimentos do tecido de algodão com o extrato de sangra d'água, relacionando as variáveis: (a) temperatura e tempo; (b) temperatura e concentração do extrato; e (c) tempo e concentração do extrato

(a)

(b)

(c)

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

Figura 43 – Gráficos de superfície de resposta dos tingimentos do tecido de lã com o extrato de sangra d'água, relacionando as variáveis: (a) temperatura e tempo; (b) temperatura e concentração do extrato; e (c) tempo e concentração do extrato

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

Observa-se que, com aumento dos valores das variáveis – temperatura, concentração e tempo – há o aumento da força colorística, para todos os tingimentos. Dessa forma, é possível determinar que o melhor tingimento com os extratos da casca de barbatimão e sangra d'água nos tecidos de algodão e lã foi na temperatura de 98 °C, no tempo de 60 min e na concentração de 100 % do extrato. Os resultados obtidos com o presente estudo estão de acordo com os resultados de estudos encontrados na literatura sobre o tingimento de substratos têxteis com extratos de cascas de árvores (ALI; NISAR; HUSSAIN, 2007; AVINC et al., 2013; PUNRATTANASIN et al., 2013)

O estudo realizado por Punrattanasin et al. (2013) sobre o tingimento de seda, por esgotamento, com o extrato da casca da árvore *Rhizophora apiculata* Blume avaliou diferentes valores das variáveis temperatura (30, 40, 50, 60, 70, 80 e 90 °C), tempo (10, 20, 30, 40, 50 e 60 min), concentração do corante (20, 40 e 60 % sobre a massa do tecido) e pH (3, 5, 7, 9 e 11) para determinar as condições ótimas para o tingimento. A avaliação foi realizada considerando o valor de K/S no comprimento de onda de 400 nm. O tingimento otimizado foi obtido a 90 °C, por 60 min, em pH 3 e concentração do corante de 60 %.

No tingimento de tecido de algodão com o extrato da casca de *Eucalyptus camaldulensis* a 40, 50, 60, 70, 80 e 90 °C por 60 min, Ali, Nisar e Hussain (2007) obtiveram a melhor intensidade de cor a 90 °C. Segundo os autores, em altas temperaturas o corante encontra-se menos agregado e as moléculas poliméricas de celulose obtém maior dilatação. Dessa forma, o corante fica mais suscetível a ser adsorvido e difundido pela fibra (ALI; NISAR; HUSSAIN, 2007). Os estudos expostos sobre o tingimento com extrato da casca de diferentes árvores, apesar de não terem sido realizados por análise fatorial, corroboram com os resultados obtidos para o tingimento com os extratos da casca de barbatimão e sangra d'água, tanto para fibras proteicas quando para celulósicas, por planejamento fatorial 2³.

No tingimento de fibras naturais celulósicas (algodão e linho) e proteicas (lã e seda) com o extrato da casca do pinheiro *Pinus brutia* Ten., nas mesmas condições (temperatura de 100 °C por 60 min, com o uso de 10 % sobre o peso do tecido do corante em pó), a maior intensidade de cor foi alcançada no tingimento das fibras proteicas (AVINC et al., 2013). A maior intensidade de cor no tingimento de lã comparado com o tingimento de algodão também foi evidenciada no tingimento com os extratos de barbatimão e sangra d'água. A maior afinidade desses corantes naturais pela fibra de lã pode estar relacionado ao caráter iônico inerente a ela (ROSSI et al., 2017). Além disso, as fibras de lã possuem grupos amino e carboxilo que proporcionam locais de ligação com as moléculas dos corantes naturais (SAXENA; RAJA, 2014). Segundo Monteiro et al. (2005), um mol de tanino pode se ligar a

12 mols de proteína, o que evidencia a afinidade dos extratos das casca de árvore pela fibra de lã, uma vez que as cascas são ricas em tanino e estes são extraídos com água (FENG et al., 2013; PRABHU; TELI, 2014; WEIGL et al., 2009), estando disponíveis nos extratos aquosos.

14.6 TINGIMENTO EM CONDIÇÃO OTIMIZADA E MORDENTAGEM

Os aspectos dos tecidos tingidos na condição otimizada de tingimento com os extratos de barbatimão e sangra d'água, sem e com mordente, são apresentados nas Figuras 44 e 45, respectivamente.

Figura 44 – Amostras dos tecidos de algodão e lã tingidas com extrato de barbatimão sem mordente e com mordente sulfato de alumínio e potássio ($KAl(SO_4)_2$) e sulfato ferroso ($FeSO_4$)

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

Figura 45 – Amostras dos tecidos de algodão e lã tingidas com extrato de sangra d'água sem mordente e com mordente sulfato de alumínio e potássio ($KAl(SO_4)_2$) e sulfato ferroso ($FeSO_4$)

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

Os dados das leituras colorimétricas no espaço CIELAB dos tecidos tingidos na condição otimizada, bem como os valores da força colorística (K/S) referentes ao comprimento de onda de 400 nm, são apresentados na Tabela 22.

De acordo com as Figuras 44 e 45 e a Tabela 22, foi possível observar que as cores dos tecidos de lã foram mais intensas que as dos tecidos de algodão. Os valores de luminosidade (L^*) foram maiores para os tecidos de lã do que para os tecidos de algodão em todas as condições. Quanto às cores, foi possível observar que os valores da coordenada a^* foram superiores para os tecidos tingidos com o extrato de sangra d'água quando comparados aos tecidos tingidos com o extrato de barbatimão, indicando que o extrato de sangra d'água proporcionou cores mais avermelhadas. Os valores da coordenada b^* foram maiores para os tecidos de algodão e o tecido de lã com mordente de ferro tingidos com o extrato de sangra d'água. Para os tecidos de lã tingidos sem mordente e com sulfato de alumínio e potássio, a coordenada b^* foi maior para os tecidos tingidos com o extrato barbatimão. Isso indica que esses tecidos adquiriram cores mais amareladas. As coordenadas a^* e b^* dos tecidos de algodão e lã tingidos com ambos os extratos e sulfato de ferro (II) estão próximas ao ponto acromático

(0,0), mostrando que as cores resultantes do tingimento com esse mordente são menos saturadas, possuindo, portanto, maior quantidade de cinza. Além disso, a luminosidade das cores tingidas com esse mordente é menor do que as dos tecidos tingidos em outras condições, o que corrobora com a literatura, que indica que mordentes de sais de ferro tornam as cores mais escuras (MUSSAK; BECHTOLD, 2009).

Tabela 22 – Leitura colorimétrica no espaço CIELAB dos tecidos de algodão e lã tingidos com os extratos das cascas de barbatimão e sangra d'água

Extrato	Tecido	Mordente	Leitura colorimétrica				
			L*	a*	b*	ΔE^*	K/S
Barbatimão	Algodão	-	67,45	12,06	15,59	32,16	1,14
		KAl(SO ₄) ₂	65,27	9,85	14,16	32,73	1,23
		FeSO ₄	44,08	2,75	2,75	50,40	3,00
	Lã	-	58,44	14,77	18,60	32,92	2,97
		KAl(SO ₄) ₂	62,02	10,84	19,35	28,00	2,52
		FeSO ₄	43,74	2,56	4,71	45,38	4,08
Sangra d'água	Algodão	-	61,69	14,22	17,90	38,71	1,62
		KAl(SO ₄) ₂	63,31	12,27	16,28	36,01	1,41
		FeSO ₄	48,46	2,64	5,56	46,06	2,54
	Lã	-	47,02	19,64	18,40	45,28	4,80
		KAl(SO ₄) ₂	55,78	15,69	19,29	35,73	3,49
		FeSO ₄	40,79	2,05	5,91	47,88	5,31

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

Quanto à diferença de cor (ΔE^*) entre os tecidos tingidos e os tecidos de algodão e lã sem tingimento, foi possível observar, a partir dos dados colorimétricos, que os tecidos tingidos com mordente de ferro tiveram os maiores valores, variando entre 45 e 51. Os tecidos de algodão e lã tingidos com o extrato de barbatimão sem e com mordente de alumínio obtiverem os menores valores de diferença de cor, variando entre 28 e 33. Concernente à força colorística (K/S), foi possível observar que os menores valores foram para os tecidos de algodão tingidos com ambos os extratos, variando de 1,1 a 1,6. Os maiores valores de força colorística foram observados no tecido de lã tingido com extrato de sangra d'água e mordente de ferro (5,3), tecido de lã tingido apenas com o extrato de sangra d'água (4,8) e tecido de lã tingido com o extrato de barbatimão e mordente de ferro (4,1).

14.7 SOLIDEZ DE COR DOS TECIDOS TINGIDOS

Os resultados dos ensaios de solidez de cor à luz, à lavagem, à fricção, ao suor ácido e ao suor básico dos tecidos tingidos no tingimento ótimo, sem e com mordente, são dados nas Tabelas 23, 24, 25, 26 e 27, respectivamente.

Tabela 23 – Solidez de cor à luz dos tecidos de algodão e lã tingidos com os extratos de barbatimão e sangra d'água

Extrato	Tecido	Mordente	Alteração da cor
Barbatimão	Algodão	-	1-2 E
		KAl(SO ₄) ₂	1-2 E
		FeSO ₄	4
	Lã	-	3-4 E
		KAl(SO ₄) ₂	3-4 E
		FeSO ₄	3-4 Am
Sangra d'água	Algodão	-	3-4 C
		KAl(SO ₄) ₂	2-3 C, Am
		FeSO ₄	3-4 C
	Lã	-	2-3 C, Am
		KAl(SO ₄) ₂	3-4 C
		FeSO ₄	5 C

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

Am – Mais amarelo

C – Mais claro

E – Mais escuro

As notas de solidez de cor à luz (Tabela 23) variaram de baixas (1-2) a excelente (5). Os tecidos de algodão tingidos com o extrato de barbatimão sem e com mordente de alúmen obtiveram as menores notas de solidez de cor, 1-2. O tecido de algodão tingido com o extrato de sangra d'água e mordente de alúmen e o tecido de lã tingido apenas com o extrato de sangra d'água obtiveram nota 2-3. A amostra de algodão tingida com o extrato de barbatimão e mordente de ferro obteve nota 4, enquanto que o tingimento de lã com o extrato de sangra d'água e mordente de ferro, obteve nota 5. Todos os outros tecidos obtiveram nota 3-4, que pode ser considerada uma solidez de cor de razoável a boa (PUNRATTANASIN et al., 2013).

Os tecidos tingidos com o extrato de barbatimão tenderam a escurecer durante à exposição à luz, com exceção dos tecidos tingidos com mordente de ferro, enquanto que os tecidos tingidos com o extrato de sangra d'água tenderam a clarear e amarelar.

Tabela 24 – Solidez de cor à lavagem dos tecidos de algodão e lã tingidos com os extratos de barbatimão e sangra d'água

Extrato	Tecido	Mordente	Alteração da cor	Transferência da cor					
				CA	CO	PA	PES	PAC	WO
Barbatimão	Algodão	-	4	5	5	5	5	5	5
		KAl(SO ₄) ₂	4-5	5	5	5	5	5	5
		FeSO ₄	3-4 Vm	5	5	5	5	5	5
	Lã	-	4-5	5	5	5	5	5	5
		KAl(SO ₄) ₂	4	5	5	5	5	5	5
		FeSO ₄	3 Vm	5	5	5	5	5	5
Sangra d'água	Algodão	-	4	5	5	5	5	5	5
		KAl(SO ₄) ₂	4-5 Vm	5	5	5	5	5	5
		FeSO ₄	4 Vm	5	5	5	5	5	5
	Lã	-	3-4 Vm	5	5	5	5	5	5
		KAl(SO ₄) ₂	4	5	5	5	5	5	5
		FeSO ₄	2-3 Vm	5	5	5	5	5	5

Fonte: Patrícia Muniz dos Santos Silva (2018).

CA – Acetato

CO – Algodão

PA – Poliamida

PES – Poliéster

PAC – Acrílico

WO – Lã

Vm: Mais vermelho

Na escala de transferência da cor, o resultado para o ensaio solidez de cor à lavagem dos tecidos tingidos (Tabela 24) foi 5 para todas as fibras do tecido multifibra, em todas as condições avaliadas. A alteração da cor ficou entre 2-3 e 4-5. O tingimento apenas com os extratos em ambos os tecidos obteve boas notas de solidez, entre 4 e 4-5, com exceção apenas do tingimento da lã com o extrato de sangra d'água, que obteve nota de razoável a boa, de 3-4. O uso do alúmen como mordente possibilitou boas notas de solidez, sendo de 4-5 para o tecido de algodão e 4 para o tecido de lã, para ambos os extratos. Por outro lado, o mordente de ferro não foi tão efetivo nesse quesito, uma vez que foram observadas, de modo geral, notas de solidez inferiores de alteração da cor dos tecidos tingidos com esse mordente quando comparadas às dos outros tecidos. Os tecidos tingidos com o mordente de ferro com ambos os extratos obtiveram notas aceitáveis entre 3 e 4, com exceção do tecido de lã tingido com o extrato de sangra d'água, que obteve uma solidez baixa, de 2-3. Evidenciou-se uma alteração do matiz para o vermelho de todas as amostras tingidas com o mordente de ferro, responsável, também, pelas baixas notas de alteração de cor com esse mordente. Essa alteração foi

observada, também, no tecido de algodão tingido com extrato de sangra d'água e mordente de alúmen e no tecido de lã tingido com o extrato de sangra d'água. Nesses casos, pode ter ocorrido uma mudança batocrômica no espectro de absorção das moléculas dos extratos devido a sua ionização causada pela solução de detergente alcalina (RÄISÄNEN, 2009).

As notas de solidez de cor à fricção (Tabela 25) ficaram, de modo geral, entre 4 e 5, com exceção dos ensaios à úmido do tecido de algodão tingido com o extrato de barbatimão e mordente de ferro, algodão tingido com sangra d'água e mordente ferro, lã tingida com sangra d'água sem mordente e lã tingida com sangra d'água com mordente de ferro, apresentando, nesses casos, notas entre 2-3 e 3-4. Para todas as amostras avaliadas, as notas de solidez de cor à fricção a seco foram ótimas, entre 4-5 e 5. Observou-se, que de modo geral, o uso dos mordentes auxiliou no aumento da solidez de cor dos tecidos tingidos com ambos os extratos.

Tabela 25 – Solidez de cor à fricção dos tecidos de algodão e lã tingidos com os extratos de barbatimão e sangra d'água

Extrato	Tecido	Mordente	Seco		Úmido	
			Urdume	Trama	Urdume	Trama
Barbatimão	Algodão	-	5	5	4-5	4-5
		KAl(SO ₄) ₂	5	5	4	4-5
		FeSO ₄	5	5	3-4	4
	Lã	-	4-5	4-5	4	4
		KAl(SO ₄) ₂	5	5	4-5	4
		FeSO ₄	5	5	4-5	4
	Algodão	-	4-5	4-5	4	4
		KAl(SO ₄) ₂	5	5	4	4
		FeSO ₄	5	4-5	4	3-4
Sangra d'água	Lã	-	4-5	4-5	2-3	2-3
		KAl(SO ₄) ₂	4-5	4-5	4-5	4
		FeSO ₄	4-5	4-5	3-4	3-4

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

Quanto aos ensaios de solidez de cor ao suor ácido (Tabela 26) as notas de solidez para alteração da cor foram bem variadas, sendo de 2-3 a 5. Os tecidos de lã apresentaram maior solidez de cor ao suor ácido do que os tecidos de algodão, tanto para alteração da cor quanto para a transferência da cor. Para a transferência da cor, os tecidos de lã obtiveram notas entre 4-5 e 5, enquanto que os tecidos de algodão ficaram com notas entre 3-4 e 5. A amostra tingida

com o extrato de barbatimão com o mordente de alúmen apresentou uma variação para o vermelho.

Tabela 26 – Solidez de cor ao suor ácido dos tecidos de algodão e lã tingidos com os extratos de barbatimão e sangra d'água

Extrato	Tecido	Mordente	Alteração da cor	Transferência da cor					
				CA	CO	PA	PES	PAC	WO
Barbatimão	Algodão	-	4-5	4-5	3-4	4	4-5	4	4-5
		KAl(SO ₄) ₂	4 Vm	4-5	3-4	4-5	4-5	4-5	4-5
		FeSO ₄	2-3	4	3-4	4	4	4	4-5
	Lã	-	5	5	4-5	5	5	5	5
		KAl(SO ₄) ₂	5	5	5	5	5	5	5
		FeSO ₄	4	5	5	5	5	5	5
Sangra d'água	Algodão	-	4-5	4-5	3-4	3-4	4	4	4
		KAl(SO ₄) ₂	3-4	4-5	4	4-5	4-5	4-5	4-5
		FeSO ₄	3	5	4-5	4-5	5	4-5	4-5
	Lã	-	5	4-5	4-5	4-5	4-5	5	4-5
		KAl(SO ₄) ₂	4-5	5	4-5	4-5	5	5	5
		FeSO ₄	3-4	5	4-5	5	5	5	5

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

CA – Acetato

CO – Algodão

PA – Poliamida

PES – Poliéster

PAC – Acrílico

WO – Lã

Vm: Mais vermelho

Para o ensaio de solidez de cor ao suor básico (Tabela 27) as notas foram bem similares às obtidas no ensaio de solidez de cor ao suor ácido, sendo de 2-3 a 5 para a alteração da cor e de 3-4 a 5 para a transferência de cor. Os tecidos de lã obtiveram, também, notas mais altas que às dos tecidos de algodão. Todas as amostras de algodão tiveram uma variação da cor para o vermelho. Isso pode ser devido, também, à mudança batocrômica no espectro de absorção das moléculas dos extratos devido a sua ionização por efeito do meio alcalino (RÄISÄNEN, 2009).

Tabela 27 – Solidez de cor ao suor básico dos tecidos de algodão e lã tingidos com os extratos de barbatimão e sangra d'água

Extrato	Tecido	Mordente	Alteração da cor	Transferência da cor					
				CA	CO	PA	PES	PAC	WO
Barbatimão	Algodão	-	4-5 Vm	4-5	4	4-5	4-5	4-5	4
		KAl(SO ₄) ₂	4-5 Vm	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
		FeSO ₄	3-4 Vm	4-5	4	4-5	4-5	4-5	4-5
	Lã	-	5	5	4-5	5	5	5	5
		KAl(SO ₄) ₂	4-5	5	4-5	5	5	5	5
		FeSO ₄	4	5	4-5	4-5	5	5	5
Sangra d'água	Algodão	-	3 Vm	4	3-4	3-4	3-4	3-4	4
		KAl(SO ₄) ₂	3-4 Vm	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
		FeSO ₄	2-3 Vm	5	4-5	5	5	5	5
	Lã	-	4-5	4-5	4-5	4-5	5	4-5	4-5
		KAl(SO ₄) ₂	4-5	5	4-5	4-5	5	5	5
		FeSO ₄	4	5	4-5	5	5	5	5

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

CA – Acetato

CO – Algodão

PA – Poliamida

PES – Poliéster

PAC – Acrílico

WO – Lã

Vm: Mais vermelho

14.8 ATIVIDADE ANTIBACTERIANA

As Figuras 46 e 47 apresentam as amostras de tecido de algodão em diferentes condições de tratamento submetidas aos ensaios antibacterianos com *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 e *Klebsiella pneumoniae* ATCC 4352, respectivamente.

Foi observado que os tecidos tingidos não apresentaram zona de inibição, com exceção das amostras de tecido tingido com o extrato de barbatimão sem mordente, que apresentou um halo de inibição muito pequeno para a bactéria *Staphylococcus aureus* quando comparado com o controle. Dessa forma, é possível inferir que os tecidos avaliados não possuem atividade antibacteriana para as bactérias avaliadas.

Figura 46 – Amostras de tecido de algodão sem tratamento e em diferentes tratamentos, submetidas a teste antibacteriano com *Staphylococcus aureus*

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

Figura 47 – Amostras de tecido de algodão sem tratamento e em diferentes tratamentos, submetidas a teste antibacteriano com *Klebsiella pneumoniae*

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

Visando avaliar se a ausência de atividade antibacteriana foi devida a alguma intercorrência durante o processo de tingimento dos tecidos, decidiu-se avaliar o potencial antibacteriano dos extratos aquosos e liofilizados antes do tingimento. Além disso, foi avaliado o extrato etanólico para determinar se o processo de extração com água poderia não estar sendo eficiente para extrair os componentes que possuem propriedades antibacterianas das cascas de barbatimão e sangra d'água.

A Figura 48 apresenta os extratos de barbatimão e sangra d'água em diferentes condições (aquoso, etanólico e aquoso liofilizado) submetidos a ensaio antibacteriano com *Staphylococcus epidermides* ATCC 12228.

Figura 48 – Extratos de barbatimão e sangra d'água em diferentes condições, submetidos a teste antibacteriano com *Staphylococcus epidermides*

Fonte: Patrícia Muniz dos Santos Silva (2018)

Dos extratos avaliados, foi verificada a presença de halo de inibição para o extrato aquoso de barbatimão e os extratos aquosos liofilizados de barbatimão e sangra d'água. Não foi verificada a presença de halo de inibição nos extratos etanólicos. Isso pode indicar que no extrato liofilizado os componentes antibacterianos ficaram mais concentrados.

Na literatura é possível encontrar estudos em que a atividade antibacteriana dos extratos das cascas de barbatimão e sangra d'água é relatada. O estudo realizado por Souza et al. (2013) quanto à atividade antibacteriana dos extratos aquoso e etanólico da casca de barbatimão, ambos 1:20, indicaram que esses extratos possuem atividade contra a bactéria *Citrobacter freundii*. Os extratos depositados sobre a cultura de bactérias apresentaram halo de inibição, sendo o halo do extrato etanólico ligeiramente maior que o do extrato aquoso. Segundo os autores, isso pode ser atribuído ao alto teor de tanino dos extratos, que é capaz de inibir a adesão de bactérias e enzimas (SOUZA et al., 2013).

Aleixo et al. (2015) avaliaram o extrato etanólico de barbatimão, seco por processo de liofilização, nas bactérias *Acinetobacter baumannii*, *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonas*

aeruginosa, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* e *Enterococcus faecalis*. Os resultados mostraram atividade antibacteriana para todas as bactérias avaliadas.

O estudo de Souza et al. (2007) avaliou a atividade antibacteriana, por teste de difusão em ágar, dos extratos de barbatimão obtidos com os seguintes solventes: etanol 50 %, etanol 70 %, acetona:água (7:3) e clorofórmio. Foram avaliadas as bactérias *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis* e *Escherichia coli*. Com exceção do extrato obtido com clorofórmio, os extratos apresentaram atividade contra as três bactérias testadas. A atividade antibacteriana é associada ao teor de fenóis, como taninos e flavonoides (SOUZA et al., 2007)

Esses estudos mostram a atividade antibacteriana do extrato de barbatimão contra diferentes bactérias, inclusive as bactérias avaliadas nessa pesquisa: *Staphylococcus aureus*, *Klebsiella pneumoniae* e *Staphylococcus epidermidis*. Contudo, apenas no estudo de Souza et al. (2013) foi avaliada a atividade antibacteriana com o extrato aquoso, porém, na bactéria *Citrobacter freundii*. No estudo, a atividade foi maior no extrato etanólico do que no extrato aquoso (SOUZA et al., 2013).

O extrato aquoso e o extrato aquoso liofilizado de barbatimão apresentaram halo de inibição, enquanto que o tecido tingido com o extrato aquoso de barbatimão apresentou pequeno halo. Conforme constatado na literatura e observado nos testes realizados, o extrato de barbatimão possui propriedades antibacterianas, contudo foi pouco preponderante, ou até mesmo nula, nos tecidos tingidos com o mesmo.

Quanto ao extrato de sangra d'água, o estudo de Peres et al. (1997) evidenciou a atividade antibacteriana do extrato obtido com água e etanol contra as bactérias *Staphylococcus aureus* e *Salmonella typhimurium*. No estudo de Oliveira et al. (2008) o látex e os extratos da casca de sangra d'água, obtidos com hexano, diclorometano, acetato de etila, etanol 75% e clorofórmio, foram avaliados quanto à atividade antibacteriana. As cepas bacterianas avaliadas foram: *Enterococcus faecalis*, *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*, *Streptococcus pyogenes*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella typhimurium* e *Shigella flexneri*. O látex apresentou atividade para todas as bactérias, com exceção da *E. coli*, para qual foi inativo. Todos os extratos da casca apresentaram atividade antibacteriana para a bactéria *Staphylococcus aureus* e para a bactéria *Staphylococcus epidermidis*, neste caso, com exceção do extrato etanólico. Apenas os extratos em clorofórmio e acetato de etila apresentaram atividade para a bactéria *Klebsiella pneumoniae*.

Foi possível observar, com base na literatura e nos ensaios realizados, que o extrato da casca de sangra d'água, bem como o seu látex, possui atividade antibacteriana para as bactérias

Staphylococcus aureus, *Klebsiella pneumoniae* e *Staphylococcus epidermidis*. É importante ressaltar, contudo, que nos estudos citados não foi avaliado o extrato aquoso da casca.

Como constatado pela literatura e pelos testes realizados, os extratos apresentam atividade antibacteriana. Contudo, os tecidos avaliados praticamente não apresentaram atividade. Isso pode estar associado a diferentes processos: o extrato pode não ter ficado concentrado o suficiente e em consequência a propriedade não ficou disponível nos tecidos; o processo de tingimento, lavagem e secagem dos tecidos não foram eficientes para permitir que os componentes antibacterianos ficassem disponíveis nos tecidos. Dessa forma, é importante que seja realizado um estudo aprofundado do melhor processo de extração, levando-se em consideração que o extrato será usado para o tingimento têxtil, e de como incorporar essas propriedades nos tecidos tingidos de modo que seja eficiente para impedir o desenvolvimento de bactérias.

14.9 CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES GERADOS NOS TINGIMENTOS

Os resultados das análises dos efluentes gerados nos tingimentos de algodão e lã com os extratos de barbatimão e sangra d'água são apresentados na Tabela 28.

A partir dos dados obtidos pelas análises dos efluentes, é possível observar que, pelos critérios determinados para o pH dos efluentes pela Resolução n° 430 do CONAMA (BRASIL, 2011) pelo Decreto n° 8.468/76 do Estado de São Paulo (SÃO PAULO, 1976), apenas o pH dos efluentes que continham sulfato de ferro estavam fora do padrão para lançamento em corpos receptores, entre 5 e 9. Quanto à quantidade de sólidos dos efluentes, apesar da legislação nacional (BRASIL, 2011) e estadual (SÃO PAULO, 1976) definirem que deve ser determinada a quantidade de materiais sedimentáveis em teste de 1 h em cone *Imhoff*, sendo o limite de 1 mL L⁻¹, foi possível observar, a partir do teste de sólidos totais dissolvidos (STD), que a quantidade de STD dos efluentes é alta, devido, principalmente, à sua alta carga orgânica.

Os parâmetros para turbidez e oxigênio dissolvido (OD) nos efluentes, de acordo com a Resolução n° 357 do CONAMA (BRASIL, 2005), dependerá do corpo de água em que o efluente será lançado. Para corpos de água doce, dependendo da classe, a turbidez deve ser de até 40 UNT ou 100 UNT (BRASIL, 2005). É possível verificar que a turbidez dos efluentes analisados (Tabela 28) ficou muito acima desse valor (entre 2.403 e 3.580 UNT). Em alguns casos a turbidez ficou acima da capacidade do equipamento (4.000 UNT) ou o equipamento não conseguiu registrar, como as amostras com mordente de ferro, que possuíam cor próximo ao preto. O alto valor de turbidez desses efluentes está relacionado à elevada presença de sólidos

suspensos nos mesmos, principalmente, compostos orgânicos. Quanto ao OD, ele deve ser de no mínimo 3 a 6 mg L⁻¹ O₂, dependendo da classe da água (BRASIL, 2005). Os valores obtidos pelas análises dos efluentes estiveram entre 3,21 e 7,49 mg L⁻¹ O₂, ou seja, bem no limite determinado pela legislação, sendo extrapolado para algumas classes de água.

Tabela 28 – Características dos efluentes dos tingimentos de algodão e lã com os extratos de barbatimão e sangra d'água

E	pH	Turbidez (UNT)	STD (mg L ⁻¹)	OD (mg L ⁻¹ O ₂)	DBO _{5,20} (mg L ⁻¹)	DQO (mg L ⁻¹)	Ferro (mg L ⁻¹)	Alumínio (mg L ⁻¹)
1	5,96	2.648	870	7,45	12.684,0	21.052,2	-	-
2	5,72	+	1.979	4,22	11.396,0	19.153,3	-	148
3	4,02	n	1.638	3,24	13.886,0	23.900,3	548	-
4	6,73	2.403	896	4,36	12.644,0	20.735,8	-	-
5	6,14	+	1.960	4,44	14.651,0	24.849,7	-	154
6	4,30	n	1.372	3,35	10.076,0	17.254,7	542	-
7	5,92	3.580	1.086	5,03	4.055,0	7.128,2	-	-
8	5,72	+	1.996	4,54	221,0	408,0	-	126
9	4,49	n	1.660	3,21	293,0	511,2	409	-
10	6,36	2.673	1.153	7,49	212,0	390,0	-	-
11	6,05	+	2.020	4,25	2.340,0	3.963,6	-	118
12	4,86	n	1.557	3,41	266,0	482,7	495	-

Fonte: Patricia Muniz dos Santos Silva (2018).

E – Efluente;

1 – Barbatimão e algodão; 2 – Barbatimão, algodão e sulfato de alumínio e potássio; 3 – Barbatimão, algodão e sulfato de ferro; 4 – Barbatimão e lã; 5 – Barbatimão, lã e sulfato de alumínio e potássio; 6 – Barbatimão, lã e sulfato de ferro; 7 – Sangra d'água e algodão; 8 – Sangra d'água, algodão e sulfato de alumínio e potássio; 9 – Sangra d'água, algodão e sulfato de ferro; 10 – Sangra d'água e lã; 11 – Sangra d'água, lã e sulfato de alumínio e potássio; 12 – Sangra d'água, lã e sulfato de ferro;

OD – Oxigênio dissolvido;

STD – Sólidos totais dissolvidos;

DBO_{5,20} – Demanda bioquímica de oxigênio – 5 dias a 20 °C;

DQO – Demanda química de oxigênio;

“n” – O equipamento não conseguiu registrar o valor;

“+” – O equipamento extrapolou a capacidade de 4.000 UNT.

Segundo Sperling (2007), a DBO dos efluentes têxteis pode variar de 200 a 5.000 mg L⁻¹, dependendo do processo têxtil avaliado. Para efluentes de tingimento têxtil, Sperling (2007) indica que a concentração de DBO varia de 2.000 a 5.000 mg L⁻¹. De acordo com a Tabela 28, é possível observar que os tingimentos com o extrato de barbatimão geraram efluentes com mais que o dobro desse valor, variando de 10.076 a 12.684 mg L⁻¹. No tingimento com o extrato de sangra d'água, a DBO dos efluentes variou de 221 a 4.055 mg L⁻¹, estando

próximo ao valor encontrado na literatura. Além disso, foi possível observar que a DBO dos efluentes avaliados extrapolou os limites determinadas pela legislação nacional, que estabelece o limite de 120 mg L^{-1} (BRASIL, 2011), e legislação do Estado de São Paulo, que estabelece o limite de 60 mg L^{-1} (SÃO PAULO, 1976).

Segundo Ammayappan e Jose (2015) a relação entre a concentração de DBO e DQO nos efluentes de tingimento natural é, aproximadamente, de 1:2. Isso evidencia que esses efluentes são altamente biodegradáveis e tratáveis em estações de tratamento (AMMAYAPPAN; JOSE, 2015). Foi observada essa relação para todos os efluentes avaliados, o que indica que eles podem ser tratados por processos biológicos. Dessa forma, por possuírem alta DBO seria importante que esses efluentes fossem tratados biologicamente para que, então, fossem lançados em corpos receptores.

Quanto aos metais dissolvidos, a legislação nacional determina a quantidade máxima de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ ou $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ para alumínio, dependendo da classe do corpo de água doce onde o efluente será lançado (BRASIL, 2005). Para o ferro, a legislação nacional e a do Estado de São Paulo determinam a quantidade máxima de $15,0 \text{ mg L}^{-1}$ para lançamento de efluentes (BRASIL, 2011; SÃO PAULO, 1976). Nas amostras analisadas, a quantidade de alumínio dissolvido variou de 118 a 154 mg L^{-1} e de ferro dissolvido, de 409 a 548 mg L^{-1} . Os valores obtidos estão muito acima dos valores determinados pela legislação, o que sugere a necessidade de tratamento desses efluentes para esses metais. Foi observado que a quantidade desses metais dissolvidos foi maior nos efluentes gerados no tingimento com barbatimão, o que pode indicar que no tingimento com o extrato de sangra d'água, os mordentes conseguiram estabelecer mais ligações químicas com as fibras avaliadas. É importante ressaltar que, para estudos futuros, a avaliação dos efluentes gerados nos processos de pré e pós mordentagem pode dar indicativos de qual o método mais eficiente para que os mordentes estabeleçam ligações com as fibras e auxiliem no tingimento.

Devido à alta carga orgânica presente nos efluentes gerados após o tingimento com os extratos de barbatimão e sangra d'água, sugere-se o uso de tratamentos biológicos para esses efluentes. A eficiência dos métodos biológicos é influenciada pela relação entre a carga orgânica e a carga de microrganismo, a temperatura e a concentração de oxigênio no sistema (HOLKAR et al., 2016). Os métodos biológicos, quando comparados aos métodos físicos e de oxidação, são considerados mais ecológicos, mais baratos, além de gerarem menor produção de lodo e consumirem menor água (HOLKAR et al., 2016). Dessa forma, estariam mais alinhados às questões relacionadas ao uso dos corantes naturais, de processo mais sustentável com menor impacto ambiental.

15 CONCLUSÕES

Os corantes naturais têm sido considerados uma alternativa ambientalmente menos impactante aos corantes sintéticos para o tingimento têxtil por serem, de modo geral, menos alergênicos e tóxicos e gerarem efluentes passíveis de serem tratados por biodegradação. Dessa forma, o tingimento natural com diferentes corantes tem sido estudado a fim de possibilitar resultados satisfatórios quanto às cores resultantes, as propriedades de solidez de cor, a otimização do processo e a economia de energia, matéria-prima e produtos auxiliares. Aliar a pesquisa de novas fontes de corantes naturais com o uso de espécies nativas, o conhecimento tradicional sobre essas espécies e uma produção e consumo mais lentos, prezando pela produção local, visa valorizar as espécies brasileiras e os mercados locais e ser um caminho diferenciado para a indústria têxtil inovar e explorar novos nichos de mercado.

O estudo do extrato das cascas de barbatimão (*Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville) e sangra d'água (*Croton urucurana* Baill.) para o tingimento têxtil estão atreladas a essa premissa por serem espécies nativas de ocorrência no estado de São Paulo e por serem de conhecimento tradicional e popular quanto ao uso como corante natural. À vista disso, a presente pesquisa objetivou estudar a otimização do processo de tingimento com os extratos da casca de barbatimão e sangra d'água.

Para o melhor aproveitamento dessas espécies como corantes naturais para o tingimento têxtil, faz-se necessário um estudo aprofundado da abundância dessas espécies nas áreas de sua ocorrência, visando determinar os locais onde a extração da casca dessas espécies possa ser incentivada. Além disso, é importante determinar a época adequada para a coleta e definir um plano de manejo dessas espécies, com base no extrativismo sustentável.

Quanto à caracterização dos extratos das cascas dessas espécies, todos apresentaram pH ácido. O teor de sólidos totais do extrato de barbatimão foi 107 % maior que o teor de sólidos totais do extrato de sangra d'água. A cor do extrato de sangra d'água foi mais avermelhada e amarelada que a cor do extrato de barbatimão, que foi menos saturada.

Os espectros no infravermelho dos extratos liofilizados apresentaram bandas de absorção em faixas semelhantes e indicaram a presença de celulose, hemicelulose, carboidratos, lignina, flavonoides, antraquinonas, alcaloides quinolínicos, fenilpropanoides e taninos, além de tanino condensado do tipo catequina no extrato de sangra d'água.

Pela extrapolação dos resultados obtidos nos estudos de estabilidade acelerados, a durabilidade dos extratos é de, aproximadamente, 42 dias. Contudo, deve ser realizado um

estudo mais aprofundado quanto ao armazenamento do mesmo em diferentes condições, devendo ser priorizada a sua secagem para que a sua duração seja maior.

As análises termogravimétricas indicaram que a perda de massa dos extratos está associada a perda de massa de seus diferentes componentes, sendo que ambos possuem uma composição complexa. Os tecidos tingidos com ambos os extratos apresentaram curvas de perda de massa muito semelhante à dos tecidos sem tingimento, indicando que o tingimento não gerou grande alteração nas propriedades de degradação térmica dos substratos. Quanto à análise por calorimetria exploratória diferencial, foi possível observar que os extratos apresentaram picos endotérmico e exotérmico em temperaturas próximas.

O estudo do processo de tingimento pelo planejamento fatorial 2^3 indicou que o tingimento otimizado dos tecidos de algodão e lã avaliados com ambos os extratos é na temperatura de 98 °C, no tempo de 60 min e na concentração de 100 % do extrato, sendo que a concentração tem maior influência no tingimento do algodão e a temperatura tem maior influência no tingimento da lã.

No tingimento em condição otimizada dos tecidos de algodão e lã com ambos os extratos, o tecido de lã obteve cores mais intensas. O extrato de sangra d'água proporcionou cores mais avermelhadas aos tecidos. O sulfato de ferro (II) produziu cores menos saturadas e mais escuras. Os tecidos de lã, bem como os tecidos de algodão tingidos com mordente de ferro, obtiveram os maiores valores de força colorística (K/S).

Quanto às propriedades de solidez de cor, no ensaio de solidez de cor à luz, as notas variaram de baixas a excelentes. Nesse ensaio, os tecidos tingidos com o extrato de barbatimão tenderam a escurecer, com exceção dos tingidos com mordente de ferro, enquanto que os tecidos tingidos com o extrato de sangra d'água tenderam a clarear e amarelar.

Foram obtidas excelentes notas de transferência da cor no ensaio de solidez de cor à lavagem. Quanto às notas de alteração da cor, de modo geral, os tecidos tingidos apenas com os extratos e com o mordente de alúmen obtiveram boas notas enquanto que os tecidos tingidos com o mordente de ferro obtiveram notas de baixa a intermediárias, devido, também, a alteração do matiz de todos os tecidos tingidos com esse mordente para o vermelho.

No ensaio de solidez de cor à fricção, as notas do ensaio a seco foram ótimas, enquanto que as do ensaio a úmido foram de baixa a ótimas, sendo que os mordentes auxiliaram no aumento da solidez de cor. Quanto ao ensaio de solidez de cor ao suor ácido e básico, as notas de transferência da cor variaram de intermediárias a excelentes e de alteração da cor variaram de baixas a excelentes. De modo geral, os tecidos de lã obtiveram melhores notas de solidez ao suor que os tecidos de algodão.

Com base nos testes realizados e na literatura é possível inferir que os extratos de barbatimão e sangra d'água possuem propriedades antibacterianas, contudo, deve ser realizado um estudo aprofundado dos métodos de extração do corante e do tingimento para que essas propriedades fiquem disponíveis nos tecidos tingidos.

Na análise dos efluentes gerados nos tingimentos, os parâmetros avaliados, como pH, turbidez, sólidos totais dissolvidos, oxigênio dissolvido, demanda bioquímica de oxigênio, demanda química de oxigênio e ferro e alumínio dissolvidos estão acima do determinado pela legislação nacional e do Estado de São Paulo. Contudo, a relação entre a concentração de DBO e DQO é menor que 1:2, indicando que os efluentes são biodegradáveis. Dessa forma, é importante que esses efluentes sejam tratados biologicamente antes de serem lançados em corpos receptores.

De modo geral, os resultados obtidos com essa pesquisa indicam que os extratos das cascas de barbatimão e sangra d'água possuem potencial para serem utilizados no tingimento têxtil pela indústria têxtil, de modo a agregar valor aos produtos e valorizar a flora nativa.

16 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Nesse trabalho evidenciou-se que os extratos das cascas de barbatimão e sangra d'água são promissores para serem aplicados como corante natural, contudo, alguns aprofundamentos podem ser realizados afim de aperfeiçoar os métodos avaliados.

Para o uso sustentável das cascas de barbatimão e sangra d'água, destaca-se a necessidade de estudos específicos sobre a sua disponibilidade nas regiões onde são encontradas, bem como sobre o manejo de suas cascas, visando contribuir para uma política de valorização dessas espécies.

Quanto à caracterização dos extratos, salienta-se a necessidade de estudos que determinam as melhores formas de secagem dos extratos, para que os mesmos não percam suas propriedades. Além de estudos sobre a estabilidade de armazenamento do extrato seco, visando determinar seu prazo de validade em comparação com os resultados obtidos neste estudo.

Ressalta-se a importância do estudo dos processos de pré e pós-mordentagem, para comparação dos resultados de mordentagem simultânea obtidos neste estudo, afim de determinar qual o melhor método para a fixação do corante nos tecidos tingidos e os possíveis efeitos desses outros métodos nas propriedades de solidez de cor.

Além disso, o estudo do processo de mordentagem aliado à caracterização dos efluentes gerados em cada processo pode dar indicativos de qual o método mais eficiente para que os mordentes estabeleçam ligações com as fibras e auxiliem no tingimento, diminuindo a concentração de íons metálicos nos efluentes.

A partir da caracterização dos efluentes e dos indicativos de que eles são biodegradáveis, conforme discussão com base na literatura, faz-se necessária a avaliação dos processos de tratamento dos efluentes gerados, afim de estabelecer os processos adequados para o tratamento desses efluentes para que os mesmos possam ficar dentro dos limites determinados pela legislação nacional para lançamento em corpos receptores.

Quanto às propriedades antibacterianas, salienta-se a necessidade da realização de estudos dos processos de extração e tingimento têxtil, afim de incorporar essas propriedades nos tecidos tingidos de modo que seja eficiente para impedir o desenvolvimento de bactérias.

REFERÊNCIAS²²

- AHUJA, D.; KAUSHIK, A.; SINGH, M. Simultaneous extraction of lignin and cellulose nanofibrils from waste jute bags using one pot pre-treatment. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 107, p. 1294–1301, 2018.
- AI GINSKA. Disponível em: <www.aiginska.com>. Acesso em: 10 jun. 2018.
- ALEIXO, Á. A. et al. Synergistic activity from *Hymenaea courbaril* L. and *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville against multidrug-resistant bacteria strains. **Journal of Medicinal Plants Research**, v. 9, n. 26, p. 741–748, 2015.
- ALI, S.; NISAR, N.; HUSSAIN, T. Dyeing properties of natural dyes extracted from eucalyptus. **Journal of the Textile Institute**, v. 98, n. 6, p. 559–562, 2007.
- ALMEIDA, C. I. M. et al. Fenologia e artrópodes de *Copaifera langsdorffii* Desf. no cerrado. **Revista Brasileira de Plantas Medicinais**, v. 8, n. 2, p. 64–70, 2006.
- ALTIERI, M. A.; TOLEDO, V. M. The agroecological revolution in Latin America: rescuing nature, ensuring food sovereignty and empowering peasants. **Journal of Peasant Studies**, v. 38, n. 3, p. 587–612, jul. 2011.
- AMERICAN ASSOCIATION OF TEXTILE CHEMISTS AND COLORISTS. **AATCC TM 90: Antibacterial Activity Assessment of Textile Materials: Agar Plate Method**. Research Triangle Park, 2016. 2 p.
- AMMAYAPPAN, L.; JOSE, S. Functional aspects, ecotesting, and environmental impact of natural dyes. In: MUTHU, S. S. (Ed.). **Handbook of sustainable apparel production**. Boca Raton: CRC Press, 2015.
- ASLLI. Disponível em: <www.asllisac.com>. Acesso em: 11 jun. 2018.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO. **Indústria têxtil e de confecção brasileira: cenários, desafios, perspectivas, demandas**. Brasília: Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção, 2013.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023: informação e documentação: referências: elaboração**. Rio de Janeiro, 2002. 24 p.
- ASTM International. **ASTM F 1980: Standard guide for accelerated aging of sterile barrier systems for medical**. West Conshohocken, 2016. 7 p.
- AVINC, O. et al. Natural dye extraction from waste barks of Turkish red pine (*Pinus brutia* Ten.) timber and eco-friendly natural dyeing of various textile fibers. **Fibers and Polymers**, v. 14, n. 5, p. 866–873, 2013.
- BAMBUSIA. Disponível em: <<http://www.bambusabrazil.com.br/>>. Acesso em: 10 jun. 2018.
- BECHTOLD, T. et al. Natural dyes in modern textile dyehouses: how to combine experiences

²² De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6023 (2002).

of two centuries to meet the demands of the future? **Journal of Cleaner Production**, v. 11, p. 499–509, 2003.

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

BECHTOLD, T.; MAHMUD-ALI, A.; MUSSAK, R. Anthocyanin dyes extracted from grape pomace for the purpose of textile dyeing. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 87, p. 2589–2595, nov. 2007b.

BECHTOLD, T.; MAHMUD-ALI, A.; MUSSAK, R. A. M. Reuse of ash-tree (*Fraxinus excelsior* L.) bark as natural dyes for textile dyeing: process conditions and process stability. **Coloration Technology**, v. 123, p. 271–279, 2007c.

BERLIM, L. **Moda e sustentabilidade: uma reflexão necessária**. São Paulo: Estação das Letras e Cores, 2012.

BEZERRA, F. D. Análise retrospectiva e prospectiva do setor têxtil no Brasil e no nordeste. **Informe Macroeconomia, Indústria e Serviços**, v. 8, n. 2, 2014.

BIDE, M. Colour measurement and fastness assessment. In: GULRAJANI, M. L. (Ed.). **Colour measurement: principles, advances and industrial applications**. Oxford: Woodhead Publishing, 2010.

BIRNER, R. Bioeconomy concepts. In: LEWANDOWSKI, I. (Ed.). **Bioeconomy: shaping the transition to a sustainable, biobased economy**. Cham: Springer, 2018.

BOFF, Leonardo. **Ecologia: grito da terra, grito dos pobres**. Rio de Janeiro: Sextante, 2004.

BOUCHER, F. **História do vestuário no Ocidente**. São Paulo: Cosac Naify, 2010.

BRACK, P.; GRINGS, M. Cibralea canjerana: Canjerana. In: CORADIN, L.; SIMINSKI, A.; REIS, A. (Eds.). **Espécies nativas da flora brasileira de valor econômico atual ou potencial: plantas para o futuro – Região Sul**. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 2011.

BRANCATELLI, G. et al. Effect of hybrid phosphorus-doped silica thin films produced by sol-gel method on the thermal behavior of cotton fabrics. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, p. 483–490, 2011.

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências, 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 19 mai. 2018.

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA., 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 19 mai. 2018.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução RE nº 01, de 29 de julho de 2005. Brasília: Diário Oficial da União, 2005.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução RDC nº 17, de 16 de Abril de 2010. Brasília, 2010. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/33880/2568070/res0017_16_04_2010.pdf/b9a8a293-f04c-45d1-ad4c-19e3e8bee9fa>. Acesso em: 20 abr. 2018

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Instrução normativa nº 4, de 18 de junho de 2014. Guia de orientação para registro de Medicamento Fitoterápico e registro e notificação de Produto Tradicional Fitoterápico. Brasília, 2014.

BRASIL. Lei nº 9.985, de 18 de julho de 2000. Regulamenta o art. 225, § 1º, incisos I, II, III e VII da Constituição Federal, institui o Sistema Nacional de Unidades de Conservação da Natureza e dá outras providências. Brasília, 2000. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L9985.htm>. Acesso em: 05 de mar. de 2017.

BRASIL. Lei nº 11.284, de 2 de março de 2006. Dispõe sobre a gestão de florestas públicas para a produção sustentável; institui, na estrutura do Ministério do Meio Ambiente, o Serviço Florestal Brasileiro - SFB; cria o Fundo Nacional de Desenvolvimento Florestal - FNDF; altera as Leis nos 10.683, de 28 de maio de 2003, 5.868, de 12 de dezembro de 1972, 9.605, de 12 de fevereiro de 1998, 4.771, de 15 de setembro de 1965, 6.938, de 31 de agosto de 1981, e 6.015, de 31 de dezembro de 1973; e dá outras providências. Brasília, 2006. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=485>>. Acesso em: 05 de março de 2017.

BRASIL. Lei nº 12.651, de 25 de maio de 2012. Dispõe sobre a proteção da vegetação nativa; altera as Leis nos 6.938, de 31 de agosto de 1981, 9.393, de 19 de dezembro de 1996, e 11.428, de 22 de dezembro de 2006; revoga as Leis nos 4.771, de 15 de setembro de 1965, e 7.754, de 14 de abril de 1989, e a Medida Provisória no 2.166-67, de 24 de agosto de 2001; e dá outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2011-2014/2012/lei/112651.htm>. Acesso: 03 de março de 2017.

BROOKSTEIN, D. S. Factors associated with textile pattern dermatitis caused by contact allergy to dyes, finishes, foams, and preservatives. **Dermatologic Clinics**, v. 27, p. 309–322, 2009.

BULUT, M. O.; AKAR, E. Ecological dyeing with some plant pulps on woolen yarn and cationized cotton fabric. **Journal of Cleaner Production**, v. 32, p. 1–9, 2012.

CANIATO, F. et al. Environmental sustainability in fashion supply chains: an exploratory case based research. **International Journal of Production Economics**, v. 135, p. 659–670, 2012.

CARDON, D. Colours in civilizations of the world and natural colorants: history under tension. In: BECHTOLD, T.; MUSSAK, R. (Eds.). **Handbook of natural colorants**. Chichester: John Wiley and Sons, 2009.

CHAKRABORTY, J. N. **Fundamentals and practices in colouration of textiles**. 2. ed. New Delhi: Woodhead Publishing, 2014.

CHOUDHURY, A. K. R. **Principles of colour appearance and measurement**: object appearance, colour perception and instrumental measurement. v. 1 ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2014.

CLARK, H. Slow + Fashion - an oxymoron - or a promise for the future ...? **Fashion Theory**, v. 12, n. 4, p. 427–446, 2008.

CLARK, M. Fundamental principles of dyeing. In: CLARK, M. (Ed.). **Handbook of textile and industrial dyeing**: principles, processes and types of dyes. Cambridge: Woodhead Publishing, 2011.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem. **Qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo**, v. 1, p. 44, 2016.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA. **Bioeconomia**: oportunidades, obstáculos e agenda. Brasília: Confederação Nacional da Indústria, 2014.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA. **O setor têxtil e de confecção e os desafios da sustentabilidade**. Brasília: Confederação Nacional da Indústria : Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção: 2017.

COSTA, A. C. R. DA; ROCHA, É. R. P. DA. Panorama da cadeia produtiva têxtil e de confecções e a questão da inovação. **BNDES Setorial**, n. 29, p. 159–202, 2009.

COULEURS DE PLANTES. Disponível em: <www.colorants-naturels.com>. Acesso em: 12 jun. 2018.

DIAS, B. F. DE S. Apresentação. In: CORADIN, L.; SIMINSKI, A.; REIS, A. (Eds.). **Espécies nativas da flora brasileira de valor econômico atual ou potencial**: plantas para o futuro – Região Sul. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 2011.

ECOTINTES. Disponível em: <www.ecotintes.com>. Acesso em: 11 jun. 2018.

EISEMAN, L.; CUTLER, E. P. **Pantone on fashion**: a century of color in design. San Francisco: Chronicle Books, 2014.

ELKSIBI, I. et al. Development and optimisation of a non conventional extraction process of natural dye from olive solid waste using response surface methodology (RSM). **Food Chemistry**, v. 161, n. 2014, p. 345–352, 2014.

ETNOBOTÂNICA. Disponível em: <www.etnobotanica.com.br>. Acesso em: 12 jun. 2018.

EUROPEAN COMMISSION. 2014/350/EU: Commission Decision of 5 June 2014 establishing the ecological criteria for the award of the EU Ecolabel for textile products (notified under document C(2014) 3677) Text with EEA relevance. **Official Journal of the European Union L 174/45**, 2014.

EUROPEAN PARLIAMENT AND COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION. 2002/61/EC: Directive of 19 July 2002 amending for the nineteenth time Council Directive 76/769/EEC relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (azocolourants). **Official Journal of the European Communities L 243/15**,

2002.

FENG, S. et al. Valorization of bark for chemicals and materials: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 26, p. 560–578, 2013.

FERNANDES, F. H. A. et al. Thermal characterization of dried extract of medicinal plant by DSC and analytical techniques. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 113, p. 443–447, 2013.

FERREIRA, E. L. **Corantes naturais da flora brasileira**: guia prático de tingimento com plantas. Curitiba: Optagraf, 1998.

FERRI, M. G.; MENEZES, N. L. DE; MONTEIRO, W. R. **Glossário ilustrado de botânica**. São Paulo: Nobel, 1981.

FILIZOLA, B. DE C.; SAMPAIO, M. B. **Boas práticas de manejo para o extrativismo sustentável de cascas**. Brasília: Instituto Sociedade, População e Natureza, 2015.

FLAVIA ARANHA. Disponível em: <<http://www.flaviaaranha.com/>>. Acesso em: 10 jun. 2018.

FLETCHER, K. Slow fashion: an invitation for systems change. **Fashion Practice**, v. 2, n. 2, p. 259–266, 2010.

FLETCHER, K.; GROSE, L. **Moda e sustentabilidade**: design para mudança. São Paulo: Senac, 2011.

FONSÊCA, S. G. DA C. **Farmacotécnica de fitoterápicos**. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2005.

FOO, L. Y. Proanthocyanidins: gross chemical structures by infrared spectra. **Phytochemistry**, v. 20, n. 6, p. 1397–1402, 1981.

GANGAKHEDKAR, N. S. Colour measurement of paint films and coatings. In: GULRAJANI, M. L. (Ed.). **Colour measurement**: principles, advances and industrial applications. Oxford: Woodhead Publishing, 2010.

GANGLBERGER, E. Environmental aspects and sustainability. In: BECHTOLD, T.; MUSSAK, R. (Eds.). **Handbook of natural colorants**. Chichester: John Wiley and Sons, 2009.

GARCIA, M. M. **Tecelagem artesanal**: estudo etnográfico em Hidrolândia – Goiás. Goiânia: Universidade Federal de Goiás, 1981.

GEISSLER, S. Economic aspects of natural dyes. In: BECHTOLD, T.; MUSSAK, R. (Eds.). **Handbook of natural colorants**. Chichester: John Wiley and Sons, 2009.

GUPTA, D.; BLEAKLEY, B.; GUPTA, R. K. Dragon's blood: botany, chemistry and therapeutic uses. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 115, p. 361–380, 2008.

GUPTE, V. C. Expressing colours numerically. In: GULRAJANI, M. L. (Ed.). **Colour measurement: principles, advances and industrial applications**. Oxford: Woodhead

Publishing, 2010.

HASAN, M. M. et al. Application of purified Lawsone as natural dye on cotton and silk fabric. **Journal of Textiles**, v. 2015, p. 1–7, 2015.

HASSAAN, M. A.; NEMR, A. EL; MADKOUR, F. F. Advanced oxidation processes of Mordant Violet 40 dye in freshwater and seawater. **Egyptian Journal of Aquatic Research**, v. 43, p. 1–9, 2017.

HATCH, K. L.; MAIBACH, H. I. Textile dye dermatitis. **Journal of the American Academy of Dermatology**, v. 32, n. 4, p. 631–639, abr. 1995.

HAWS, K. L.; WINTERICH, K. P.; NAYLOR, R. W. Seeing the world through GREEN-tinted glasses: green consumption values and responses to environmentally friendly products. **Journal of Consumer Psychology**, v. 24, n. 3, p. 336–354, 2014.

HILL, D. J. Is there a future for natural dyes? **Review of Progress in Coloration and Related Topics**, v. 27, p. 18–25, 1997.

HOLKAR, C. R. et al. A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 351–366, 2016.

INSTITUTO DE ESTUDOS E MARKETING INDUSTRIAL. **Press Release: IEMI lança Relatório Setorial da Indústria Têxtil Brasileira**. 2015. Disponível em: <<http://www.iemi.com.br/press-release-iemi-lanca-relatorio-setorial-da-industria-textil-brasileira-2/>>. Acesso em: 28 dez. 2016.

INTERNATIONAL ASSOCIATION FOR RESEARCH AND TESTING IN THE FIELD OF TEXTILE AND LEATHER ECOLOGY - OEKO-TEX. **Limit values and fastness**. Disponível em: <https://www.oeko-tex.com/en/business/certifications_and_services/ots_100/ots_100_limit_values/ots_100_limit_values.html>. Acesso em: 10 nov. 2016.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 105-A02**: Textiles – Tests for colour fastness – Part A02: Grey scale for assessing change in colour. Geneva, 1993. 3 p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 105-A03**: Textiles – Tests for colour fastness – Part A03: Grey scale for assessing staining. Geneva, 1993. 2 p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 105-B02**: Textiles- Tests for colour fastness – Part B02: Colour fastness to artificial light: Xenon arc fading lamp test. Geneva, 2014. 36 p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 105-C06**: Textiles – Tests for colour fastness – Part C06: Colour fastness to domestic and commercial laundering. Geneva, 2010. 9 p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 105-E04**: Textiles – Tests for colour fastness – Part E04: Colour fastness to perspiration. Geneva, 2013. 5 p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 105-X12**: Textiles

– Tests for colour fastness – Part X12: Colour fastness to rubbing. Geneva, 2016. 5 p.

JANSSEN, R. Foreword. In: PRASAD, M. . N. V. (Ed.). **Bioremediation and bioeconomy**. Amsterdam: Elsevier, 2016.

JENA, B. et al. Ecofriendly processing of textiles. **Materials Today: Proceedings**, v. 2, p. 1776–1791, 2015.

JOHN, P. Indigo - extraction. In: BECHTOLD, T.; MUSSAK, R. (Eds.). **Handbook of natural colorants**. Chichester: John Wiley and Sons, 2009.

JULKUNEN-TIITTO, R.; HAGGMAN, H. Tannins and tannin agents. In: BECHTOLD, T.; MUSSAK, R. (Eds.). **Handbook of natural colorants**. Chichester: John Wiley and Sons, 2009.

KANT, R. Textile dyeing industry an environmental hazard. **Natural Science**, v. 4, p. 22–26, 2012.

KHANDARE, R. V.; GOVINDWAR, S. P. Phytoremediation of textile dyes and effluents: current scenario and future prospects. **Biotechnology Advances**, v. 33, p. 1697–1714, 2015.

KHANDEGAR, V.; SAROHA, A. K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent: a review. **Journal of Environmental Management**, v. 128, p. 949–963, 2013.

KLEMOLA, K. Textile toxicity: cytotoxicity and spermatozoa motility inhibition resulting from reactive dyes and dyed fabrics. **Kuopio University Publications C. Natural and Environmental Sciences**, v. 241, p. 1–67, 2008.

LABUTO, G.; CARRILHO, E. N. V. M. Bioremediation in Brazil: scope and challenges to boost up the bioeconomy. In: PRASAD, M. . N. V. (Ed.). **Bioremediation and bioeconomy**. Amsterdam: Elsevier, 2016.

LEITE, L. L.; CORADIN, L. Introdução. In: CORADIN, L.; SIMINSKI, A.; REIS, A. (Eds.). **Espécies nativas da flora brasileira de valor econômico atual ou potencial: plantas para o futuro – Região Sul**. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 2011.

LEITNER, P. et al. Production of a concentrated natural dye from Canadian Goldenrod (*Solidago canadensis*) extracts. **Dyes and Pigments**, v. 93, p. 1416–1421, 2012.

LEWANDOWSKI, I. et al. Introduction. In: LEWANDOWSKI, I. (Ed.). **Bioeconomy: shaping the transition to a sustainable, biobased economy**. Cham: Springer, 2018a.

LEWANDOWSKI, I. et al. Context. In: LEWANDOWSKI, I. (Ed.). **Bioeconomy: shaping the transition to a sustainable, biobased economy**. Cham: Springer, 2018b.

LILES, J. N. **The art and craft of natural dyeing**: traditional recipes for modern use. Knoxville: The University of Tennessee Press, 1990.

LISI, P. et al. Clinical and epidemiological features of textile contact dermatitis: an Italian multicentre study. **Contact Dermatitis**, v. 70, p. 344–350, 2014.

LIU, P.; ZHANG, M.; MUJUMDAR, A. S. Comparison of three microwave-assisted drying

methods on the physiochemical, nutritional and sensory qualities of re-structured purple-fleshed sweet potato granules. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 47, p. 141–147, 2012.

LIU, Q. et al. Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG-FTIR analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 82, p. 170–177, 2008.

LOEFFLER, M. et al. Processing of biobased resources. In: LEWANDOWSKI, I. (Ed.). **Bioeconomy: shaping the transition to a sustainable, biobased economy**. Cham: Springer, 2018.

LORENZI, H. **Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas no Brasil**. Nova Odessa: Instituto Plantarum, 2002. v. 1.

MAATHAI, W. Agroforestry, climate change and habitat protection. In: NAIR, P. K. R.; GARRITY, D. (Eds.). **Agroforestry: the future of global land use**. Dordrecht: Springer, 2012.

MAIWA. Disponível em: <www.maiwa.com>. Acesso em: 11 jun. 2018.

MALINAUSKIENE, L. et al. Contact allergy from disperse dyes in textiles: a review. **Contact Dermatitis**, v. 68, p. 65–75, 2012.

MATTRICARIA. Disponível em: <www.mattricaria.com.br>. Acesso em: 10 jun. 2018.

MAUREAU, X.; FONSECA, M. C. L.; ALTAFIN, G. **Tecelagem manual no Triângulo Mineiro: uma abordagem tecnológica**. Brasília: MEC : SPHAN, 1984.

MAYUMI, K. **The origins of ecological economics: the bioeconomics of Georgescu-Roegen**. London: Routledge, 2002.

MEIRA, M. R. **Viabilidade técnica e econômica de planos de manejo sustentável para o barbatimão (*Stryphnodendron adstringens* Mart. Coville) no norte de Minas Gerais**. 133 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Agrárias) – Instituto de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Minas Gerais, Montes Claros, 2012.

MIJIN, D.; JUGURDZIJA, M.; JOVANCIC, P. Photocatalytic degradation of synthetic dye under sunlight. **Hemijaska Industrija**, v. 61, n. 1, p. 7–12, 2007.

MIRJALILI, M.; NAZARPOOR, K.; KARIMI, L. Eco-friendly dyeing of wool using natural dye from weld as co-partner with synthetic dye. **Journal of Cleaner Production**, v. 19, p. 1045–1051, 2011.

MONGKHOLRATTANASIT, R. et al. Natural dye from eucalyptus leaves and application for wool fabric dyeing by using padding techniques. **Natural Dyes**, p. 57–79, 2011.

MONGKHOLRATTANASIT, R. et al. Dyeing studies with Eucalyptus, quercetin, rutin, and tannin: a research on effect of ferrous sulfate mordant. **Journal of Textiles**, v. 2013, p. 1–7, 2013.

MONTEIRO, J. M. et al. Taninos: uma abordagem da química à ecologia. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 892–896, out. 2005.

MORTON, W. E.; HEARLE, J. W. S. **Physical properties of textile fibres**. Cambridge: CRC Press, 2008.

MOSTASHARI, S. M.; MOSTASHARI, S. Z. Thermogravimetric analysis of a cotton fabric incorporated by 'Graham's salt' applied as a flame-retardant. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 95, n. 1, p. 187–192, 2009.

MUSSAK, R.; BECHTOLD, T. Natural colorants in textile dyeing. In: BECHTOLD, T.; MUSSAK, R. (Eds.). **Handbook of natural colorants**. Chichester: John Wiley and Sons, 2009.

NAGEL-HASSEMER, M. E. et al. Processo UV/H₂O₂ como pós-tratamento para remoção de cor e polimento final em efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 900–904, 2012.

NATURAL DYE. Disponível em: <www.naturaldye.nl>. Acesso em: 12 jun. 2018.

NIINIMÄKI, K.; HASSI, L. Emerging design strategies in sustainable production and consumption of textiles and clothing. **Journal of Cleaner Production**, v. 19, p. 1876–1883, 2011.

OLIVEIRA, D. P. et al. Chemical characterization of a dye processing plant effluent: identification of the mutagenic components. **Mutation Research**, v. 626, p. 135–142, 2007.

OLIVEIRA, D. V. et al. Teste de envelhecimento acelerado para avaliação do vigor de sementes de *Dalbergia miscolobium* Benth. **Heringeriana**, v. 7, n. 2, p. 153–160, 2013.

OLIVEIRA, I. S. et al. Triagem da atividade antibacteriana in vitro do látex e extratos de *Croton urucurana* Baillon. **Brazilian Journal of Pharmacognosy**, v. 18, n. 4, p. 587–593, 2008.

OLIVEIRA, O. W.; PETROVICK, P. R. Secagem por aspersão (spray drying) de extratos vegetais: bases e aplicações. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 20, n. 4, p. 641–650, 2010.

OO, C. W.; KASSIM, M. J.; PIZZI, A. Characterization and performance of *Rhizophora apiculata* mangrove polyflavonoid tannins in the adsorption of copper (II) and lead (II). **Industrial Crops and Products**, v. 30, n. 1, p. 152–161, jul. 2009.

PAPANEK, V. **Arquitetura e design. Ecologia e ética**. Lisboa: Edições 70, 1995.

PATEL, B. H. Natural dyes. In: CLARK, M. (Ed.). **Handbook of textile and industrial dyeing: principles, processes and types of dyes**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2011.

PEDROSA, I. **Da cor à cor inexistente**. Rio de Janeiro: Senac, 2009.

PELLI, P.; KANGAS, J.; PYKÄLÄINEN, J. Service-based bioeconomy—multilevel perspective to assess the evolving bioeconomy with a service lens. In: FILHO, W. L. et al. (Eds.). **Towards a sustainable bioeconomy: principles, challenges and perspectives**. Cham: Springer, 2018.

PERES, M. T. L. P. et al. Chemical composition and antimicrobial activity of *Croton urucurana* Baillon (Euphorbiaceae). **Journal of Ethnopharmacology**, v. 56, p. 223–226,

1997.

PÉREZ, V. V.; SAIZ, D. DE F.; VERDÚ, F. M. Colour vision: theories and principles. In: GULRAJANI, M. L. (Ed.). . **Colour measurement: principles, advances and industrial applications**. Oxford: Woodhead Publishing, 2010.

PEZZOLO, D. B. **Tecidos: história, tramas, tipos e usos**. São Paulo: Senac, 2007.

PIMENTEL, F. **Setor têxtil e de confecção: momento atual e agenda de trabalho**. Disponível em: <http://www.abit.org.br/conteudo/links/apresentacoes/2016/app-circuito-para_fernando.pdf>. Acesso em: 28 dez. 2016.

PISITSAK, P. et al. Natural dyeing of cotton with *Xylocarpus granatum* bark extract: dyeing, fastness, and ultraviolet protection properties. **Fibers and Polymers**, v. 17, n. 4, p. 560–568, 2016a.

PISITSAK, P. et al. Improving the dyeability of cotton with tannin-rich natural dye through pretreatment with whey protein isolate. **Industrial Crops and Products**, v. 79, p. 47–56, 2016b.

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

PUNRATTANASIN, N. et al. Silk fabric dyeing with natural dye from mangrove bark (*Rhizophora apiculata* Blume) extract. **Industrial Crops and Products**, v. 49, p. 122–129, 2013.

PUNTENER, A. G.; SCHLESINGER, U. Natural dyes. In: FREEMAN, H. S.; PETERS, A. T. (Eds.). **Colorants for non-textile application**. Amsterdam: Elsevier, 2000.

REFLORA. **Flora do Brasil 2020: *Stryphnodendron adstringens***. Disponível em: <www.floradobrasil.jbrj.gov.br/reflora/floradobrasil/FB19133>. Acesso em: 26 jun. 2018a.

REFLORA. **Flora do Brasil 2020: *Croton urucurana***. Disponível em: <www.floradobrasil.jbrj.gov.br/reflora/floradobrasil/FB17546>. Acesso em: 28 jun. 2018b.

RICCI, A. et al. Application of Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy in the characterization of tannins. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 50, p. 407–442, 2015.

RODRIGUES, J. A. R. **Uso de corantes de origem natural para o tingimento de artigos têxteis de moda**. 2013. 143 f. Dissertação (Mestrado em Têxtil e Moda) – Escola de Artes, Ciências e Humanidades, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

ROSSI, T. et al. Waste from eucalyptus wood steaming as a natural dye source for textile fibers. **Journal of Cleaner Production**, v. 143, p. 303–310, fev. 2017.

RUNGRUANGKITKRAI, N. et al. Eco-friendly dyeing and UV protection properties of wool fabric using natural dye from eucalyptus. **Research Journal of Textile and Apparel**, v. 17, n. 3, p. 29–37, 2013.

RÄISÄNEN, R. Dyes from Lichens and Mushrooms. In: BECHTOLD, T.; MUSSAK, R.

- (Eds.). **Handbook of natural colorants**. Chichester: John Wiley and Sons, 2009.
- SALEM, V. **Tingimento têxtil: fibras, conceitos e tecnologias**. São Paulo: Blucher, 2010.
- SANTOS, S. G. **Análise da hipótese da vicariância entre *Dalbergia nigra* Allem. ex Benth. e *Dalbergia miscolobium* Benth. (Fabaceae) com base em DNA cloroplastídico**. 42 f. Tese (Doutorado em Botânica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008.
- SÃO PAULO. Decreto nº 8.468, de 08 de setembro de 1976. Aprova o Regulamento da Lei nº 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente, 1976. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Institucional/documentos/Dec8468.pdf>>. Acesso em: 15 jun. 2017.
- SAXENA, S.; RAJA, A. S. M. Natural dyes: sources, chemistry, application and sustainability issues. In: MUTHU, S. S. (Ed.). **Roadmap to sustainable textiles and clothing: eco-friendly raw materials, technologies, and processing methods**. Singapore: Springer, 2014.
- SERVIÇO FLORESTAL BRASILEIRO. **Concessões Florestais**. Disponível em: <<http://www.florestal.gov.br/o-que-e-concessao-florestal>>. Acesso em: 4 mar. 2017.
- SHAHID, M.; SHAHID-UL-ISLAM; MOHAMMAD, F. Recent advancements in natural dye applications: a review. **Journal of Cleaner Production**, v. 53, p. 310–331, 2013.
- SHMULSKY, R.; JONES, P. D. **Forest products and wood science: an introduction**. Chichester: John Wiley and Sons, 2011.
- SILVA, S. D. M. DA et al. Sistemas agroflorestais diversificados no Cerrado: alternativa para usos múltiplos. **Cadernos de Agroecologia**, v. 7, n. 2, p. 1–6, 2012.
- SILVA JÚNIOR, J. O. C. et al. Caracterização físico-química do extrato fluido e seco por nebulização de *Symphytum officinale* L. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 16, p. 671–677, 2006.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. Hoboken: John Wiley and Sons, 2005.
- SINCERO, A. P.; SINCERO, G. A. **Physical-chemical treatment of water and wastewater**. Boca Raton: CRC Press, 2002.
- SINGH, H. B.; BHARATI, K. A. **Handbook of natural dyes and pigments**. New Delhi: Woodhead Publishing India, 2014.
- SINHA, K.; SAHA, P. DAS; DATTA, S. Extraction of natural dye from petals of Flame of forest (*Butea monosperma*) flower: process optimization using response surface methodology (RSM). **Dyes and Pigments**, v. 94, p. 212–216, 2012a.
- SINHA, K.; SAHA, P. DAS; DATTA, S. Response surface optimization and artificial neural network modeling of microwave assisted natural dye extraction from pomegranate rind. **Industrial Crops and Products**, v. 37, p. 408–414, 2012b.

SOCIETY OF DYERS AND COLOURISTS; AATCC. **Introduction to the Colour Index**. Disponível em: <<http://colour-index.com/introduction-to-the-colour-index>>. Acesso em: 17 dez. 2016.

SOUZA, N. C. et al. Evaluation of the antimicrobial activity of *Stryphnodendron barbatiman* against *Citrobacter freundii*. **Materials Sciences and Applications**, v. 4, p. 780–785, 2013.

SOUZA, T. M. et al. Bioprospecção de atividade antioxidante e antimicrobiana da casca de *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville (Leguminosae-Mimosoidae). **Revista de Ciencias Farmaceuticas Basica e Aplicada**, v. 28, n. 2, p. 221–226, 2007.

SPERLING, M. VON. **Wastewater characteristics, treatment and disposal**. London: IWA Publishing, 2007. v. 1.

SPLITSTOSER, J. C. et al. Early pre-Hispanic use of indigo blue in Peru. **Science Advances**, v. 2, n. 9, p. 1–4, 14 set. 2016.

SZCZEŚNIAK, L.; RACHOCKI, A.; TRITT-GOC, J. Glass transition temperature and thermal decomposition of cellulose powder. **Cellulose**, v. 15, p. 445–451, 2008.

THREADS OF PERU. Disponível em: <www.threadsofperu.com>. Acesso em: 11 jun. 2018.

TOLEDO, A. C. O. et al. Fitoterápicos: uma abordagem farmacotécnica. **Lecta**, v. 21, n. 1/2, p. 7–13, 2003.

UGAZ, O. L. S. DE. **Colorantes naturales**. Lima: Pontificia Universidad Católica del Perú, 1997.

UMRANI, R.; JAIN, C. K. **Agroforestry: systems and practices**. Jaipur: Oxford Book Company, 2010.

VILAR, D. DE A. et al. Traditional uses, chemical constituents, and biological activities of *Bixa orellana* L.: a review. **The Scientific World Journal**, v. 2014, p. 1–11, 2014.

WATANABE, S. (ED.). **Glossário de ecologia**. São Paulo: ACIESP, 1997.

WEIGL, M. et al. Application of natural dyes in the coloration of wood. In: BECHTOLD, T.; MUSSAK, R. (Eds.). **Handbook of natural colorants**. Chichester: John Wiley and Sons, 2009.

WESOŁOWSKI, M.; KONIECZYŃSKI, P. Thermoanalytical, chemical and principal component analysis of plant drugs. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 262, p. 29–37, 2003.

WILD COLOURS. Disponível em: <www.wildcolours.co.uk>. Acesso em: 12 jun. 2018.

WORLD AGROFORESTRY CENTRE. **Agroforestry and our role**. Disponível em: <<http://www.worldagroforestry.org/about/agroforestry-our-role>>. Acesso em: 14 jul. 2016.

XU, W. et al. Modification of wool fiber using steam explosion. **European Polymer Journal**, v. 42, p. 2168–2173, 2006.

YALLAPPA, S. et al. Microwave assisted rapid synthesis and biological evaluation of stable copper nanoparticles using *T. arjuna* bark extract. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 110, p. 108–115, 2013.

YAMANAKA, T.; IWASHITA, S.; TAKIGAMI, S. Preparation and application of soluble wool keratin. **Transactions of the Materials Research Society of Japan**, v. 350, n. 2, p. 347–350, 2010.

ZHU, P. et al. A study of pyrolysis and pyrolysis products of flame-retardant cotton fabrics by DSC, TGA, and PY-GC-MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 71, p. 645–655, 2004.