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

BRYNA TIEME HAKI OTAVIANO

Estudo das propriedades de tingimento, ação antibacteriana e fotoprotetora do extrato das cascas de romã (*Punica granatum* L.) aplicado em tecido de algodão

São Paulo

2021

BRYNA TIEME HARAKI OTAVIANO

Estudo das propriedades de tingimento, ação antibacteriana e fotoprotetora do extrato das cascas de romã (*Punica granatum* L.) aplicado em tecido de algodão

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 18 de março de 2021. 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:
Prof.^a Dr.^a Miriam Sannomiya

São Paulo

2021

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

Otaviano, Bryna Tieme Haraki

Estudo das propriedades de tingimento, ação antibacteriana e fotoprotetora do extrato das cascas de romã (*Punica granatum* L.) aplicado em tecido de algodão / Bryna Tieme Haraki Otaviano ; orientadora, Sirlene Maria da Costa ; coorientadora, Miriam Sannomiya. - 2021

166 f : il.

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

1. Indústria têxtil - Processos. 2. Corantes. 3. Romã - Aplicações; Uso. 4. Tecidos (Indústria têxtil). 5. Radiação ultravioleta - Proteção. 6. Tecnologia têxtil. I. Costa, Sirlene Maria da, orient. II. Sannomiya, Miriam, coorient. III. Título.

CDD 22.ed. –.677

Nome: OTAVIANO, Bryna Tieme Haraki

Título: Estudo das propriedades de tingimento, ação antibacteriana e fotoprotetora do extrato das cascas de romã (*Punica granatum* L.) aplicado em tecido de algodão

Dissertação apresentada à Escola de Artes, Ciências e Humanidades da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Aprovado em: 18 / 03 / 2021

Banca Examinadora

Prof.^a Dr.^a: Júlia Baruque Ramos

Instituição: EACH-USP

Julgamento: Aprovado

Assinatura: _____

Prof. Dr.: Wagner Vilegas

Instituição: UNESP-CLP

Julgamento: Aprovado

Assinatura: _____

Prof.^a Dr.^a: Camilla Borelli

Instituição: FEI

Julgamento: Aprovado

Assinatura: _____

AGRADECIMENTOS

À minha irmã, Bruna Haraki, e mãe, Cecília Haraki, que sempre me deram suporte para que eu conseguisse estudar.

Ao meu companheiro e amigo, Tiago Limone, por estar sempre presente, nos maus e bons momentos, sempre pronto para me ajudar, amar, apoiar, me fazer rir e me manter otimista diante das adversidades.

Às incríveis amigadas que conquistei e que levarei para vida toda, Marília Rodrigues, Danielle Santos e Luciana Tahira, que, com humor e compaixão, me ajudaram a passar por períodos difíceis e me proporcionaram grandes momentos de alegria nos laboratórios e fora deles.

À professora Dra. Sirlene Maria da Costa, que me acolheu em seu laboratório, que me ensinou muitas coisas, incentivou, orientou maravilhosamente e me moldou como profissional.

À minha coorientadora, professora Dra. Miriam Sannomiya, que contribuiu com o crescimento do trabalho, que me apresentou novos pontos de vista e me recebeu com tanto carinho e atenção em seu laboratório e em sua vida.

À professora Dra. Silgia Aparecida da Costa, que me recebeu tão bem em seu ambiente de trabalho e que esteve sempre presente, ajudando no decorrer da pesquisa.

À Dra. Annie Sánchez, pesquisadora do Laboratório de Pesquisa em Têxteis Técnicos (LPTT), da Escola de Artes, Ciências e Humanidades da Universidade de São Paulo (EACH-USP), que me ajudou inúmeras vezes no laboratório e na interpretação de alguns resultados.

À doutoranda Danielle Santos, pesquisadora do Laboratório de Ciências da Terra (EACH-USP), por toda paciência e auxílio no laboratório.

Aos técnicos, Rodrigo Lucena, do Laboratório de Ciências da Terra, Silvio Araújo, do Laboratório Didático de Química Têxtil, e Ervin Sriubas Junior, do LPTT, por toda atenção e suporte nos laboratórios.

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT) e à Fundação do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (FIPT), pela oportunidade de participar do programa Novos Talentos e pela concessão em desfrutar de toda a infraestrutura oferecida pelo instituto.

Aos pesquisadores e técnicos do Laboratório de Tecnologia Têxtil (LTT-IPT), Rayana Santiago de Queiroz, minha orientadora dentro do instituto, Fernando de Lima, chefe do laboratório, Patrícia Muniz dos Santos, Gabriele de Oliveira, Vitor, Alexandre, Lucas dos Santos, Ana Luiza Sergio, Beatriz Moreira, Gislene Macione, Josefa Cabral, Jurandir Rodrigues e Ana Conceição, por toda atenção, ajuda e paciência concedidas a mim durante o desenvolvimento desse trabalho.

Ao Fabiano dos Santos, do Laboratório de Corrosão e Proteção (LCP-IPT), pela atenção e pelos ensaios de MEV e EDS realizados.

Ao Laboratório de Análises Químicas (LAQ-IPT), pela realização das análises térmicas.

Aos pesquisadores, Dra. Patricia Leo e Antonio Montemor, do Laboratório de Biotecnologia Industrial (LBI-IPT), pela realização das análises biológicas.

À Luz Esmeralda Mendoza e à professora Dra. Monica Marcela Gómez Leon, da Faculdade de Ciências da Universidade Nacional de Engenharia, Lima, Peru, pela realização dos ensaios de FPU.

Ao professor Dr. Marcelo Pena, do Laboratório de Produtos Naturais, do Instituto de Biociência da Universidade de São Paulo (IB-USP), pela realização da análise CLAE-UV.

À Kátia, professora do SENAI “Francisco Matarazzo”, pelo alvejamento realizado.

Aos membros da qualificação, Dr. Wagner Vilegas (UNESP-São Vicente) e Dra. Júlia Baruque Ramos (EACH-USP), pelas sugestões em meu trabalho.

À Escola de Artes, Ciência e Humanidades da Universidade de São Paulo, pela oportunidade de realização do mestrado.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de financiamento 001.

RESUMO

OTAVIANO, Bryna Tieme Haraki. **Estudo das propriedades de tingimento, ação antibacteriana e fotoprotetora do extrato das cascas de romã (*Punica granatum* L.) aplicado em tecido de algodão**. 2021. 166f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Artes, Ciências e Humanidades, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021. Versão corrigida.

O processo de tingimento é um dos principais responsáveis pelos problemas ambientais causados pelas indústrias têxteis. Os corantes naturais, além de não tóxicos, podem acrescentar valor a um produto, devido às propriedades bioativas existentes nos extratos de certas matérias primas, como as cascas residuais da romã (*Punica granatum* L.). O objetivo deste trabalho foi estudar as propriedades de tingimento, de ação antibacteriana e fotoprotetora do extrato das cascas de romã aplicado em tecido plano de algodão. A extração foi realizada por decocção e o extrato foi liofilizado e caracterizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV), termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectroscopia de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR), espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis), por cromatografia em camada delgada comparativa (CCDC), por cromatografia líquida de alta eficiência com detector UV (CLAE-UV), pH e análise colorimétrica. Os tingimentos foram realizados à temperatura de 98°C por 60 min, com extratos nos pH sem ajuste (4,06), 3, 7 e 11 e com e sem adição dos mordentes $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e ZnO . Os tecidos tingidos foram mensurados por análises colorimétricas e avaliados quanto a solidez da cor à lavagem, à luz, à fricção e ao suor ácido e alcalino. As amostras que apresentaram melhores valores de solidez foram selecionadas e caracterizadas por MEV e FTIR e foram avaliadas quanto ao desempenho à lavagem com 0, 5, 10, 15 e 20 ciclos, fator de proteção UV (FPU) e ação antibacteriana frente às bactérias gram-positivas *Klebsiella pneumoniae* e *Staphylococcus aureus*, e à bactéria gram-negativa *Acinetobacter baumannii*. Os resultados obtidos no ensaio de CLAE-UV indicaram que o extrato possui ácido elágico em sua composição. Nos ensaios colorimétricos e de solidez da cor, obtiveram-se, majoritariamente, cores amareladas com notas de solidez 4, 4-5 e 5. O ensaio de FPU apontou que a maioria das amostras possuía categorização “Boa”. As amostras tingidas com acréscimo de ZnO e $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ mantiveram a funcionalidade após cinco ciclos de lavagem, com duração até o décimo. Nas condições testadas, os ensaios de atividade biológica não apresentaram nenhum halo de inibição.

Palavras-chave: Corante natural. *Punica granatum* L. Têxteis técnicos. Atividade antibacteriana. Fotoproteção.

ABSTRACT

OTAVIANO, Bryna Tieme Haraki. **Study of the dyeing, antibacterial and photoprotective action of the pomegranate (*Punica granatum L.*) peel extract applied on cotton fabric.** 2021. 166p. Dissertation (Masters in Sciences) – School of Arts, Sciences and Humanities, University of São Paulo, São Paulo, 2021. Corrected version.

The dyeing process is one of the main responsables for the environmental problems caused by the textile industry. Natural dyes, apart from not being toxic, may add value to a product, due to the bioactive properties contained in the extracts of certain feedstock, such as the residual pomegranate (*Punica granatum L.*) peel. The objective of this work was to study the dyeing, antibacterial and photoprotective properties of the pomegranate peel extract applied on plain cotton fabric. The extraction was made via decoction and the extract was freeze-dried and characterized by scanning electron microscope (SEM), thermogravimetric analysis (TG), differential scanning calorimeter (DSC), attenuated total reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), comparative thin layer chromatography (CTLC), high-performance liquid chromatography with UV detector (HPLC-UV), pH and colorimetric analysis. The dyeings were performed at the temperature of 98°C for 60min, with extracts at pH without any adjustment (4.06), 3, 7, 11, and with and without the addition of the mordants $KAl(SO_4)_2$, $FeSO_4$ and ZnO. The dyed fabrics were measured by colorimetric analyses and evaluated according to the color fastness to washing, to light, to friction and to acid and alkaline perspiration. The samples that showed the best color fastness values were selected and characterized via SEM and FTIR and were evaluated according to the performance to washing with 0, 5, 10, 15 and 20 cycles, UV protection factor (UPF) and antibacterial action over the gram-positive bacteria *Klebsiella pneumoniae* and *Staphylococcus aureus*, and the gram-negative bacterium *Acinetobacter baumannii*. The results obtained on the HPLC-UV indicated that the extract contains ellagic acid in its composition. On the colorimetric and color fastness tests, yellowish colors with 4, 4-5 and 5 color fastness grades were obtained. The UPF test pointed that the majority of the samples were in the “good” category. The samples dyed with the addition of ZnO and $FeSO_4$ maintained functionality after five washing cycles, during up to the tenth. On the tested conditions, the biological activity did not present any inhibition halo.

Keywords: Natural dye. *Punica granatum L.* Technical textiles. Antibacterial activity. Photoprotection.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema da estrutura da pele com anexos cutâneos e microbiota.	42
Figura 2 - Espectro da luz visível em nanômetros (nm).....	46
Figura 3 - Espaço CIEL*a*b* da cor.	47
Figura 4 - Alveijamento do algodão: (a) maquinário jigger; (b) tecido durante o banho de alveijamento.....	53
Figura 5 - Gráfico do processo de alveijamento do tecido.	54
Figura 6 - Processo de preparação das cápsulas com os corpos de prova: (a) fios de urdume e trama no suporte de cartolina e dupla face; (b) corpos de prova sobre relógio na solução de base Technovit 7100 e álcool etílico a 96% PA; (c) corpos de prova na solução de endurecedor I em pó e base Technovit 7100; (d) cápsulas prontas com a solução de endurecedor I em pó, base Technovit 7100 e endurecedor II líquido, após 24 horas.....	56
Figura 7 - Pavios preparados para o ensaio de comportamento da fibra ao calor e à chama: (a) pavios feitos com os fios da trama; (b) pavios feitos com os fios do urdume.	57
Figura 8 - Procedimento do ensaio de determinação do ponto de fusão: (a) equipamento para determinação do ponto de fusão; (b) fio sob lamínula redonda na placa de aquecimento; (c) fio após o término do processo.	58
Figura 9 - Torsiômetro.....	59
Figura 10 - Lente conta fios com parafuso micrométrico.	60
Figura 11 - Processo de preparação dos corpos de prova: (a) balancim Chinelatto; (b) cortador circular Marte, área de 10064,3 mm ²	62
Figura 12 - Espessômetro.	63
Figura 13 - Permeabilímetro Textest FX 3300 – III.....	64
Figura 14 - Moinho de facas.....	65
Figura 15 - Processo de liofilização: equipamento “Beta 1-8 LD plus”.	66
Figura 16 - Separador de grãos e peneiras.....	67
Figura 17 - Curva de tingimento.	72
Figura 18 - Avaliação visual da cor pela escala de cinza de alteração dos tecidos de lã azuis de referência e das amostras tingidas com extrato liofilizado de romã em diferentes condições, submetidas ao ensaio de solidez da cor a luz.....	79

Figura 19 - Espectro ATR-FTIR do tecido de algodão alvejado.....	86
Figura 20 - Cascas secas de romã: (a) previamente quebradas; (b) após moagem.	87
Figura 21 - Extrato liofilizado das CRSM.....	89
Figura 22 - Microscopia eletrônica de varredura do extrato aquoso liofilizado das cascas de romã.	90
Figura 23 - Análise EDS do extrato aquoso liofilizado das cascas de romã.	91
Figura 24 - Curva de TG do extrato aquoso liofilizado das cascas de romã.	92
Figura 25 - Curva de DSC do extrato aquoso liofilizado das cascas de romã.....	94
Figura 26 - Espectro ATR-FTIR do EAL-CRSM.	96
Figura 27 - Espectro de absorção no ultravioleta visível do extrato aquoso das cascas de romã (<i>Punica granatum</i> L.) após diluição de 0,08 mg/ml.....	98
Figura 28 - Resultados da CCDC do extrato bruto: (a) placa revelada com exposição à luz UV de frequência de 254nm; (b) placa revelada com exposição à luz UV de frequência de 365nm; (c) placa revelada com anisaldeído sulfúrico modificado e aplicação de calor. – 1) Galato de metila; 2) Quercetina; 3) Quercitrina; 4) Miricetina; 5) Rutina; 6) Catequina; 7) Epicatequina; 8) Ácido gálico; 9) Ácido ferúlico; 10) Ácido cafeico; 11) Ácido elágico; 12) Ácido betulínico; 13) EAL-CRSM.....	99
Figura 29 - CLAE-UV da amostra do EAL-CRSM	101
Figura 30 - Comparação dos espectros de UV da amostra do EAL-CRSM com os da literatura.....	103
Figura 31 - Esquema da hidrólise da punicalagina ao ácido elágico: (a) punicalagina, (b) punicalina, (c) ácido galágico e (d) ácido elágico.	104
Figura 32 - Espectro UV de compostos não identificados presentes na amostra de extrato aquoso liofilizado das cascas de romã: (a) Rt = 1,552 e (b) Rt = 8,986.....	104
Figura 33 - Extrato corante em diferentes concentrações: (a) 20%; (b) 40%; (c) 60%; (d) 80%; (e) 100%.	106
Figura 34 - Amostras tingidas em concentrações do corante de 20, 40, 60, 80 e 100%.	107
Figura 35 - Solução do extrato corante na concentração de 100% com variações de pH.	108
Figura 36 - Amostras tingidas na concentração do corante de 100% em pH sem ajuste, 3, 7 e 11.	109
Figura 37 - Soluções de banhos de tingimento preparados com os mordentes $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ e $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, na concentração de 100% e com	

variação de pH.	110
Figura 38 - Amostras tingidas na concentração do corante de 100% em pH sem ajuste, 3, 7 e 11, sem e com adição de mordentes ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ e $FeSO_4 \cdot 7H_2O$).	112
Figura 39 - Soluções de banhos de tingimento preparados com óxido de zinco (ZnO), na concentração de 100% e com variação de pH.	115
Figura 40 - Imagens das amostras tingidas na concentração do corante de 100%, com pH sem ajuste, 3, 7 e 11 e sem e com adição ZnO.	117
Figura 41 - Espectro ATR-FTIR das amostras E01, E02, E03, EZ02, EM04 e EM08 com 0, 5, 10, 15 e 20 ciclos de lavagens: (a) Tingimento com extrato com pH sem ajuste (4,06); (b) Tingimento com extrato com pH 3; (c) Tingimento com extrato com pH 7; (d) Tingimento com extrato com pH 3 e adição de ZnO; (e) Tingimento com extrato com pH 11 e adição de $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$; (f) Tingimento com extrato com pH 11 e adição de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	134
Figura 42 - Amostras de tecido de algodão tingidas e não tingidas com EAL-CRSM submetidas a ensaio bacteriano com <i>Acinetobacter baumannii</i>	142
Figura 43 - Amostras de tecido de algodão tingidas e não tingidas com EAL-CRSM submetidas a ensaio bacteriano com <i>Klebsiella pneumoniae</i>	143
Figura 44 - Amostras de tecido de algodão tingidas e não tingidas com EAL-CRSM, submetidas a ensaio bacteriano com <i>Staphylococcus aureus</i>	144
Figura 45 – EAL-CRSM em diferentes concentrações submetido a ensaio bacteriano com <i>Klebsiella pneumoniae</i> , <i>Staphylococcus aureus</i> e <i>Acinetobacter baumannii</i>	145
Figura 46 – Duas possíveis interações por pontes de hidrogênio entre o extrato corante e a fibra celulósica.	146
Figura 47 - Interação química entre o ácido elágico, a fibra celulósica e os mordentes.	148

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Características dos tingimentos com corantes naturais de acordo com sua nomenclatura.	30
Quadro 2 - Composição química dos compostos presentes na romã para cada parte da fruta.	39
Quadro 3 - Resultados da análise qualitativa do tecido plano.	82
Quadro 4 - Resultado do ensaio determinação da padronagem.	83
Quadro 5 - Avaliação das alterações apresentadas entre as amostras tingidas com corante em concentração de 100% sem (E) e com (EM) adição de mordentes.	114
Quadro 6 - Avaliação das alterações apresentadas entre as amostras tingidas com corante em concentração de 100% em diferentes pH, sem (E) e com (EZ) adição de ZnO.	119
Quadro 7 - Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia por energia dispersiva da amostra padrão pZnO e das amostras tingidas com extrato aquoso liofilizado de romã.	127
Quadro 8 - Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Energia Dispersiva da amostra de tecido de algodão cru, do padrão branco de algodão (CO) com 0, 5, 10, 15 e 20 ciclos de lavagem.	131

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Receita do alveijamento.	54
Tabela 2 - Padrões comerciais utilizados nas análises por CCDC para identificação e comparação com os compostos presentes no EAL-CRSM.	70
Tabela 3 - Cálculos das soluções padrões para as concentrações de 20, 40, 60, 80 e 100 % sobre a massa do tecido (1 g).....	73
Tabela 4 - Preparação dos banhos de tingimento do ensaio de concentração do corante sob a massa do tecido.....	73
Tabela 5 - Título individual, média aritmética, incerteza e desvio padrão dos fios de trama e urdume analisados.	83
Tabela 6 - Resultado do ensaio de densidade do tecido.	84
Tabela 7 - Resultados do ensaio de gramatura do tecido.	84
Tabela 8 - Resultados do ensaio de determinação da espessura do tecido.	84
Tabela 9 - Resultados do ensaio de determinação da permeabilidade ao ar do tecido.....	85
Tabela 10 - Resultado do ensaio de índice de brancura do tecido de algodão.	85
Tabela 11 - Granulometria das cascas moídas de romã.....	88
Tabela 12 - Principais eventos de perda de massa do extrato aquoso liofilizado das cascas de romã submetido à análise de TG.	93
Tabela 13 - Valores de temperatura e energias da curva DSC do extrato aquoso liofilizado das cascas de romã.	94
Tabela 14 - pH dos EAL-CRSM nas concentrações de 20, 40, 60, 80 e 100%.	105
Tabela 15 - Leitura colorimétrica do extrato aquoso liofilizado das cascas de romã na concentração de 100%.	105
Tabela 16 - Média da leitura colorimétrica no espaço CIEL*a*b* e K/S em 400nm das amostras tingidas na concentração do corante de 20, 40, 60, 80 e 100%.....	107
Tabela 17 - Média da leitura colorimétrica no espaço CIEL*a*b* e K/S em 400nm das amostras tingidas na concentração do corante de 100% com variação de pH, em tecido de algodão.	109
Tabela 18 - Resultados da análise colorimétrica das amostras tingidas com extrato na concentração de 100% com variação de pH e acréscimo de mordentes.	113
Tabela 19 - Resultados da análise colorimétrica das amostras tingidas com extrato na concentração de 100% com variação de pH e acréscimo de ZnO.....	118

Tabela 20 - Solidez da cor à lavagem dos tecidos de algodão tingidos com o extrato de romã em diferentes pH e mordentes.	120
Tabela 21 - Solidez da cor à fricção dos tecidos de algodão tingidos com o extrato de romã liofilizado em diferentes pH e mordentes.....	121
Tabela 22 - Solidez da cor ao suor alcalino dos tecidos de algodão tingidos com o extrato de romã liofilizado em diferentes pH e mordentes.....	123
Tabela 23 - Solidez da cor ao suor ácido dos tecidos de algodão tingidos com o extrato de romã liofilizado em diferentes pH e mordentes.....	124
Tabela 24 - Solidez da cor à luz dos tecidos de algodão tingidos com o extrato de romã liofilizado em diferentes pH e mordentes.....	125
Tabela 25 – Identificação das amostras tingidas selecionadas e padrões.....	126
Tabela 26 - Leitura colorimétrica das amostras tingidas selecionadas após ciclos de lavagem.....	133
Tabela 27 – Valores de FPU das amostras tingidas com extrato aquoso das cascas de romã.	138
Tabela 28 - Proteção UV das amostras após ciclos de lavagem.....	140

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AATCC	<i>American Association of Textile Chemists and Colorists</i>
ATCC	<i>American Type Culture Collection</i>
ABIT	Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATR-FTIR	Espectroscopia de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier
CCDC	Cromatografia em camada delgada comparativa
CEAGESP	Companhia de Entrepostos e Armazéns Gerais de São Paulo
CIE	Comissão Internacional de Iluminação
CLAE-UV	Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada ao detector UV
CIM	Concentração Inibitória Mínima
CSRM	Cascas secas de romã moídas
CTMM	Centro de Tecnologia em Metalurgia e Materiais
DNA	Ácido desoxirribonucleico
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
EACH	Escola de Artes, Ciências e Humanidades
EAL-CRSM	Extrato aquoso liofilizado de cascas secas de romã moídas
ECE	<i>European Colourfastness Establishment</i>
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
EUA	Estados Unidos da América
IBRAF	Instituto Brasileiro de Frutas
HPLC	<i>High performance liquid chromatography</i>
IB	Instituto de Biociências
INCA	Instituto Nacional de Câncer
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
LAQ	Laboratório de Análises Químicas
LTT	Laboratório de Tecnologia Têxtil
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NBR	Norma Brasileira

PA	Para análise
SEBRAE	Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas
SENAI	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial
TG	Termogravimetria
UFC	Unidade formadora de colônias
UPF	<i>Ultra Violet Protection Factor</i>
USP	Universidade de São Paulo
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta visível

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem
pH	Potencial hidrogeniônico
g	Grama
mg	Miligrama
mg/mL	Miligrama por mililitro
g/L	Grama por litro
g/m ²	Grama por metro quadrado
g/mL	Grama por mililitro
°C	Graus Celcius
±	Mais ou menos
mL	Mililitro
mL/min	Mililitro por minuto
Mol/L	Concentração molar
μm	Micrometro
mm	Milímetro
cm	Centímetros
cm ⁻¹	Por centímetro
T _{tex}	Título de um fio em tex
tex	Peso de 1000 metros de um fio
M	Massa
x_i	Número de fios por centímetro
nf	Número de fios contados
l	Dimensão de um fio
$\bar{x}$	Média aritmética
Σx^i	Soma de valores individuais
n	Número de ensaios
mm ²	Milímetro quadrado
M _{CP}	Massa por unidade de área do corpo de prova
A _{CP}	Área do corpo de prova
M ₁	Massa do corpo de prova
kPa	Quilopascal

cm ²	Centímetro quadrado
Pa	Pascal
N	Newton
W/m ²	Watt por metro quadrado
L/m ² /s	Litros por metro quadrado por segundo
Kg	Quilograma
o	Grau
nm	Nanômetro
v/v	Fração volumétrica
μL	Microlitro
μg/mL	Micrograma por mililitro
x	Vezes
T	Temperatura
Rpm	Rotações por minuto
min	Minuto
min ⁻¹	Por minuto
K/S	Força colorística
L*	Luminosidade
a*	Coordenada a*
b*	Coordenada b*
ΔE*	Diferença de cor
mol L ⁻¹	Mol por litro
fios/cm	Fios por centímetro
L	Litro
Rf	Fator de retenção
h	Hora
m ³ /t	Metros cúbicos por tonelada
R\$	Real
US\$	Dólar
Mesh	Abertura por polegada
UFC/mL	Unidade formadora de colônias por mililitro
<	Menor
>	Maior

ΔH	Variação de entalpia
$J\ g^{-1}$	Joule por grama
α	Alfa
β	Beta
R_t	Tempo de retenção
CA	Acetato
CO	Algodão
PA	Poliamida
PES	Poliéster
PAC	Acrílico
WO	Lã

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	24
2 OBJETIVOS	27
2.1 Objetivo Geral.....	27
2.2 Objetivo Específicos.....	27
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
3.1 Corantes naturais.....	28
<i>3.1.1 Tingimento têxtil com corantes naturais.....</i>	<i>30</i>
<i>3.1.2 Mordentes.....</i>	<i>32</i>
3.2 Processos de extração	33
<i>3.2.1 Extração aquosa.....</i>	<i>35</i>
<i>3.2.2 Extração com solventes orgânicos.....</i>	<i>35</i>
<i>3.2.3 Extração assistida por micro-ondas e ultrassom.....</i>	<i>36</i>
<i>3.2.4 Extração enzimática.....</i>	<i>36</i>
<i>3.2.5 Extração de fluido supercrítico.....</i>	<i>36</i>
3.3 Romã (<i>Punica granatum</i> L.).....	36
<i>3.3.1 Composição química da romã.....</i>	<i>38</i>
<i>3.3.2 Propriedades fitoterápicas das cascas de romã</i>	<i>41</i>
3.4 Pele humana	41
<i>3.4.1 Problemas de pele</i>	<i>43</i>
3.5 Cor e colorimetria	45
3.6 Algodão	48
3.7 Têxteis com ação antibacteriana	49
<i>3.7.1 Agentes antibacterianos</i>	<i>50</i>
<i>3.7.2 Impregnação e esgotamento.....</i>	<i>50</i>
3.8 Têxteis com função fotoprotetora.....	51

3.8.1 Agentes fotoprotetores.....	52
3.8.2 Técnicas de aplicação	52
4 MATERIAIS E MÉTODOS	53
4.1 Materiais	53
4.2 Preparo e caracterização do tecido para tingimento	53
4.2.1 Alvejamento do tecido	53
4.2.2 Condicionamento do tecido em atmosfera padrão	54
4.2.3 Ensaios de caracterização do tecido.....	55
4.2.4 Determinação do título de fios	58
4.2.5 Determinação da padronagem.....	59
4.2.6 Determinação da densidade do tecido	60
4.2.7 Determinação da gramatura do tecido	61
4.2.8 Determinação da espessura	63
4.2.9 Determinação da permeabilidade ao ar	63
4.2.10 Determinação do índice de brancura do tecido.....	64
4.2.11 Espectroscopia de reflexão total atenuada no infravermelho com e transformada de Fourier (FTIR-ATR)	65
4.3 Obtenção das cascas secas de romã.....	65
4.4 Obtenção do extrato das cascas de romã	65
4.5 Granulometria.....	67
4.6 Ensaios de caracterização e análise do extrato corante.....	67
4.6.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	68
4.6.2 Termogravimetria (TG) e Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	68
4.6.3 Espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis).....	69
4.6.4 Espectroscopia de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR)	69
4.6.5 Triagem cromatográfica	69

4.6.6 <i>Análise cromatográfica por cromatografia líquida de alta eficiência com detector ultravioleta (CLAE-UV)</i>	71
4.6.7 <i>Determinação do pH</i>	71
4.6.8 <i>Coordenadas colorimétricas</i>	71
4.7 Ensaio de tingimento têxtil	72
4.7.1 <i>Ensaio de concentração</i>	72
4.7.2 <i>Ensaio de pH</i>	74
4.7.3 <i>Ensaio com mordentes</i>	74
4.8 Análise colorimétrica	74
4.9 Análises da solidez da cor	75
4.9.1 <i>Solidez da cor ao suor ácido e alcalino</i>	75
4.9.2 <i>Solidez da cor à fricção</i>	76
4.9.3 <i>Solidez da cor à lavagem</i>	77
4.9.4 <i>Solidez da cor à luz UV</i>	77
4.9.5 <i>Avaliação visual dos resultados de solidez da cor</i>	78
4.10 Seleção das amostras	79
4.11 Ensaio de desempenho e análises dos tecidos tingidos	80
4.11.1 <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)</i>	80
4.11.2 <i>Desempenho a lavagem</i>	80
4.11.3 <i>Espectroscopia de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR)</i>	80
4.11.4 <i>Fator de proteção ultravioleta</i>	80
4.11.5 <i>Ensaio biológico</i>	81
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	81
5.1 Ensaio de caracterização do tecido	81
5.1.1 <i>Análise qualitativa</i>	82
5.1.2 <i>Determinação do título de fios</i>	83

5.1.3 Determinação da padronagem.....	83
5.1.4 Determinação da densidade do tecido	83
5.1.5 Determinação da gramatura do tecido	84
5.1.6 Determinação da espessura	84
5.1.7 Determinação da permeabilidade ao ar	85
5.1.8 Determinação do índice de brancura do tecido.....	85
5.1.9 Espectroscopia de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR)	86
5.2 Processo de extração do corante e rendimentos.....	87
5.2.1 Moagem e granulometria	87
5.2.2 Extração do corante	89
5.2.3 Liofilização.....	89
5.3 Ensaios de caracterização e análise do extrato corante.....	90
5.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)	90
5.3.2 Termogravimetria (TG) e Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	91
5.3.3 Espectroscopia de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR)	95
5.3.4 Espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis).....	97
5.3.5 Análise do perfil químico por CCDC do extrato bruto.....	98
5.3.6 Cromatografia líquida de alta eficiência com detector ultravioleta (CLAE-UV).....	100
5.3.7 Determinação do pH.....	105
5.3.8 Coordenadas colorimétricas	105
5.4 Análises colorimétricas e visuais dos tingimentos.....	105
5.4.1 Ensaio de concentração	106
5.4.2 Ensaio de pH.....	108

5.4.3 Ensaio de mordentagem simultânea com sulfato de alumínio e potássio ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) e sulfato ferroso ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$).....	110
5.4.4 Ensaio de mordentagem simultânea com óxido de zinco.....	115
5.5 Ensaio de solidez da cor	119
5.6 Seleção das amostras	125
5.7 Análise e caracterização dos tecidos tingidos	127
5.7.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)	127
5.7.2 Desempenho da cor a lavagem	132
5.7.3 Espectroscopia de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR)	134
5.7.4 Proteção UV.....	138
5.7.5 Atividade biológica	141
5.8 Interações químicas do extrato corante e os mordentes com a fibra de algodão	146
6 CONCLUSÃO.....	148
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	151
REFERÊNCIAS	152

1 INTRODUÇÃO

A indústria têxtil no Brasil possui cerca de 200 anos e, sendo composta por diversos setores, formando uma longa cadeia de produção, que abrange desde fibras, processos de fiações, tecelagens e malharias, beneficiamento, confecções, design de moda e distribuição, é considerada a mais completa do Ocidente (ABIT, 2019; FUJITA; JORENTE, 2015).

O setor de tingimento, que é um processo de beneficiamento secundário, é um dos principais responsáveis pelos problemas ambientais. Nesse setor, além do consumo abundante de água, uma média de 100 a 200 m³/t de água, mais de 8000 produtos químicos são empregados e cerca de 20% da poluição hídrica provém de tingimentos e acabamentos (BARTL, 2020). Os efluentes gerados contém inúmeras substâncias de caráter tóxico, mutagênico e carcinogênico que podem trazer riscos à saúde humana e à vida aquática, pois causam poluição visual, além de afetarem o processo de fotossíntese, devido aos corantes residuais que impedem a penetração da luz nos corpos hídricos (QUEIROZ et al., 2016).

Uma alternativa aos corantes sintéticos são os corantes naturais, que são produtos não tóxicos de mínimo impacto ambiental e são conhecidos pelos seus diversos usos, não apenas em têxteis, mas também nas indústrias alimentícias, químicas e de cosméticos. Atualmente, existe um grande interesse em aliar desenvolvimento tecnológico com o uso de produtos naturais para aplicações no tingimento e funcionalização de têxteis, conferindo-lhes propriedades como repelência a insetos, proteção UV e propriedades antimicrobianas, desodorizantes e hidratantes (ISLAM et al., 2013).

Diante da preocupação em diminuir os impactos ambientais, a busca por novas matérias primas que possam ser utilizadas para extração de corantes está sendo explorada. Dessa forma, cria-se possibilidades no processo de tingimento e colabora na redução de resíduos com grandes potenciais desperdiçados (SHAHID et al., 2013; ROSSI et al., 2017). Todavia, ainda há necessidade de estudos que colaborem para a potencialização do uso dos subprodutos gerados, como as cascas, caroços, sementes e polpas (NASCIMENTO; FRANCO, 2015).

O Brasil, devido ao seu grande potencial agrícola, é um dos países que mais produz resíduos agroindustriais (INFANTE et al., 2013). A produção de frutas se destaca dentro desse cenário. Segundo o Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas (SEBRAE) (2015), no ano de 2013 o Brasil produziu cerca de 43,6 milhões de toneladas de frutas e, dessa

produção, 23,8 milhões de toneladas foram consumidas pelas indústrias de processamento. No final da cadeia produtiva, os resíduos gerados chegam a aproximadamente um terço do total de alimentos produzidos (PINTADO; TEIXEIRA, 2015).

O grande desperdício do potencial residual vegetal pode ser evitado buscando a valoração dos subprodutos, já que estes possuem elevadas quantidades de substâncias antioxidantes naturais, compostos fenólicos, pigmentos, fibras, vitaminas e sais minerais. Como consequência, os subprodutos das frutas podem constituir matérias primas promissoras e baratas para a extração de produtos naturais bioativos e/ou que possam atuar como corantes de utilização diversificada, podendo ser aplicados em têxteis, conferindo propriedades funcionais e adicionais ao produto, permitindo, assim, agregar valor ao tecido (ISLAM et al., 2013).

Utilizar produtos naturais para fins terapêuticos é uma prática muito antiga e diversas matérias primas caracterizadas como corantes também podem ser classificadas como medicinais (CHENGAIHAH et al., 2010).

Um exemplo é o caso das cascas de romã (*Punica granatum* L.). Sua árvore frutífera (*Punica granatum*) pertence à família *Punicaceae*, possui origem asiática e espalhou-se pelo mediterrâneo. Atualmente é plantada em quase todo o mundo, inclusive no Brasil (DEGÁSPARI; DUTRA, 2011). De acordo com Moreira et al. (2015), o país possui condições de solo e clima favoráveis ao cultivo de romã de boa qualidade, principalmente na região Nordeste.

Apesar do alto valor nutricional dessa fruta, ela não é muito popular no Brasil e apenas nos últimos anos vem sendo utilizada na produção de sucos e como ingrediente alternativo na formulação de outros alimentos industrializados (ROMANO et al., 2015). Segundo Watanabe e Oliveira (2014), o volume da comercialização de romã no país está crescendo com o passar dos anos. Em 2012, foram comercializadas na Companhia de Entrepósitos e Armazéns Gerais de São Paulo (CEAGESP) 550 toneladas da fruta (WATANABE; OLIVEIRA, 2014).

A romã (*Punica granatum* L.) é uma fruta com excelentes propriedades nutraceuticas, que trazem benefícios à saúde humana. As partes da fruta que contém maiores quantidades de nutrientes biologicamente ativos são as sementes, folhas, flores, caules e principalmente as cascas (AKHTAR et al., 2015; KARIMI; SADEGHI; KOKINI, 2017).

Suas cascas possuem alto potencial farmacêutico, pois sua composição é rica em polifenóis, como os flavonóides (antocianinas e quercetina) e os taninos hidrolisáveis (punicalagina, punicalina, pedunculagina, ácido gálico e elágico) (KARIMI; SADEGHI;

KOKINI, 2017). A punicalagina está presente em maior quantidade, podendo atingir 65,8% dos polifenóis totais (SUN et al., 2017). De acordo com alguns estudos, ela é uma substância ativa contra bactérias (MACHADO et al., 2002) e fungos (SUN et al., 2017; FOSS et al., 2014). A presença dessas substâncias na romã tem despertado interesse e as pesquisas relacionadas ao seu uso cresce a cada dia nas áreas alimentícia e farmacêutica (MOREIRA et al., 2015).

De acordo com a literatura, existe uma classe de substâncias promissora para o tingimento natural têxtil, como é o caso dos taninos hidrolisáveis, os quais são encontrados nas cascas de romã (SHAHID et al., 2013; ISLAM et al., 2013). Esta classe de substâncias pode substituir o uso de mordentes metálicos, como o alumínio, ferro, dicromato de potássio, sulfato de zinco, entre outros (SHAHID et al., 2013; ISLAM et al., 2013), pois funcionam como uma ponte entre o corante e a fibra, resultando em uma melhor fixação da cor, oferecendo variedades da mesma, e proporcionando resultados de solidez satisfatórios (RATHER et al., 2016).

Sendo assim, diversas são as potencialidades envolvendo os extratos vegetais de romã, principalmente quando se pensa na atividade frente a bactérias patogênicas humanas e na ação fotoprotetora.

Segundo Rolim et al. (2010), cerca de 78,6% dos microrganismos que podem ser encontrados na pele humana fazem parte da flora natural de nossa pele. As bactérias mais comuns existentes na superfície da pele são em grande maioria gram-positivas, como a *Staphylococci* coagulase-negativos, *Staphylococcus aureus*, *S. epidermidis*, corineobactérias e propionibactérias; e há também a *Acinetobacter baumannii*, uma bactéria gram-negativa (MURRAY; ROSENTHAL; PFALLER, 2014). Os fungos *Candida* e *Malassezia* também são encontrados na pele humana, principalmente em lugares úmidos (ROLIM et al., 2010). Entretanto, diante de alguma ruptura da epiderme, essas bactérias oportunistas penetram no hospedeiro e tornam-se patogênicos, causando infecções diante de algum desequilíbrio do sistema imunológico (ROLIM et al., 2010), complicações frente a queimaduras na pele (GONELLA et al., 2016) e em internações hospitalares (MENEZES; PORTO; PIMENTA, 2016).

Outros problemas que podem atingir a pele humana são causados pela exposição prolongada ao sol. A radiação UV é classificada de acordo com o comprimento de onda em UVA, UVB e UVC. A maioria dos raios UVC são absorvidos pela camada de ozônio antes de chegarem à Terra, enquanto os raios UVA e UVB penetram a atmosfera e podem se acumular na pele (HU et al., 2017).

Com o aumento do aquecimento global, o uso de produtos que ofereçam fotoproteção é indispensável, pois a radiação ultravioleta pode causar na pele queimaduras solares, danos no DNA, envelhecimento precoce e câncer (NARAYANAN; SALADI; FOX, 2010; LUCARINI et al., 2017; SHAHID et al., 2013; RADICE et al., 2016). Segundo o Instituto Nacional do Câncer (INCA), o câncer de pele é o mais frequente no Brasil, correspondendo a 30% do total de tumores malignos documentados no país. O câncer do tipo não-melanoma, com cerca de 175.760 casos no ano de 2016, é o mais incidente e de baixa mortalidade, quando diagnosticado precocemente. E o menos frequente é do tipo melanoma, com cerca de 5.670 casos no mesmo ano, porém é o mais grave, pois as chances de ocorrer metástase são altas.

Deste modo, se faz necessário o desenvolvimento de estudos que englobem os resíduos vegetais com propriedades ativas e corantes, como é o caso das cascas de romã, a fim de transferir para o substrato têxtil, por meio do tingimento, suas propriedades antibacterianas e fotoprotetoras. Neste sentido, propõe-se o reaproveitamento de um material residual que possa, além da cor, incorporar propriedades terapêuticas ao tecido, assim, agregando valor.

A finalidade desse estudo foi desenvolver um têxtil que possa ser utilizado como material antibacteriano e fotoprotetor, seja para proteção da pele ou para a própria conservação do têxtil. O tecido pode ser utilizado em peças de vestuário, como camisetas, calças, meias, luvas e roupas íntimas, assim como em produtos descartáveis de higiene e saúde em hospitais.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudar as propriedades de tingimento, ação antibacteriana e fotoprotetora do extrato das cascas de romã (*Punica granatum* L.) aplicado em tecido de algodão.

2.2 Objetivo Específicos

- Extrair o extrato aquoso das cascas de romã;
- Caracterizar o extrato aquoso das cascas de romã por meio de análises físico-químicas;
- Caracterizar qualitativamente o tecido de algodão utilizado nos ensaios;
- Realizar os tingimentos têxteis sem que haja perda da natureza bioativa do extrato aquoso das cascas de romã;

- Avaliar a eficiência dos ensaios de tingimentos em diferentes condições por meio de ensaios de solidez da cor à lavagem, luz UV, fricção e suor alcalino e ácido;
- Verificar a ação fotoprotetora dos tecidos tingidos em diferentes condições e da durabilidade após ciclos de lavagens;
- Avaliar a atividade antibacteriana do extrato aquoso liofilizado das cascas de romã;
- Analisar a atividade antibacteriana dos tecidos tingidos em diferentes condições.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Corantes naturais

Os corantes naturais, de acordo com evidências arqueológicas, são utilizados desde a pré-história para tingir objetos e realizar pinturas artísticas. Há mais de 5 mil anos, já eram empregados no tingimento de tecidos por civilizações da China, Índia, Egito e Grécia, sendo o índigo o corante natural mais antigo (SINGH; BHARATI, 2015; KUMBASAR, 2011).

A obtenção dos corantes de origem natural dava-se por meio de material vegetal, animal, mineral e microbiano (KUMBASAR, 2011; VANKAR, 2017). A cartela de cores era composta pelos corantes mais valorizados, como o índigo para os azuis, a antraquinona para os vermelhos e o 6-6-dibromoíndigo para os roxos. Os tons de amarelos eram fáceis de obter, pois as fontes eram diversificadas e podiam ser adquiridas localmente. As demais cores, como os verdes e os laranjas, eram feitas a partir da mistura dos corantes anteriormente citados (MELO, 2009).

Até meados do século XIX, os corantes naturais foram amplamente comercializados, porém, a descoberta da malveína, um corante de cor púrpura, sintetizada no ano de 1856 pelo químico William Henry Perkin, possibilitou a criação de diversos corantes sintéticos e, gradualmente, os corantes naturais perderam seu valor (UGAZ, 1997). Muitos foram os motivos que causaram a troca dos corantes naturais pelos sintéticos. Além destes serem mais baratos, pois grandes quantidades podiam ser produzidas pelas indústrias, eles eram mais brilhantes, ofereciam uma solidez da cor superior, quando comparados aos dos corantes naturais (SINGH; BHARATI, 2015) e possibilitavam a criação de uma variedade mais ampla de cores e melhor reprodutibilidade (ROSSI et al., 2017).

Entretanto, devido a alguns fatores como as propriedades mutagênicas, carcinogênicas e toxicológicas dos corantes sintéticos, principalmente os azo e derivados da benzidiazina (SINGH; BHARATI, 2015), e também ao aumento da consciência ambiental pela sociedade e intervenção

governamental frente a questões ambientais, os corantes naturais ganharam visibilidade novamente (ROSSI et al., 2017). Segundo Samanta e Konar (2011), os corantes naturais são considerados renováveis e biodegradáveis, não alergênicos e, na maioria das vezes, não são perigosos para a saúde humana, podendo até trazer benefícios para os usuários.

Os corantes são compostos por moléculas denominadas cromóforos, que são responsáveis pela cor, e por grupos conhecidos como auxocromos, como o ácido carboxílico (COOH), ácido sulfônico ($\text{H-S(=O)}_2\text{-OH}$), grupo amino (NH_2), aminos substituídos (NHR ou NR_2) e grupo hidroxila (OH), que funcionam como auxiliares. Embora não sejam responsáveis pela cor, podem alterar a tonalidade do corante, melhorar sua solubilidade e afinidade (VANKAR, 2017; SALEM, 2010).

A percepção da cor acontece, pois, as moléculas do corante conseguem absorver a luz no espectro visível de 400-700nm, possuem grupos cromóforos e um sistema conjugado, ou seja, uma estrutura molecular composta por ligações duplas e simples alternadas, exibindo a ressonância dos elétrons, estabilizando a molécula (VANKAR, 2017).

O campo de aplicação que os corantes naturais abrange é diversificado. Segundo Shahid, Islam e Mohammad (2013), eles podem ser utilizados em colorações histológicas, como indicadores de pH, em indústrias farmacêuticas, cosméticas, alimentícias e têxteis. Na indústria têxtil, além da cor, os corantes naturais podem proporcionar ao tecido propriedades antimicrobianas, desodorizantes, de repelência a insetos e de proteção UV (SHAHID; ISLAM; MOHAMMAD, 2013; SILVA et al., 2020). Além disso, nas últimas décadas, tem havido incentivos para o uso dos corantes naturais em escala industrial, por meio de workshops nacionais e internacionais, em que se discute a necessidade do desenvolvimento de padronizações das técnicas extrativas, de aplicação em fibras naturais e sintéticas e, principalmente, de meios de avaliar a toxicidade do corante (SINGH; BHARATI, 2015).

Frente a demanda, o uso de corantes naturais pode apresentar certas limitações, já que, o consumo de corante pelas indústrias chega a cerca de 3 milhões de toneladas por ano. Levando esse fato em consideração, o manejo consciente de matérias primas para a produção de corantes naturais é uma questão importante, pois a biodiversidade ambiental não pode ser comprometida (SAXENA; RAJA, 2014).

Os corantes naturais podem ser classificados de várias maneiras. A classificação mais antiga os separava em ordem alfabética ou de acordo com os nomes botânicos. Atualmente, as classificações mais comuns são baseadas na tonalidade, na origem do material, no método de

aplicação (abordado no item 3.1.1) ou na constituição química, divididos em: antocianinas, betalaínas, carotenóides, diidropiranos, flavonoides, indigóides e quinonas (SAMANTA; KONAR, 2011).

3.1.1 Tingimento têxtil com corantes naturais

Tradicionalmente, os corantes naturais podem ser obtidos a partir de material mineral, animal, microbiano e vegetal (VANKAR, 2017), sendo as plantas e suas diversas partes as mais utilizadas, como as folhas, flores, raízes e cascas (PRUSTY et al., 2010). Segundo Saxena e Raja (2014), os corantes naturais podem ser aplicados no tingimento de quase todos os tipos de fibras naturais e que, pesquisas mais recentes, mostraram que é possível aplicá-los em algumas fibras sintéticas.

A cor é obtida por meio de grupos funcionais que absorvem energia na região do ultravioleta, denominados cromóforos, que, quando aplicados como corante têxtil, devem ser ligados às fibras para que a cor tenha uma boa solidez (MELO, 2009). As técnicas de aplicação dos corantes naturais vão variar conforme as características particulares de cada um (SAMANTA; KONAR, 2011), como mostra o Quadro 1.

A maioria dos corantes naturais são não-substanciais, ou seja, as ligações que eles fazem com as fibras não são de origem física (SALEM, 2010). Por esse motivo, precisam ser aplicados nos tecidos em conjunto com íons metálicos, conhecidos como mordentes, que, além de criarem uma ponte entre o corante e a fibra, podem atuar diretamente na cor final do substrato (VANKAR, 2017).

Quadro 1 - Características dos tingimentos com corantes naturais de acordo com sua nomenclatura.

Nomenclatura	Características		Exemplos
Corantes mordentes	Precisam de um mordente na aplicação, pois não possuem afinidade com a fibra.	Este tipo de corante precisa ter grupos doadores de elétrons capazes de formar um complexo com o sal metálico.	Garança, taiúva, frutas vermelhas, quermes e cochonilha

Continua.

Continuação. Quadro 2 - Características dos tingimentos com corantes naturais de acordo com sua nomenclatura.

Corantes a cuba	São insolúveis em água.	Para serem aplicados nas fibras, precisam ser reduzidos com hidrossulfito de sódio e depois solubilizados com álcali. Para a fixação da cor é necessário oxidar o corante, seguido de uma lavagem à quente.	Índigo
Corantes diretos	Possuem grande afinidade com as fibras celulósicas	Suas moléculas contêm grupos carregados positivamente e negativamente, por isso são facilmente absorvidos em solução aquosa. Formam ligações com os sítios iônicos e polares entre as moléculas da fibra. Adiciona-se cloreto de sódio ou sulfato de sódio no banho para equilibrar as cargas da celulose quando imersa em água e para aumentar a migração do corante para a fibra.	Curcumina e cascas de romã
Corantes ácidos	São aplicados em meio ácido.	Possui em sua estrutura molecular grupos sulfônicos ou carboxílicos, que formam uma ligação eletrovalente com os grupos amino das fibras animais, como a lã e seda. É necessário um pós-tratamento com ácido tânico para garantir melhor solidez da cor.	Açafrão

Continua.

Conclusão. Quadro 3 - Características dos tingimentos com corantes naturais de acordo com sua nomenclatura.

Corantes dispersos	Possuem massa molecular relativamente baixa e não há grupos solubilizantes. Portanto, possuem baixa solubilidade.	Podem ser aplicados em fibras sintéticas hidrofóbicas de pH neutro a levemente ácido e fibras animais. É indicado aplicar pós-mordentagem.	Henna e outros corantes flavonóis e antraquinonas
Corantes básicos ou catiônicos	São aplicados em pH neutro a ligeiramente ácido.	formam uma ligação eletrovalente com o grupo –COOH da lã e da seda. Possuem baixa solidez à luz.	Berberina

Fonte: Adaptada de Samanta e Konar (2011) e Vankar (2017).

Os corantes naturais, apesar de produzirem cores suaves, são versáteis, pois com a variação da técnica de tingimento e mordentagem, podem gerar uma ampla cartela de cores (SAMANTA; KONAR, 2011).

3.1.2 Mordentes

Existem dois tipos de corantes naturais, os substantivos, que não necessitam de mordentes, e os não-substantivos, que são maioria e requerem o uso de mordentes para criarem afinidade e se fixarem na fibra (SINGH; BHARATI, 2015). Além de atuarem como fixadores, os mordentes agem diretamente na cor, alterando propriedades como tonalidade, brilho e solidez (SAMANTA; KONAR, 2011).

Os mordentes são divididos entre sais metálicos, biomordentes e mordentes a base de óleo (SAXENA; RAJA, 2014). Os mordentes metálicos podem ser classificados como mordentes de brilho, sendo os mais comuns o de alumínio, cromo e estanho; e mordentes de opacidade, como os de cobre e ferro (SAMANTA; KONAR, 2011). Entretanto, a maioria deles, com exceção do sulfato ferroso (FeSO_4) e do sulfato de alumínio e potássio ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$), são considerados tóxicos para o ambiente e para a saúde humana (BECHTOLD; MAHMUD-ALI; MUSSAK, 2007).

Os biomordentes, assim como o próprio nome já diz, são mordentes naturais que possuem em sua estrutura molecular íon metálicos e taninos. Estes, podem ser uma alternativa eficaz e segura aos sais metálicos, uma vez que são biodegradáveis e seus efluentes podem ser

descarregados ao ambiente sem tratamento químico ou físico (RATHER et al., 2016). Dentre os biomordentes, pode-se citar os extratos das folhas de goiabeira e bananeira e das cascas de romã, assim como os compostos tanino, ácido tânico e ácido tartárico (RATHER et al., 2016). Podem ser aplicados como mordentes primários em fibras celulósicas, pois melhoram a afinidade da fibra com os mordentes metálicos (SAXENA; RAJA, 2014).

Os mordentes a base de óleo abrangem a maioria dos óleos vegetais e são geralmente empregados como mordentes auxiliares, ou seja, são utilizados em conjunto com outras classes de mordentes para proporcionar alterações no matiz e aumentar a solidez da cor do substrato (SAMANTA; KONAR, 2011).

Existem três maneiras diferentes de aplicar o mordente no substrato têxtil: a pré mordentagem, mordentagem simultânea e pós mordentagem (LOUM; LUKYAMBUZI; KODI; 2014). A pré mordentagem consiste em aplicar um banho de mordentes antes de inserir o tecido no banho contendo o corante. Este método é mais utilizado em fibras celulósicas e em lã. Por ser um processo econômico, pois, o mesmo banho pode ser utilizado várias vezes, ele pode ser útil para aplicações em grande escala (PRABHU; BHUTE, 2012; SAXENA; RAJA, 2014).

A pós-mordentagem é o tratamento do tecido com mordente após o tingimento. Este método é muito parecido com a pré-mordentagem, pois, ambos precisam de um banho a parte. Entretanto, se o banho for mantido estável e sem contaminação, a reutilização do mesmo é possível (MUSSAK; BECHTOLD, 2009).

A mordentagem simultânea é aquela em que o mordente e o corante são aplicados juntos em um mesmo banho (LOUM; LUKYAMBUZI; KODI; 2014). Aqui, o mordente pode ser aplicado logo no início do processo de tingimento, no caso das fibras celulósicas, ou apenas no final, no caso de fibras de lã. Este método pode proporcionar ao substrato tonalidades mais escuras ou diminuir o rendimento da cor devido à perda de corante e mordente durante a formação do complexo entre eles, causando manchamentos durante o tingimento (SAXENA; RAJA, 2014). Embora esse procedimento se mostre vantajoso, pois ao se utilizar apenas um banho, o consumo de água é minimizado, ele também apresenta desvantagem, já que reutilizar o mesmo banho se torna impossível (MUSSAK; BECHTOLD, 2009).

3.2 Processos de extração

A escolha da matéria prima para a produção de corantes naturais deve levar em consideração sua disponibilidade, pois ela deve ser adquirida em grandes quantidades durante

o ano inteiro e a preços razoáveis (BECHTOLD; MAHMUD-ALI; MUSSAK, 2007). Os materiais utilizados como fonte de corantes naturais possuem em sua composição diversos constituintes além do corante, como carboidratos, proteínas, clorofila e taninos. Por esse motivo, a extração é uma etapa essencial, pois a natureza e as características de solubilidade da fonte precisam ser estudadas antes de decidir qual método de extração e solvente utilizar (SAXENA; RAJA, 2014).

Segundo Falkenberg, Santos e Simões (2000), a extração pode ser influenciada por alguns parâmetros, como pH do líquido extrator, agitação, temperatura e tempo de processo.

Levando-se em conta que os processos de extração dependem, em grande parte, de fenômenos de difusão e que a renovação do solvente em contato com as substâncias a dissolver desempenha um papel de grande influência na velocidade da dissolução, pode-se concluir que a agitação pode abreviar consideravelmente a duração de um processo extrativo.

(FALKENBERG; SANTOS; SIMÕES, 2000, p. 167).

Os autores ainda mencionam que, em relação a temperatura, a sua elevação aumenta a solubilidade das substâncias, reduzindo o tempo de extração. Porém, muitas delas se tornam instáveis em altas temperaturas. Por fim, o tempo empregado na extração pode variar conforme a rigidez do tecido do material vegetal e do grau da sua divisão; da natureza das substâncias a serem extraídas; e da escolha do solvente (FALKENBERG; SANTOS; SIMÕES, 2000).

Um bom solvente possui baixa toxicidade; facilidade de evaporação; promoção de rápida absorção fisiológica do extrato; incapacidade de causar a complexação ou dissociação do extrato; e não pode interferir nos bioensaios seguintes (ALANGIR, 2018). Além disso, a escolha do solvente é influenciada pelos compostos a serem extraídos e pela utilidade final do extrato. Entre os principais solventes empregados estão a água, o metanol, o etanol, o éter e a acetona (ALANGIR, 2018).

Após a extração, quando necessário, o líquido extrator e os sólidos precisam ser separados. Essa etapa pode ser realizada de diferentes formas, como por decantação e centrifugação contínua; filtração; ou precipitação (SINGH; BHARATI, 2015; KUMBASAR, 2011).

3.2.1 Extração aquosa

Este método é o mais antigo e o mais simples, quando comparado com os outros métodos extrativos (PRABHU; BHUTE, 2012). A água é amplamente utilizada como líquido extrator quando se deseja obter substâncias hidrofílicas, como aminoácidos, açúcares, saponinas, heterosídeos, mucilagens, alcaloides na forma de sal e flavonoides (SONAGLIO; ORTEGA; PETROVICK; BASSANI, 2000).

A extração aquosa pode ser realizada sob diversas condições, como tempo de extração, temperatura do banho, pH e concentração, de acordo com tipo de corante desejado (SAMANTA; KONAR, 2011; PRABHU; BHUTE, 2012). Geralmente, extrações aquosas são realizadas com o emprego de calor. Entre as técnicas em sistema aberto, pode-se citar como exemplo a extração por infusão, indicada para estruturas vegetais moles. Ela consiste em deixar o material vegetal em contato com a água fervente em um recipiente tampado (FALKENBERG; SANTOS; SIMÕES, 2000). Outro tipo de extração é a decocção. Diferente da infusão, esta técnica consiste em manter o material vegetal em contato com a água em ebulição por certo tempo. Geralmente ela utilizada em materiais vegetais duros e de natureza lenhosa (FALKENBERG; SANTOS; SIMÕES, 2000).

O corante natural obtido por meio da extração aquosa, se for utilizado imediatamente após a extração, não precisa passar por nenhum outro processo. Entretanto, em unidades produtoras de corante, em que ele será armazenado a longo prazo e, eventualmente, transportado, o ideal é ele ser isento de solvente com possível conversão em pó (SAXENA; RAJA, 2014). As técnicas geralmente utilizadas são: *spray drying* (secagem por pulverização), secagem sob vácuo e liofilização.

3.2.2 Extração com solventes orgânicos

Os solventes orgânicos mais utilizados são o ácido acético, o acetato de etila, o éter etílico, os hidrocarbonetos alifáticos, como o éter de petróleo e o n-hexano, os álcoois, como o etanol e o metanol, as cetonas, como a acetona e a metiletilcetona, e os organoclorados, como exemplo, o clorofórmio e o diclorometano (SONAGLIO et al., 2000).

Uma das técnicas empregadas é a extração por Soxhlet, que é uma tecnologia pensada para reduzir a produção de resíduos (BHARATI; SINGH, 2015; KUMBASAR, 2011).

3.2.3 Extração assistida por micro-ondas e ultrassom

Essa técnica é um método altamente veloz e geralmente é utilizado para extração de compostos previamente selecionados. Ela utiliza um aplicador de micro-ondas como fonte de energia durante a extração com o solvente. Em termos econômicos essa técnica é muito indicada, pois oferece bons rendimentos utilizando um volume baixo de solvente e consumindo pouca energia (BHARATI; SINGH, 2015; KUMBASAR, 2011).

3.2.4 Extração enzimática

A extração enzimática utiliza enzimas como a pectinase, celulase, hemicelulase e suas misturas como método extrativo de produtos vegetais pigmentados. A enzima quebra as paredes celulares da planta e extrai as moléculas de seu interior (BHARATI; SINGH, 2015; KUMBASAR, 2011).

3.2.5 Extração de fluido supercrítico

A extração com fluido supercrítico é uma alternativa ao processo convencional de extração com solventes. Essa técnica utiliza dióxido de carbono (CO₂) para extração e isolamento de compostos de produtos naturais (SAMANTA; KONAR, 2011). Essa técnica não é perigosa e gera um mínimo de desperdício. Além disso, é possível trabalhar em temperaturas moderadas sem degradar as substâncias a serem extraídas e o extrato resultante é 100% natural, ou seja, não existem resíduos de solventes (BHARATI; SINGH, 2015; KUMBASAR, 2011).

3.3 Romã (*Punica granatum* L.)

A romãzeira (*Punica granatum*), pertencente à família *Punicaceae*, é originária do Himalaia, no norte da Índia, mas foi difundida e naturalizada em todo Oriente Médio, no sudeste seco da Ásia, no Mediterrâneo Europeu e nos EUA, mais especificamente na Califórnia e Arizona (PEREIRA et al., 2011; TELES; COSTA, 2014; VILADOMIU et al., 2013), sendo bem desenvolvida em climas semiáridos, temperados e subtropicais (LI et al., 2015).

Ela é caracterizada como um arbusto ramoso de altura máxima de 3 metros. Possui folhas simples de 4 a 8 cm de comprimento, cartáceas e dispostas em grupos de 2 ou 3. Suas

flores são solitárias e constituídas de corola vermelho alaranjada e um cálice esverdeado. Os frutos são do tipo globóides e podem chegar a medir até 12cm (FOSS et al., 2014). O fruto, denominado romã (*Punica granatum* L.), é composta por três partes: as sementes, que representam cerca de 3% do peso total da fruta; o suco, representando 30%; e as cascas, caracterizadas pela presença de redes internas formadas por finas membranas, onde ficam suspensos vários arilos contendo sumo (VILADOMIU; HONTECILLAS; LU; RIERA, 2013). Todas essas partes do fruto possuem compostos bioativos, como as antocianinas nos arilos, os taninos hidrolisáveis nas cascas e o ácido púnico nas sementes (MASCI et al., 2016).

Atualmente, no mundo todo, são cultivados cerca de 310.000 hectares da árvore, sendo os países como China, Argentina, Chile, Marrocos, Israel, Egito, EUA, Irã, Índia e Turquia os maiores produtores (GONZÁLES et al., 2020). A produção da romã concentra-se no hemisfério norte, correspondendo à mais de 95%, entretanto, ela tem crescido no hemisfério sul, principalmente no Chile, Peru, Austrália e Argentina (GONZÁLES et al., 2020). Devido à flexibilidade, adaptabilidade e diversidade genética, o cultivo da romã tem crescido em todo o Brasil desde 2010, como nos Estados de São Paulo, Bahia e Pernambuco (GONZÁLES et al., 2020), sendo as romãs do tipo “comum” e importada (*wonderful*) são as mais comercializadas, estando à disposição do consumidor de dezembro a abril (FRAGA, 2013).

A comercialização nacional da romã é realizada, em sua maioria, por pequenos produtores que vendem a fruta em feiras livres (GONZÁLES et al., 2020). Segundo o Instituto Brasileiro de Frutas (Ibraf), no ano de 2011 a produção da romã comum foi de cerca de 2.030.000 kg, com uma média de preço de R\$ 8,00 o quilo. Já a romã importada, o quilo era ofertado por R\$ 20,00 (FRAGA, 2013).

Seu cultivo, consumo e uso medicinal é datado de cerca de 3.000 anos a.C e, historicamente, seu fruto é visto como símbolo de fertilidade, prosperidade, boa sorte e abundância (WU; TIAN, 2017; DIAMANTI, 2017). Além disso, existem referências de seu poder curativo nos textos históricos romanos de Hipócrates, Plínio e Dioscorides (DIAMANTI, 2017). Na medicina popular, desde os tempos antigos, a romã e seu extrato são utilizados no tratamento de várias doenças, como infecções parasitárias e microbianas, diarreia, hemorragias, úlceras, aftas, complicações respiratórias e distúrbios digestivos (VILADOMIU; 2013; WU; TIAN, 2017).

Nos dias atuais é uma fruta utilizada como ingrediente alimentício funcional e como suplemento em dietas. Além de poder ser consumida *in natura*, a partir dela podem ser

produzidos sucos, cápsulas e comprimidos contendo extratos de diferentes partes da fruta, especiarias produzidas a partir das sementes secas, geleias, vinhos e chás (GONZÁLES et al., 2020; WU; TIAN, 2017). As cascas da romã, subprodutos dessas indústrias, constituem aproximadamente 40% de toda a fruta e é onde se encontra a maior concentração de compostos fenólicos (LI et al., 2015). No Brasil, o bagaço gerado do processamento é destinado à adubação e, muitas vezes, as indústrias, por falta de tecnologia e logística apropriadas, pagam para que o subproduto seja retirado (GONZÁLES et al., 2020).

Atualmente, as aplicações da romã exploram sua atividade antioxidante (KARIMI; SADEGHI; KOKINI, 2017; FOSS et al., 2014), anticarcinogênica, anti-inflamatória (BEHLING et al., 2004), antialérgica (D'ANDREA, 2015), antibacteriana (TRINDADE; FONSECA; JUIZ, 2009; LEE et al., 2009) antiviral, antisséptica (LIU et al., 2017; HOUSTON et al., 2017), antifúngica, cicatrizante (AKROUM, 2016) e fotoprotetora (RADICE et al., 2016; HU et al., 2017).

3.3.1 Composição química da romã

A composição química presente em matérias-primas vegetais pode diferir significativamente em espécies diferentes, porém, também pode diferir em plantas pertencentes à mesma espécie, pois as condições macro e micro ambientais em que a planta cresce podem influenciar em sua composição (WESOLOWSKI; KONIECZYNSKI, 2003).

Na literatura é mencionada a presença de uma série de compostos orgânicos na romã, mas, a presença de alguns deles, assim como a quantidade, vai variar conforme a parte analisada da fruta e o solvente utilizado para extração (WU; TIAN, 2017; VILADOMIU et al., 2013). As substâncias majoritariamente encontradas e estudadas são dos ácidos elágico, láurico e púnico, dos elagitaninos, punicalaginas A e B, flavonóides, flavonóis estrogênicos, flavonas, antocianidinas e as antocianinas (VILADOMIU et al., 2013), cujas estruturas químicas em conjunto com suas respectivas partes da romã são apresentadas no Quadro 2.

Além disso, são encontrados no suco e nas sementes de romã alguns minerais, como ferro, cobre, sódio, magnésio, potássio, cálcio, fósforo, zinco e manganês (VILADOMIU et al., 2013).

Quadro 4 - Composição química dos compostos presentes na romã para cada parte da fruta.

Classe	Substância	Estrutura química	Parte da romã
Ácidos graxos	Ácido púnico (9Z,11E,13Z-octadeca-9,11,13-ácido trienóico)		Semente
	Ácido láurico (ácido dodecanóico)
Antocianinas	Delfinidina (Delfinidina 3-glicosídeo)		Sementes, cascas e suco
	Cianidina 3-glicosídeo
Taninos derivados do ácido elágico	Ácido elágico glicosídeo		Sementes, cascas e suco
	Ácido elágico (2,3,7,8-tetrahidroxi-cromeno [5,4,3-cde] cromeno-5,10-diona)

Continua.

Conclusão. Quadro 2 - Composição química dos compostos presentes na romã para cada parte da fruta.

Fenóis	Ácido gálico (3,4,5-ácido trihidroxibenzoico)		Sementes e suco
	Ácido cafeico Ácido (3-(3,4-dihidroxifenil 2-propenóico)
	Catequina ((2R,3S)-2- (3,4-dihidroxifenil)- 3,4-dihidro-2H- cromeno- 3,5,7-triol)		Cascas e suco
Ácidos orgânicos	Ácido cítrico (2-hidroxiopropano- 1,2,3- ácido tricarboxílico)		Suco
	Ácido málico (ácido hidroxibutanodioico)
	Ácido tartárico (2,3-ácido isocítrico dihidroxibutanodioico)
Antioxidantes	Ácido arcórbico ou vitamina C ((5R)-[(1S)-1,2-dihidroxietil]-3,4-dihidroxifuran-2(5H)-ona)		Suco
	Vitamina E (α-tocoferol)

Fonte: Adaptada de Viladomiu et al. (2013).

O estudo realizado por Júnior et al. (2016) demonstrou que a constituição química do suco da polpa da romã é formada basicamente por antocianinas (cianidina 3,5–diglicosídeo), flavanóides (quercetina), ácidos fenólicos (ácido cafeico) e taninos. Além disso, os mesmos

autores analisaram o chá preparado das cascas da fruta e ele apresentou flavonoides, ácido elágico e punicalagina em sua composição.

3.3.2 Propriedades fitoterápicas das cascas de romã

Além da relevância nutracêutica da romã, suas cascas e os extratos derivados delas também possuem propriedades exploráveis, podendo atuar como antioxidantes, antibacterianos, corantes e aromatizantes. Por esses motivos, os extratos das cascas de romã e seus compostos fracionados estão sendo muito utilizados nas indústrias alimentícias e farmacêuticas (AKHTAR et al., 2015).

Alguns estudos realizados com o extrato aquoso das cascas de romã frente a *S. aureus*, mostrou Concentração Inibitória Mínima (CIM) de 6,25%. Além disso, o extrato aquoso puro em uma concentração de 50%, exibiu uma média de halos de inibição de 15,3mm (TELES; COSTA, 2014). Outro estudo realizado com suco da polpa da romã e chá das cascas da fruta, em uma concentração de 50%, em tratamentos *in vivo* de úlceras bucais e aftas, demonstrou que o ambos os derivados da romã apresentaram bons resultados no tratamento e na cicatrização dessas enfermidades (JÚNIOR et al, 2016).

A pesquisa realizada por Foss et al. (2014) mostrou que o extrato hidroalcólico das cascas de romã apresentou atividade contra os dermatófitos *Trichophyton mentagrophytes* e *T. rubrum*, com um CIM de 125 µg/mL; e contra os fungos *Microsporum canis* e *M. gypseum*, com um CIM de 250 µg/mL. Além disso, os ensaios de citotoxicidade apresentaram seletividade para as células fúngicas. Desse extrato, o composto punicalagina foi isolado e ele apresentou atividade contra os estágios conidial e hipofisário dos fungos. O mesmo extrato hidroalcólico apresentou um CIM de 62,5 µg/mL frente às bactérias *Staphylococcus aureus* e *Bacillus subtilis* (FOSS et al., 2014).

3.4 Pele humana

A pele humana, considerada o maior órgão do nosso corpo, tem como sua principal função manter o equilíbrio entre o meio exterior e interior, atuando como a primeira barreira de defesa contra danos vindos do meio ambiente e contra invasão e crescimento de bactérias patogênicas (CHILLER; SELKIN; MURAKAWA, 2001). Além disso, ela é responsável por

sintetizar a vitamina D quando exposta ao sol, pela percepção sensorial e pela regulação de calor (FIGUEIREDO; MEJIA, 2016).

Ela é formada por três camadas principais: a epiderme, camada superficial de células epiteliais; derme, formada por um tecido conjuntivo irregular e denso; e a hipoderme, a última camada (FIGUEIREDO; MEJIA, 2016). A epiderme, além de atuar como uma barreira física contra a penetração de microrganismos, ela retém umidade e nutrientes dentro do corpo (KONG; SEGRE, 2012). A Figura 1 mostra um esquema da estrutura da pele.

Figura 1 - Esquema da estrutura da pele com anexos cutâneos e microbiota.

Fonte: Traduzido de Kong e Segre (2012).

Existe uma grande variedade de microrganismos que fazem parte da flora natural da pele humana, sendo que 60 % da sua população bacteriana é formada pelos grupos taxonômicos *Staphylococcus spp.*, e os gêneros *Corynebacterium* e *Propionibacterium* (YAMAZAKI; NAKAMURA; NÚÑEZ, 2017). Entretanto, o tipo e a densidade das bactérias são determinados pela localização anatômica, quantidade e produção de sebo e suor, umidade local, idade e estado hormonal do hospedeiro (CARLSON, 2017). Porém, mesmo diante de alterações imunológicas, a colonização de bactérias persiste, pois, elas possuem capacidade de aderência às células epiteliais da pele e conseguem crescer em locais relativamente secos e ácidos (CHILLER; SELKIN; MURAKAWA, 2001).

A microbiota residente na pele humana é geralmente classificada de duas formas. Existem os micróbios comensais, que são rotineiramente encontrados na pele e que conseguem se restabelecer diante de mudanças ambientais e imunológicas. Esse grupo não é prejudicial ao hospedeiro, pelo contrário, pode beneficiá-lo, pois libera substâncias antibióticas específicas que inibem a aderência de outros microrganismos (CHILLER; SELKIN; MURAKAWA, 2001). O outro grupo é formado por micróbios transientes. Eles podem se tornar patogênicos frente a rupturas na pele, falta de higiene e imunidade baixa, colonizando e causando doenças e complicações (KONG; SEGRE, 2012).

As bactérias gram-positivas *Streptococcus pyogenes*, *Staphylococcus aureus* e *S. epidermidis* representam os mais importantes patógenos humanos que causam infecções da pele. Entretanto, de 10 a 20% dos casos, elas residem na pele sadia apenas como bactérias comensais (YAMAZAKI; NAKAMURA; NÚÑEZ, 2017). Além disso, alguns patógenos bacterianos gram-negativos, como a *Acinetobacter baumannii*, podem causar infecções graves (PAREDES, 2016; MURRAY; ROSENTHAL; PFALLER, 2014). O quadro clínico das infecções pode variar de acordo com o agente infeccioso, da toxina produzida por ele e da resposta do organismo do hospedeiro (PAREDES, 2016).

Diante de alergias e resistência de microrganismos frente a drogas sintéticas, o uso de plantas medicinais é uma alternativa estudada pela comunidade científica em diversos países. Além disso, cerca de 33% do uso de remédios tradicionais é utilizado em tratamentos de feridas cutâneas e distúrbios dermatológicos (SALHI et al., 2019).

3.4.1 Problemas de pele

3.4.1.1 Dermatite

Dermatite atópica é uma condição que afeta de 15 a 30% das crianças e 10% dos adultos. Ela é caracterizada por uma inflamação da pele e está associada à rinite alérgica e à asma, condições incidentes em países industrializados. Sua etiologia envolve tanto fatores ambientais quanto genéticos (ARCHER, 2017).

As complicações da dermatite atópica estão ligadas à sua patogênese, ou seja, a interação entre o ambiente, o sistema imunológico e os defeitos de barreira da pele iniciam a inflamação. Esse ciclo desequilibra a imunidade e a microbiota natural da pele, abrindo espaço para infecções bacterianas (SUN; ONG, 2017).

A bactéria *Staphylococcus aureus* coloniza a pele de portadores de dermatite atópica em aproximadamente 90% dos casos, sendo que o aumento da colônia está associado ao surto da doença (YAMAZAKI; NAKAMURA; NÚÑEZ, 2017). Essa bactéria aproveita as características da pele humana com dermatite atópica, como a má formação da camada lipídica, perda de água, elevação transepidermal e aumento do pH, e explora essas condições para se proliferar. Durante a proliferação, a *S. aureus* secreta uma toxina chamada enterotoxina, uma proteína termoresistente e hidrossolúvel, causando inflamação com pruridos, lesões eczematosas e exsudação (RUNDLE et al., 2017).

Um outro tipo de dermatite é denominado dermatite de contato. Existe a dermatite de contato ocasionada por alergias, sendo uma reação imunitária do próprio corpo; e a causada por irritações cutâneas, resultado de reações de hipersensibilidade a substâncias irritantes, como sabão, detergente ou até mesmo água (FENNER; SILVERBERG, 2018).

3.4.1.2 Sensibilidade UV

Os problemas clínicos associados à luz solar estão localizados na parte UV do espectro, sendo os raios UV-B (290-320nm) e UV-A (320-400nm) os mais problemáticos. Para os humanos, que perderam a cobertura protetora de pelos com o passar dos anos, a pigmentação da epiderme, caracterizada pela presença de grânulos de melanina presentes nos melanócitos, é a primeira linha de defesa contra eles (CARLSON, 2017). Entretanto, a tolerância à radiação solar varia de cada indivíduo, já que a capacidade genética de sintetizar e processar a melanina na epiderme em resposta à luz UV está relacionada com a pigmentação da pele (CARLSON, 2017).

A intensidade da radiação UV do sol está relacionada com a estação e a latitude da Terra, sendo que a incidência de luz UV na superfície terrestre é maior nos trópicos. Os raios UV-B são os principais causadores de queimaduras solares e os raios UV-A são os responsáveis pela maior parte das doenças fotossensíveis. Além disso, eles conseguem penetrar vidros (KLAUS, 2016).

A exposição prolongada da pele aos raios solares pode ocasionar queimaduras solares; agravamento de doenças fotossensíveis, como a urticária solar, o lúpus eritematoso discoide e sistêmico, a erupção polimorfa à luz, a porfiria e a dermatomiosite; o desencadeamento da *herpes simplex*; e a longo prazo, pode promover o envelhecimento precoce e o câncer de pele (KLAUS, 2016).

3.4.1.3 Úlcera por pressão

A úlcera por pressão é um problema clínico comum e atinge principalmente os idosos hospitalizados ou aqueles que necessitam de cuidados especiais em domicílio (BRAGA, 2017). Segundo Wada, Neto e Ferreira (2010), a úlcera por pressão ocorre quando a pressão intersticial excede a pressão intracapilar, situação mais comum em áreas de proeminências ósseas, onde o paciente mantém contato com a cadeira ou cama. Essas situações acabam impedindo o transporte de nutrientes ao tecido. Quando este quadro perdura muito tempo, ocorre a liberação de fatores inflamatórios, que levam à edemas e posteriormente à morte celular, até o tecido necrosar.

Pacientes em unidades de terapia intensiva também são fortemente atingidos por esse problema, pois permanecem imóveis por longos períodos. Além da lesão por pressão trazer grandes gastos econômicos para os sistemas de saúde e causar nos pacientes morbidade, ela também pode levá-los a óbito, devido a complicações infecciosas, como a bacteremia e sepse (BRAGA et al., 2013).

A microbiota que atinge pacientes que desenvolveram úlcera por pressão é variada e geralmente a ferida pode ser colonizada por bacilos gram-negativos e pelo *Staphylococcus aureus*, ambos resistentes à meticilina e antibiótico betalactâmico pertencente ao grupo das penicilinas. Quando a úlcera está infectada apresenta sintomas como dor, mau cheiro, febre, cura retardada, edema e eritema (BRAGA et al., 2017).

3.5 Cor e colorimetria

Segundo Pedrosa (2010), a cor é uma percepção subjetiva que, para ser vista por um observador, exige uma fonte de luz e um objeto colorido. Os objetos podem emitir sua própria luz ou podem ser iluminados por alguma fonte externa, desta forma, eles refletem total ou parcialmente os raios luminosos (PEDROSA, 2010). As cores são classificadas entre primárias, secundárias e terciárias. Dentro das primárias existem as cores aditivas, que são aquelas obtidas pela luz que é emitida, como o vermelho, verde e azul, e as cores subtrativas, caracterizadas pela subtração de luz, como o ciano, magenta e amarelo (AMBROSE; HARRIS, 2009). Os coloristas utilizam a classificação da composição subtrativa das cores (SALEM, 2010).

O surgimento das cores se dá pela decomposição da luz branca que está relacionada à diferença de velocidade de propagação dos raios luminosos (PEDROSA, 2010). A luz pode ser definida como a radiação eletromagnética na faixa de 400 a 700nm, que é a faixa visível aos olhos humanos. Os extremos da luz visível são os raios ultravioletas (<400nm) e os infravermelho (>700nm) (SALEM, 2010). A Figura 2 ilustra o espectro da luz visível.

Figura 2 - Espectro da luz visível em nanômetros (nm).

Fonte: Malacara (2011).

O vermelho caracteriza-se pela faixa do espectro de 610-700 nm, o laranja, de 595-610 nm, o amarelo, de 570-595 nm, o verde, de 485-570 nm, o azul, de 430-485 nm e o violeta, de 400-430 nm (SALEM, 2010).

Segundo Salem (2010), a percepção da cor pode variar de acordo com o observador e a fonte luminosa. Por esse motivo, a colorimetria foi criada com o objetivo de quantificar a impressão sensorial da cor. As principais fontes luminosas utilizadas são a D65, que seria um iluminante padrão simulando a luz do dia, a A, iluminante correspondente a lâmpadas incandescentes, e a TL 84, iluminante que corresponde à luz fluorescente Philips (SALEM, 2010).

Existem muitos espaços tridimensionais em que a cor é especificada numericamente. As indústrias de plástico, têxtil e tintas utilizam o sistema CIEL*a*b*, que foi criado no ano de 1976 pela Comissão Internacional de Iluminação (CIE) e se baseia em três elementos: luminosidade, tonalidade ou matiz e saturação ou cromaticidade. A coordenada L* representa a luminosidade e é definida por uma escala de cinza, em que o valor de zero representa o preto e o 100, o branco (MALACARA, 2011). O eixo a* positivo representa a quantidade de vermelho e o negativo, a quantidade de verde. O eixo b* positivo representa a quantidade de amarelo e o negativo, a quantidade de azul (MALACARA, 2011). Nessas duas coordenadas, quando o valor for próximo do zero, sugere-se que as cores são mais neutras, e quando o valor for alto, considera-se que as cores são mais saturadas (WILSON et al., 2008). Para determinar

a cor emprega-se também os valores do ângulo h^* , que seria a tonalidade da cor, e os valores do raio C^* , que indica a pureza ou saturação da cor (SALEM, 2010), como mostra a Figura 3.

Figura 3 - Espaço CIEL*a*b* da cor.

Fonte: Barros, Muniz e Matos (2014).

A diferença entre uma cor de controle e uma cor mensurada no sistema CIEL*a*b*, pode ser calculada por meio da distância Euclidiana (ΔE^*), conforme a Equação 1 (MALACARA, 2011).

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

Em que:

ΔE^* = diferença de cor;

$\Delta L^* = L^*_{\text{mensurado}} - L^*_{\text{controle}}$;

$\Delta a^* = a^*_{\text{mensurado}} - a^*_{\text{controle}}$;

$\Delta b^* = b^*_{\text{mensurado}} - b^*_{\text{controle}}$.

O valor de K/S é a eficiência do tingimento baseada na profundidade da cor. Ele pode ser calculado por meio da Equação 2, denominada equação de Kubelka-Munk (MONGKHOLRATTANASIT et al., 2011).

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

Em que:

R = reflectância;

K = coeficiente de absorção; e

S = coeficiente de dispersão.

3.6 Algodão

As fibras são os principais componentes da produção têxtil e podem ser naturais de origem vegetal, como o algodão, o linho, o rami, o sisal e a juta, e naturais de origem animal, como a lã e a seda. Além disso, podem ser manufaturas, denominadas filamentos, tendo duas origens: a orgânica, originada de polímeros naturais ou sintéticos, e a inorgânica, como as fibras de carbono, vidro e cerâmica (MALUF; KOLBE, 2003; BARTL, 2020). Essas matérias primas podem ser fiadas ou não, e transformadas em tecidos planos, que são formados pelo cruzamento em ângulo reto de fios de trama e urdume; em tecidos de malha, produzidos por laçadas feitas por agulhas; e em nãotecidos, produzidos diretamente por meio do acúmulo de fibras (BARTL, 2020).

O algodão é uma fibra natural proveniente das sementes das plantas do gênero *Gossypium* e é constituído majoritariamente de celulose, cerca de 90% (HSIEH, 2018), mas também apresenta impurezas, como pectinas, lignina, ceras, proteínas, cinzas e outros compostos orgânicos (MALUF; KOLBE, 2003; SALEM, 2010). Entretanto, a composição pode variar de acordo com a maturidade da fibra, ambiente de cultivo e variedade (HSIEH, 2018). A celulose é um polissacarídeo de cadeia longa, por ser formada por inúmeros monômeros de glicose, e sua estrutura é formada por regiões cristalinas e amorfas, sendo estas últimas importantes para o tingimento, já que o corante penetra na fibra por essas regiões (SALEM, 2010).

O crescimento de algodão acontece em climas tropicais e subtropicais (CHAPMAN, 2019). Sua participação econômica mundial fica acima de 50%, em relação as demais fibras (GORDON; HSIEH, 2018), com uma produção de aproximadamente 27 milhões de toneladas por ano, sendo o Brasil o quinto maior produtor, ficando atrás da China, Índia, EUA e Paquistão (GARCIA et al., 2019; CHAPMAN, 2019). Em relação à plantação, 2,5% das terras agrícolas mundial destinadas ao algodão consomem, sozinhas, 25% de inseticidas e 80% de água e

emitem 45% de gases (GARCIA et al., 2019). As qualidades das fibras de algodão, como finura, comprimento, força e cor, afetam diretamente seu valor de mercado e a qualidade dos produtos delas derivados (GORDON, 2018).

Após a produção do tecido, existem uma série de etapas as quais o têxtil é submetido, e todas elas fazem parte do beneficiamento, que abrange processos mecânicos ou químicos que possuem a função de melhorar as propriedades como estética, o desempenho e a funcionalidade do substrato, atendendo as exigências do produto final (CONWAY, 2016). Os tecidos de algodão se caracterizam pela alta capacidade de absorção de umidade, maciez e rugosidade. Entretanto, diante dessas características, incluindo o constante contato com a pele humana, o algodão torna-se vulnerável à proliferação bacteriana, principalmente em ambientes quentes e úmidos, podendo transmitir doenças, estimular respostas alérgicas e, até mesmo, a deterioração do têxtil (ISLAM et al., 2019; PAUL, 2015). Por esses motivos, a aplicação de tratamentos que prolonguem sua vida útil é de grande importância, como, por exemplo, a utilização de produtos que tingem e funcionalizam o têxtil simultaneamente (ISLAM et al., 2019).

3.7 Têxteis com função antibacteriana

Os microrganismos podem crescer nos tecidos durante o uso e armazenamento, afetando negativamente o material têxtil e o consumidor, sendo os fungos e as bactérias os mais problemáticos (NAYAK; PADHYE, 2015). Por esses motivos, acabamentos antibacterianos podem ser aplicados em têxteis para inibir o crescimento ou matar bactérias. Além disso, podem aumentar a vida útil de um tecido, prolongando sua cor, eliminando odores desagradáveis e evitando sua deterioração precoce (PAUL, 2015; CONWAY, 2016).

Os acabamentos antimicrobianos podem ser aplicados em tecidos para vestuário, tecidos industriais, como toldos, tendas e lonas, têxteis para móveis, como estofados, cortinas e tapetes. Além disso, são essenciais em ambientes hospitalares, em lares de idosos, hotéis, áreas públicas e escolas, por serem locais aptos a causarem infecções por patógenos (NAYAK; PADHYE, 2015).

Segundo Nayak e Padhye (2015), um acabamento antimicrobiano deve obedecer a certos requisitos, como: ser eficaz a vários microrganismos; não causar reações alérgicas ou irritações ao usuário; não matar a flora natural da pele; estar de acordo com as regulamentações governamentais e ambientais; deve atender aos padrões em testes de citotoxicidade, irritação e sensibilização antes da comercialização; ser resistente aos processos de lavagem, limpeza a seco

e prensagem; não deve afetar negativamente aspectos de resistência e conforto do tecido; e deve ser econômico e ecológico.

3.7.1 Agentes antibacterianos

Os íons e óxidos metálicos, como o ouro (Au) (VELMURIGAN et al., 2016), o óxido de cobre (CuO II) (REZAIE; MONTAZER; RAD, 2017), a prata (Ag), o dióxido de titânio (TiO₂) e o óxido de zinco (ZnO); os compostos fenólicos, compostos de nitrogênio e halogênio, além do triclosan (HEYSE; VILDER; VANNESTE, 2016; NAYAK; PADHYE, 2015; LIMA et al., 2020), da quitosana e da gentamicina (MONTEIRO et al., 2015; SILVA et al., 2018), são os principais compostos antimicrobianos utilizados. Entretanto, os corantes antimicrobianos, segundo Alihousseini e Sun (2011), “[...] tem atraído mais atenção nos últimos anos devido aos constantes desenvolvimentos em têxteis funcionais, bem como às preocupações com surtos de várias doenças”.

Diversos autores demonstraram atividade antimicrobiana de tecidos tingidos com extratos naturais, frequentemente tecidos de lã, algodão e/ou seda, frente à microrganismos diversos, como o extrato das folhas da planta *Melia composita* contra *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus epidermidis*, *Bacillus cereus*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumonia*, *Shigella flexneri* e *Proteus vulgaris* (PAL et al., 2016); extrato de folhas de *Eucalyptus* frente à *S. aureus* e *C. albicans*; extrato das cascas de grão de bico, de *Rheum emodi*, *Gardenia* amarela e curcumina e do fruto da *Lycium ruthenicum* Murray, frente à *E. coli* e *S. aureus* (ZHOU et al., 2015; JOSE; PANDIT; PANDEY, 2019; DONG et al., 2019).

Os acabamentos antibacterianos são baseados em dois tipos de agentes. Os quimicamente ligados ao substrato inibem o ataque de microrganismos que entram em contato com a superfície do tecido e sua função é mais duradoura, porém pode ser reduzida por abrasão (CONWAY, 2016). Os não-quimicamente ligados migram do tecido para o microrganismo e possui função menos duradoura, pois sua eficiência pode ser diminuída por motivos de lixiviação em processos em que se utiliza água (CONWAY, 2016).

3.7.2 Impregnação e esgotamento

Diversos métodos foram desenvolvidos para incorporar propriedades bacteriostáticas e bactericidas em têxteis, podendo variar o espectro e a variedade de microrganismos que podem

ser atingidos, como as técnicas de eletrofiação (MONTEIRO et al., 2015), tingimento por exaustão, esgotamento (ZHOU et al., 2015; PAL et al., 2016; JOSE; PANDIT; PANDEY, 2019; DONG et al., 2019), micro e nano encapsulamento, nanocoloração (VELMURIGAN et al., 2016; REZAIE; MONTAZER; RAD, 2017), *spray*, *pad-dry-cure*, revestimento sol-gel, tratamentos com resinas ou agentes de reticulação e deposição *layer-by-layer* (PAUL, 2015; HEYSE; VILDER; VANNESTE, 2016). Nas fibras sintéticas, os agentes antimicrobianos também podem ser incluídos antes da extrusão. Essa técnica oferece maior durabilidade, pois o acabamento é fisicamente incorporado na estrutura da fibra e liberado lentamente (NAYAK; PADHYE, 2015).

3.8 Têxteis com função fotoprotetora

A exposição humana a longo prazo à radiação solar pode causar efeitos prejudiciais para a saúde da pele, dos olhos e do sistema imunológico, sendo que, cada efeito biológico está ligado aos diferentes comprimentos de onda: UVA (320-400 nm), que pode causar catarata, queimaduras solares, dano indireto ao DNA e supressão do sistema biológico; UVB (290-320), potencial causador de queimaduras na pele e nos olhos, câncer de pele, envelhecimento precoce e supressão do sistema imunológico; e UVC (190-290), que pode causar queimaduras de pele e olhos (KIM, 2015). Por todos esses problemas, a Organização Mundial da Saúde (OMS) recomenda o uso de protetores solares e de roupas que cubram grandes extensões da pele para realizar atividades ao ar livre (KIM, 2015).

Os têxteis são naturalmente uma barreira contra a radiação solar, devido a características estéticas e físicas (PAUL, 2015). Entretanto, sozinhos eles não são totalmente efetivos, sendo necessário a aplicação de bloqueadores UV (PAUL, 2015). O grau de proteção exigido vai depender da pele da pessoa, da localização geográfica, da intensidade e da distribuição dos raios, da hora do dia e da estação do ano (PAUL, 2015). Além disso, o Fator de Proteção UV (FPU) do vestuário pode ser influenciado pela construção, coloração do tecido, acabamento de proteção UV utilizado e pelo tipo de fibra. O algodão e a seda, por exemplo, apresentam baixa proteção contra a radiação UV devido à estrutura e composição química da fibra (KIM, 2015). Em relação à aplicação, podem ser utilizados na fabricação de vestuário, acessórios, calçados, roupas de cama, estofados, tapetes, ataduras, produtos de higiene, cintos e outros componentes automotivos (HU, 2016).

3.8.1 Agentes fotoprotetores

Existem diversos agentes fotoprotetores que podem ser incorporados em têxteis em forma de partículas ou películas, podendo ser de natureza inorgânica, como o óxido de cobre (CuO II) (REZAIE; MONTAZER; RAD, 2017), o dióxido de titânio (TiO₂), o óxido de zinco (ZnO) (ROMÁN et al., 2019), o óxido de cério (CeO₂) e o óxido de alumínio (Al₂O₃) (CONWAY, 2016; KIM, 2015), ou orgânica, como os compostos fenólicos presentes em extratos naturais (HU et al., 2017). Diversos autores exploram o potencial fotoprotetor dos corantes naturais, como a pesquisa realizada por Zhou et al., (2015), em que são utilizados os extratos de *Gardenia* amarela e curcumina para conferir proteção UV ao tecido de seda. Há também relatos da utilização de extratos de cascas de amendoim (PANDEY et al., 2018) e grão de bico (JOSE; PANDIT; PANDEY, 2019), das cascas da árvore *Acacia nilotica* (ADEEL et al., 2014) e *Croton urucurana* Baill. (SILVA et al., 2020) e das folhas de *Eucalyptus* e *Cinnamomum camphora* (SILVA et al., 2018; GONG et al., 2019), todos eles aplicados em tecidos de algodão, seda e/ou lã. Além disso, nos últimos anos, a nanotecnologia vem ganhando importância no desenvolvimento de têxteis fotoprotetores, por sua eficiência e pela possibilidade de ser combinada com outros tipos de acabamentos, podendo tornar o tecido multifuncional (PAUL, 2015).

A aplicação de compostos que podem absorver a luz ultravioleta em têxteis é de grande importância, tanto para diminuição da exposição da pele humana à radiação solar (GAMBICHLER, 2011), quanto para aumentar a vida útil de produtos utilizados em ambientes externos, evitando, assim, a deterioração da fibra (CONWAY, 2016).

3.8.2 Técnicas de aplicação

Os acabamentos de proteção UV podem ser incorporados em revestimentos a serem aplicados posteriormente em têxteis ou podem ser dispersos ou impregnados diretamente nas fibras e nos fios antes do processo de extrusão (KIM, 2015). Os agentes fotoprotetores orgânicos, como alguns corantes naturais, são comumente aplicados por meio de técnicas tradicionais de tingimento em tecidos de seda, algodão e lã (KIM, 2015; ZHOU et al., 2015; PANDEY et al., 2018; ADEEL et al., 2014; SILVA et al., 2020; JOSE; PANDIT; PANDEY, 2019; GONG et al., 2019; SILVA et al., 2018).

Com o avanço da nanotecnologia, outras técnicas estão sendo explorados para aplicação de nanopartículas inorgânicas em têxteis, como o método sol-gel, a automontagem *layer-by-layer* e a nanocoloração (KIM, 2015; REZAIE; MONTAZER; RAD, 2017).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Foi utilizado um tecido algodão, caracterizado de acordo com o item 4.2. As cascas secas de romã foram adquiridas por meio da empresa “Mercado Granel” e todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

4.2 Preparo e caracterização do tecido para tingimento

4.2.1 Alvejamento do tecido

O tecido cru 100% algodão foi tratado por meio do processo de beneficiamento primário denominado alvejamento. A operação foi realizada no maquinário jigger da marca Mathis, como mostra a Figura 4, e o banho foi preparado na relação de 1:10. A massa total de tecido alvejado foi de 600 g, portanto, 6 L de banho foram necessários. A Tabela 1 mostra os reagentes e as quantidades utilizadas, e a Figura 5 mostra o gráfico do processo. O alvejamento do tecido foi realizado no SENAI “Francisco Matarazzo”.

Figura 4 – Alvejamento do algodão: (a) maquinário jigger; (b) tecido durante o banho de alvejamento.

(a)

(b)

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

Tabela 1 - Receita do alvejamento.

Sequência de adição	Produtos	Concentração (g/L)	Quantidades utilizadas (g)
A	Detergente	2	12
A	Umectante	2	12
A	Metassilicato de sódio	5	30
A	Hidróxido de sódio (441 g/L)	10	60
A	Peróxido de hidrogênio 35%	16,65	99,9
B	Ácido acético concentrado	1,05	6,3

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

Figura 5 - Gráfico do processo de alvejamento do tecido.

Fonte: Adaptado de SENAI (2015).

4.2.2 Condicionamento do tecido em atmosfera padrão

O tecido analisado foi condicionado na atmosfera padrão com temperatura de $20 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $65\% \pm 4\%$, por um período de 24 horas, conforme a norma “ABNT NBR ISO 139: 2008 – Têxteis – Ambientes padrão para condicionamento e ensaio”.

4.2.3 Ensaios de caracterização do tecido

O substrato têxtil utilizado para a preparação das amostras foi um tecido plano de composição 100% algodão. Após o alveijamento, foi caracterizado quanto a composição (ABNT NBR 13538: 2014), ao título (ABNT NBR 13216: 1994), a padronagem (ABNT NBR 12996: 1993), densidade (ISO 7211-2: 1984), gramatura (ABNT NBR 10591: 2008), espessura (ISO 5084: 1996), permeabilidade ao ar (ISO 9 237: 1995) e índice de brancura (ABNT NBR ISO 105 J02: 2011).

4.2.3.1 Análise qualitativa

A análise qualitativa foi utilizada para confirmar a fibra que compunha o tecido, ou seja, algodão. Para a identificação, as fibras foram analisadas quanto à secção transversal por meio da microscopia óptica, ao seu comportamento ao calor e à chama, à solubilidade e reação e ao ponto de fusão. O ensaio foi realizado tendo como referência a norma “ABNT NBR 13538: 2014 – Material Têxtil – Análise Qualitativa”.

4.2.3.1.1 Microscopia óptica

Foram preparados seis corpos de prova, três fios do urdume e três fios da trama. Posteriormente, seis suportes de cartolina com fita dupla face, devidamente identificadas, foram preparadas para receber os fios levemente tensionados. Em seguida, em um vidro de relógio, foi preparado uma primeira solução contendo 0,5 mL de base Technovit 7100 e 0,5 mL de álcool etílico a 96% P.A. Os suportes com os corpos de prova foram imergidos por 90 minutos, para completo intumescimento. Em um béquer de 10mL, uma segunda solução foi preparada com 0,0375 g de endurecedor I em pó e 3,8 mL de base Technovit 7100. Os suportes foram retirados da primeira solução e em seguida foram imergidos na segunda solução, em que permaneceram por mais 90 minutos. Passado o tempo, os suportes foram retirados da segunda solução e nesta, foram adicionados 0,25 mL do endurecedor II líquido, constituindo uma terceira solução. Os suportes contendo os fios foram centralizados dentro das cápsulas de gelatina e a terceira solução preparada foi inserida no interior delas. O material permaneceu em repouso para cura em temperatura ambiente por um período de 24 horas. A Figura 6 mostra o processo de preparação das cápsulas.

Figura 6 - Processo de preparação das cápsulas com os corpos de prova: (a) fios de urdume e trama no suporte de cartolina e dupla face; (b) corpos de prova sobre relógio na solução de base Technovit 7100 e álcool etílico a 96% PA; (c) corpos de prova na solução de endurecedor I em pó e base Technovit 7100; (d) cápsulas prontas com a solução de endurecedor I em pó, base Technovit 7100 e endurecedor II líquido, após 24 horas.

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

Para obtenção das secções transversais, as cápsulas foram cortadas em um micrótomo deslizante da marca MICROM, modelo HM 400R, com faca de aço perfil “C” de funcionamento manual. A espessura dos cortes foi regulada para 20, 30 e 40 μm . Os cortes foram dispostos entre lâminas extrafinas (26 x 76 mm, espessura 0,9 a 0,11 mm, marca Perfecta) e lamínulas (24 x 32 mm, marca Exacta), seguindo para análise em um microscópio óptico Leica DM-E - System Video Analyzer, Mesdan. As cápsulas com os corpos de prova e as lâminas foram preparadas no Laboratório de Tecnologia Têxtil, localizado no IPT, e a microscopia foi realizada no Laboratório de Estudos sobre Fibras Têxteis Vegetais Nativas e Recicladas da EACH/USP.

4.2.3.1.2 Ensaio de comportamento da fibra ao calor e à chama

Foram preparados quatro pavios, sendo dois com os fios retirados da trama e os outros dois com os fios retirados do urdume do tecido analisado, como mostra a Figura 7. Com o auxílio de um isqueiro, os pavios foram postos próximo a chama e em seguida foram colocados na chama.

Figura 7 - Pavios preparados para o ensaio de comportamento da fibra ao calor e à chama: (a) pavios feitos com os fios da trama; (b) pavios feitos com os fios do urdume.

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

4.2.3.1.3 Ensaio de solubilidade e reação

Foram preparados quatro béqueres distintos contendo 25 mL de ácido fórmico 85% PA, xilol PA, hipoclorito de sódio e ácido sulfúrico 70% PA. Posteriormente, foram levados à uma capela de exaustão e dispostos em cima de uma chapa de aquecimento a temperatura de 90°C. Pedacos de fios de trama e urdume do tecido analisado foram cortados e colocados em cada béquer.

4.2.3.1.4 Ensaio de determinação do ponto de fusão

Foram cortadas três amostras, com cerca de 1 cm de comprimento, dos fios retirados da trama e do urdume do tecido analisado, que foram colocados no equipamento para determinação do ponto de fusão de fibras, da marca Electra JJH, modelo 395. Com o auxílio de um

termômetro, modelo ASTM 2C, faixa nominal de 0 a 300 °C, conectado ao equipamento, a temperatura de fusão dos corpos de prova foi determinada. Durante o procedimento, a fibra ficou em contato constante com a placa de aquecimento do equipamento. Para isso, uma lamínula circular 9mm, da marca Knittel Glass, é disposta e mantida em cima da fibra até o final da operação, que é quando o fio adquire uma coloração marrom escuro e, então, se desintegra facilmente. A Figura 8 mostra o procedimento descrito.

Figura 8 - Procedimento do ensaio de determinação do ponto de fusão: (a) equipamento para determinação do ponto de fusão; (b) fio sob lamínula redonda na placa de aquecimento; (c) fio após o término do processo.

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

4.2.4 Determinação do título de fios

Primeiramente, o tecido analisado foi condicionado em atmosfera padrão, conforme descrito no item 4.2.2. O ensaio de determinação do título de fios foi realizado tendo como base a norma “ABNT NBR 13216: 1994 – Materiais têxteis – Determinação do título de fios em amostras de comprimento reduzido”. Foram separados do tecido analisado vinte fios de urdume e vinte de trama, cada um medindo 35 cm de comprimento. Em um torsiômetro, marca Marte, mostrado na Figura 9, as extremidades de cada fio foram presas nas presilhas do equipamento,

cuja distância era de 30 cm uma da outra. Em seguida foram levados para pesagem na balança analítica eletrônica, marca Sartorius, modelo Genius 12512674, faixa nominal: 210 g, valor de uma divisão igual a 0,00001 g. O cálculo do título de cada fio foi feito em tex, segundo a Equação 3. O título médio e o coeficiente de variação (%) também foram calculados.

Figura 9 - Torsiômetro.

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

$$T_{\text{tex}} = \frac{M}{l} \times 1000 \quad (3)$$

Em que:

T_{tex} = título do fio em tex;

M = massa do fio em gramas; e

l = Comprimento do fio em metros.

4.2.5 Determinação da padronagem

Um quadrilátero foi cortado do tecido analisado, de forma que estivesse paralelo aos fios de urdume e trama. Com o auxílio de uma lente conta fios com parafuso micrométrico (Halifax England, James H. Heal & Co L^{TD}), mostrado na Figura 10, o padrão do tecido foi determinado. A norma seguida para este ensaio foi a “ABNT NBR 12996:1993 – Materiais Têxteis – Determinação dos ligamentos fundamentais de tecidos planos”.

Figura 10 - Lente conta fios com parafuso micrométrico.

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

4.2.6 Determinação da densidade do tecido

Para este ensaio, o tecido foi condicionado em atmosfera padrão, conforme descrito no item 4.2.2 A determinação de densidade do tecido foi realizada de acordo com a norma “ISO 72112: 1984 – *Textiles – Woven fabrics – Construction – Methods of analysis – Part 2: Determination of number of threads per unit length*”. A contagem dos fios de trama e urdume foram realizadas em áreas distantes umas das outras ao longo de todo o tecido analisado. No total foram avaliadas cinco áreas, em que os fios, tanto os da trama quanto os do urdume, foram contados, ao longo de um rapport de 5 cm, com o auxílio de uma lente conta fios com parafuso micrométrico, mostrado na Figura 10.

O número de fios de urdume ou trama por unidade de comprimento foram calculados para cada área avaliada, conforme a Equação 4.

$$x^i = \frac{nf}{l} \quad (4)$$

Em que:

x^i = número de fios de urdume ou trama por cm;

nf = número de fios contados; e

l = dimensão do urdume ou trama do corpo de prova em cm.

Em seguida, o cálculo da média aritmética das cinco áreas avaliadas foi realizado, conforme a Equação 5.

$$\bar{x} = \frac{\sum x^i}{n} \quad (5)$$

Em que:

$\bar{x}$ = média aritmética dos valores individuais;

$\sum x^i$ = soma dos valores individuais obtidos; e

n = número de ensaios.

O coeficiente de variação e a incerteza dos resultados também foram calculados.

4.2.7 Determinação da gramatura do tecido

Para este ensaio, o tecido foi condicionado em atmosfera padrão, conforme descrito no item 4.2.2. O ensaio de determinação da gramatura em tecido plano foi realizado de acordo com a norma “ABNT NBR 10591: 2008 – Materiais têxteis – Determinação da gramatura de superfícies têxteis”. Cinco corpos de prova foram cortados com o auxílio de um cortador circular de área igual a 10064, 3 mm², marca Marte, e uma prensa de corte tipo balancim, marca Chinelatto, mostrados na Figura 11. Tomou-se o cuidado de cortá-los em áreas afastadas umas das outras.

Figura 11 - Processo de preparação dos corpos de prova: (a) balancim Chinelatto; (b) cortador circular Marte, área de 10064,3 mm².

(a)

(b)

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

Os corpos de prova foram pesados individualmente em uma balança eletrônica com precisão de 0,001 g (marca Sartorius, modelo ME235S) e tiveram suas gramaturas calculadas por meio da Equação 6.

$$M_{CP} = \frac{M_1 \times 10^6}{A_{CP}} \quad (6)$$

Em que:

M_{CP} = Massa por unidade de área do corpo de prova, em g/m²;

M_1 = massa do corpo de prova, em gramas; e

A_{CP} = área do corpo de prova, em mm².

A gramatura média dos corpos de prova, bem como o coeficiente de variação e a incerteza das determinações também foram calculadas.

4.2.8 Determinação da espessura

Primeiramente, o tecido foi condicionado em atmosfera padrão, conforme descrito no item 4.2.2. O ensaio de determinação da espessura do tecido foi realizado conforme a norma “ISO 5084: 1996 – Têxtil – Determinação da espessura de tecidos e de produtos têxteis”.

Após o período de condicionamento, dez corpos de prova foram preparados com a ajuda de um cortador circular de área igual a $10064,3 \text{ mm}^2$, marca Marte, e uma prensa de corte tipo balancim, marca Chinelatto, mostrados na Figura 11. Cada um foi retirado de uma área diferente ao longo da largura e do comprimento do tecido. Os corpos de prova foram posicionados individualmente no espessômetro (marca Mitutoyo, modelo ID-C112CB), mostrado na Figura 12. Eles foram submetidos a uma pressão de 1 kPa por um período de 30 segundos e o apalpador utilizado possuía uma área de 13 mm^2 .

Figura 12 - Espessômetro.

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

A média das espessuras dos corpos de prova, assim como o coeficiente de variação dos resultados e a incerteza das determinações, foram calculados.

4.2.9 Determinação da permeabilidade ao ar

Primeiramente, o tecido foi condicionado em atmosfera padrão, conforme descrito no item 4.2.2. A norma “ISO 9237: 1995 – *Textile – Determination of the permeability of fabrics to air*” foi utilizada para o ensaio.

Dez corpos de prova foram cortados com o auxílio de um cortador circular de área igual a 10064, 3 mm², marca Marte, e uma prensa de corte tipo balancim, marca Chinelatto, mostrados na Figura 11. Tomou-se cuidado para que a retirada deles fosse feita em áreas afastadas umas das outras. O equipamento utilizado foi um permeabilímetro ao ar com controle eletrônico de vazão, marca Textest, modelo FX 3300-III, com cabeçote de fixação de 20 cm², mostrado na Figura 13. A pressão do ar usada foi de 100/200 Pa e as determinações foram obtidas com a unidade de medida L/m²/s. As médias das determinações, a incerteza e o coeficiente de variação com intervalo de confiança de 95%, foram calculados.

Figura 13 - Permeabilímetro Textest
FX 3300 – III.

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

4.2.10 Determinação do índice de brancura do tecido

O ensaio de determinação do índice de brancura do tecido foi realizado de acordo com a norma “ISO 105 J02 – 1997 – Têxteis – Ensaio de solidez de cor – Parte J02: Avaliação instrumental de alvura relativa”. O pré-condicionamento, do tecido, assim como o ensaio, foram feitos em atmosfera padrão de ensaio, conforme a norma ABNT NBR ISO 139, item 4.2.2.

O corpo de prova foi cortado nas dimensões 10x10cm e dobrado duas vezes nas direções longitudinal e transversal. O equipamento utilizado para a medição foi o espectrofotômetro Hunterlab, modelo UltraScan PRO.

4.2.11 Espectroscopia de reflexão total atenuada no infravermelho com e transformada de Fourier (FTIR-ATR)

O espectro FTIR-ATR do tecido de algodão padrão alvejado foi analisado no espectrofotômetro Perkin Elmer Spectrum Two. A faixa espectral varrida foi de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 4 varreduras. Os ensaios ocorreram no Laboratório de Pesquisas em Têxteis Técnicos – EACH/USP.

4.3 Obtenção das cascas secas de romã

Uma massa de 2,152 kg foi quebrada e moída em um moinho de facas, marca Spencer, modelo SP226/02, mostrado na Figura 14. O restante das cascas não moídas foi armazenado em sacola plástica e guardado em um armário escuro.

Figura 14 - Moinho de facas.

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

4.4 Obtenção do extrato das cascas de romã

Para obtenção do extrato por decocção, foram adicionados em um béquer de 2000 mL, 200 g de cascas de romã secas e moídas (CRSM) e 1000 mL de água deionizada, obedecendo

uma relação de 1:5. A mistura foi levada a uma chapa de aquecimento mantida à temperatura constante de 70 °C durante 10 minutos. Em seguida, o béquer contendo o extrato foi vedado com papel filme e mantido em repouso por 1 hora. Posteriormente, o extrato aquoso foi filtrado utilizando-se tecido *voil*. Este procedimento foi repetido por mais duas vezes, a fim de se obter um maior rendimento dos metabólitos secundários presentes nas cascas.

Os extratos aquosos foram dispostos em recipientes plásticos de 500 mL e levados ao ultra freezer da marca Consul, modelo CHB53, a -27 °C por 80 horas e, posteriormente, foram liofilizados no equipamento “Beta 1-8 LD *plus*”, marca CHRIST, mostrado na Figura 15, para desidratação e conservação do extrato. Para minimizar possíveis alterações no material, como oxidação e aglomeração causada pela absorção de água, os extratos liofilizados foram misturados e armazenados em frascos de vidro com tampa em temperatura ambiente e protegido da luz, constituindo um banco de extrato.

Figura 15 - Processo de liofilização: equipamento “Beta 1-8 LD *plus*”.

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

Posteriormente, uma nova extração foi realizada seguindo os mesmos parâmetros. A extração foi realizada no Laboratório de Ciências da Terra da EACH/USP.

4.5 Granulometria

As cascas de romã moídas foram colocadas em um separador, de modo que fosse obtido de forma aleatória uma parte composta por todos os diferentes tamanhos de grãos. Antes da próxima etapa do ensaio, essa parte separada foi pesada. Foram utilizadas cinco peneiras, organizadas de forma decrescente, respectivamente, 170, 80, 42, 24 e 16 mesh, como mostra a Figura 16. As peneiras foram posicionadas em um agitador automático e, após esse processo, os grãos, devidamente separados, foram pesados individualmente para o cálculo da porcentagem. A média e o desvio padrão dos grãos foram calculados com o auxílio do *software Origin Graphics and Analysis*.

Figura 16 – Processo granulométrico: (a) Separador de grãos; (b) peneiras.

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

4.6 Ensaios de caracterização e análise do extrato corante

O extrato das CRSM foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS), termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis), Espectroscopia de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR), cromatografia em camada delgada comparativa (CCDC), cromatografia líquida de alta eficiência com detector ultravioleta (CLAE-UV), pH e coordenadas colorimétricas.

4.6.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

O extrato aquoso liofilizado das cascas de romã foi caracterizado quanto sua morfologia por MEV e EDS. A amostra analisada foi pulverizada e recoberta com ouro. O microscópio utilizado foi o Quanta Feg 400, da marca *FEI Company* e o software empregado para as análises EDS foi o *INCA Analyzer*. O ensaio foi realizado no Centro de Tecnologia em Metalurgia e Materiais (CTMM), no Laboratório de Corrosão e Proteção, localizado no Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT).

4.6.2 Termogravimetria (TG) e Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Para a análise termogravimétrica do extrato aquoso liofilizado de romã, foram utilizadas amostras com massa entre 2,9 a 5,8 mg, o necessário para preencher o cadinho de óxido de alumínio (Al_2O_3), de volume 70 μL . Os elementos utilizados para calibrar a temperatura do equipamento, Mettler Toledo TGA/DSC 1 STARe System, foram o índio, zinco, ouro, alumínio e paládio. Para a entalpia, foram utilizados os elementos índio e zinco. E para a massa, foram usados pesos padrão e o carbonato de cálcio como material de referência para verificação. As condições de análise foram uma atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL min^{-1} e razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, com faixa de temperatura de 25 a 600 $^{\circ}\text{C}$.

Para a análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC), as amostras de extrato foram pesadas com massa entre 0,5 e 0,6 mg, o necessário para preencher o cadinho de alumínio de volume 40 μL com pino. A entalpia e a temperatura do equipamento, Mettler Toledo DSC822e, foram calibradas com os elementos índio e zinco. As condições de análise foram uma atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL min^{-1} e razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, com faixa de temperatura de 25 a 350 $^{\circ}\text{C}$.

As curvas resultantes das análises foram analisadas no software Trios. As análises foram feitas no Laboratório de Análises Químicas (LAQ) do IPT.

4.6.3 Espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis)

A análise espectral no ultravioleta visível do extrato aquoso de romã liofilizado foi realizada utilizando um espectrofotômetro Ultrospec 1100 PRO, *Amersham Biosciences*. A faixa de comprimento utilizada para obtenção do espectro foi de 200 a 400 nm, com uma cubeta de quartzo de 1 cm. A concentração do extrato utilizada para a análise foi de 0,08 mg/ml e a referência usada foi água deionizada.

4.6.4 Espectroscopia de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR)

Os espectros ATR-FTIR do extrato de romã liofilizado foram analisados conforme anteriormente descrito no item 4.2.11.

4.6.5 Triagem cromatográfica

Para a analisar a presença de substâncias padrões comerciais no extrato aquoso liofilizado das cascas de romã secas e moídas (EAL-CRSM), com auxílio de micropipetas, estes foram inseridos em cromatofolhas de alumínio de sílica gel Fluorescence UV 20 x 20 cm (CAT no. 4020222, Whatman). Após eluição das placas cromatográficas, elas foram reveladas sob luz ultravioleta em dois comprimentos de onda (254 nm e 365 nm) utilizando a câmara de luz UV (Spencer Scientific). Em seguida, foram pulverizadas com anisaldeído sulfúrico modificado (Merck, 1971), seguido de ar quente a 150 °C. Este último revelador é considerado universal, por ter a capacidade de detectar diferentes classes de metabólitos secundários em diferentes colorações (Merck, 1971).

4.6.5.1 Padrões comerciais

Com o objetivo de analisar o perfil químico do EAL-CRSM por CCDC, foram selecionados doze padrões comerciais, mostrados na Tabela 2, com base em dados da literatura que descrevem compostos identificados nas cascas de romã e com base nos padrões presentes na biblioteca do Laboratório de Química de Produtos Naturais, localizado na EACH/USP.

Todos os padrões comerciais envolvendo derivados de flavonoides, ácidos fenólicos e um triterpeno foram solubilizados em metanol grau HPLC.

Tabela 2 - Padrões comerciais utilizados nas análises por CCDC para identificação e comparação com os compostos presentes no EAL-CRSM.

Identificação dos padrões	Substância
1	Galato de metila
2	Quercetina
3	Quercitrina
4	Miricetina
5	Rutina
6	Catequina
7	Epicatequina
8	Ácido gálico
9	Ácido ferúlico
10	Ácido cafeico
11	Ácido elágico
12	Ácido betulínico

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

4.6.5.2 Análise do perfil químico por CCDC do extrato bruto

A fim de analisar o perfil químico do EAL-CRSM, foram aplicados em placas de CCDC 10 µL dos doze padrões comerciais selecionados (Tabela 2) juntamente com o EAL-CRSM (extrato bruto). Várias fases móveis foram empregadas envolvendo misturas binárias, ternárias e quaternárias de solventes orgânicos na busca de uma melhor separação dos compostos. A fase móvel que melhor separou os compostos presentes no extrato foi a mistura de solventes CHCl₃/MeOH/H₂O, na proporção de 80:18:2 (v/v). Em seguida, as placas cromatográficas, da marca Macherey-Nagel, foram levadas para eluição em cuba cromatográfica. Após eliminação do solvente, as placas foram submetidas à revelação sob luz ultravioleta em 254 e 365 nm e, em seguida, a placa foi revelada com o revelador universal anisaldeído sulfúrico modificado, seguida de aquecimento.

4.6.6 Análise cromatográfica por cromatografia líquida de alta eficiência com detector ultravioleta (CLAE-UV)

4.6.6.1 Preparo da amostra para análise em CLAE-UV

No preparo da amostra, 10 mg do extrato aquoso liofilizado das cascas de romã foram solubilizados em 10 mL de metanol grau HPLC com o auxílio de um banho ultrassônico. Em seguida, a amostra foi passada por um filtro de seringa 46 µm e armazenada em recipientes de vidro em um freezer a -25 °C.

4.6.6.2 Cromatógrafo líquido de alta eficiência

O experimento foi conduzido com o equipamento HPLC, modelo 1260, acoplado em um detector UV. A cromatografia foi realizada em uma coluna Zorbax Eclipse Plus C-18 (4,6x150 mm – partícula 3,5 µm). A análise foi conduzida em temperatura constante de 45 °C, com fluxo de 1 mL/min e um volume de injeção de 3 µL. A composição da fase móvel foi 0,1% de ácido acético em água (A) e acetonitrila (B). O gradiente de eluição foi a partir de: 10% de B (0-6 min), 10 a 15% de B (6-7 min), 15% de B (7-22 min), 15 a 50% de B (22-32 min), 50 a 100% de B (32-42 min) e 100% de B (42-50 min). Este ensaio foi realizado no Laboratório de Produtos naturais, localizado no Instituto de Biociência da Universidade de São Paulo (IB-USP).

4.6.7 Determinação do pH

O pH do extrato foi mensurado com o pHmetro, modelo TEC-3MP, marca Tecnal, previamente calibrado com soluções tampão de pH 4, 7 e 11, com faixa de trabalho de 0 a 14 e resolução de 0,01.

4.6.8 Coordenadas colorimétricas

O extrato foi diluído a uma concentração de 0,08 g/ml para a realização da leitura da cor no espaço CIEL*a*b*. A leitura por transmitância total foi feita com o espectrofotômetro HunterLab UltraScan PRO e os dados foram lidos com o *software* EasyMatch QC. O extrato

diluído foi colocado em uma célula de transmissão de quartzo de 20 mL e a varredura foi feita em um comprimento de onda de 400 a 700 nm, com o iluminante CIE D65 e ângulo do observador de 10°.

4.7 Ensaios de tingimento têxtil

As amostras de 1g de tecido foram cortadas e os ensaios de tingimento foram realizados com uma relação de banho de 1:20. O equipamento utilizado foi a máquina Mathis HT ALT-I, programada de acordo com uma curva de tingimento, Figura 17, adaptada de Bechtold et al. (2003).

Figura 17 - Curva de tingimento.

Fonte: Adaptado de Bechtold et al (2003).

Os ensaios de tingimento foram realizados em diferentes concentrações e pH; com e sem adição de mordentes; e com tratamento simultâneo de ZnO. Foram executados no Laboratório Didático de Química Têxtil da EACH/USP.

4.7.1 Ensaio de concentração

O primeiro ensaio de tingimento consistiu em verificar qual a concentração do corante que proporcionaria às amostras um maior valor de K/S. Portanto, foram testadas as concentrações de 20%, 40%, 60%, 80% e 100% sobre a massa do tecido (1 g). No preparo dos

banhos foi feita uma solução padrão para cada uma das concentrações. Os cálculos são mostrados na Tabela 3 e a Tabela 4 mostra as condições para o preparo dos banhos. Os tingimentos foram realizados em triplicata.

Tabela 3 - Cálculos das soluções padrões para as concentrações de 20, 40, 60, 80 e 100 % sobre a massa do tecido (1 g).

Concentração sobre a massa do tecido (%)	Cálculos	
	Massa de extrato	Solução padrão
20	1 g – 100 %	2 g – 100 mL
	x – 20 %	0,2 g – x
	x = 0,2 g	x = 10 mL
40	1 g – 100 %	4 g – 100 mL
	x – 40 %	0,4 g – x
	x = 0,4 g	x = 10 mL
60	1 g – 100 %	4 g – 100 mL
	x – 60 %	0,6 g – x
	x = 0,6 g	x = 15 mL
80	1 g – 100 %	3 g – 60 mL
	x – 80 %	0,8 g – x
	x = 0,8 g	x = 16 mL
100	1 g – 100 %	4 g – 50 mL
	x – 100 %	1 g – x
	x = 1 g	X = 12,5 mL

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

Tabela 4 - Preparação dos banhos de tingimento do ensaio de concentração do corante sob a massa do tecido.

Concentração sobre a massa do tecido (%)	Volume de extrato corante (mL)	Volume de água (mL)
0 (controle)	-	20
20	10	10
40	10	10
60	15	5
80	16	4
100	12,5	7,5

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

No decorrer da dissertação, será adotada a terminologia “Concentração de 100%” no lugar da expressão “Concentração de 100% sobre a massa do tecido”, para fins de simplificação.

4.7.2 Ensaio de pH

Para os ensaios de tingimento com variação de pH, o extrato corante teve seu pH ajustado para 3, 7 e 11 com as soluções de hidróxido de sódio (NaOH) e ácido acético (CH₃COOH), ambas na concentração de 1 mol L⁻¹. Os banhos foram preparados com o extrato na concentração de 100%, nos pH sem ajuste, 3, 7 e 11. As amostras foram tingidas em triplicata.

4.7.3 Ensaio com mordentes

Os mordentes sulfato de alumínio e potássio (KAl (SO₄)₂.12H₂O), também conhecido como alúmen, e sulfato ferroso (FeSO₄.7H₂O), foram utilizados no processo de mordentagem simultânea. Além disso, o óxido de zinco (ZnO) foi testado como mordente. Eles foram acrescentados nos banhos de tingimento em uma proporção de 6% sobre a massa do tecido, ou seja, uma massa de 0,06 g dissolvida em 20 mL de banho. Em seguida, foram levados ao banho ultrassônico (marca Unique, modelo USC-1850A) para homogeneização das soluções. Nos banhos, utilizou-se o extrato corante na concentração de 100% sem ajuste de pH e com as variações de 3, 7 e 11. Amostras padrão apenas com água deionizada e ZnO também foram preparadas. Os tingimentos foram feitos em triplicata.

4.8 Análise colorimétrica

As cores dos tecidos tingidos foram mensuradas utilizando um espectrofotômetro Minolta cm-2600d, disponível no Laboratório Didático de Química Têxtil da EACH/USP, sob o iluminante D65 com ângulo do observador de 10°, com medida de reflexão especular inclusa e filtro UV. As coordenadas no espaço CIEL*a*b* foram determinadas e seus respectivos deltas (DE*) e forças colorísticas (K/S), calculados.

4.9 Análises da solidez da cor

As amostras tingidas com a porcentagem de corante de 100 %, com variação de pH e acréscimo dos mordentes foram submetidas aos ensaios de solidez da cor, realizados de acordo com as normas da *International Organization for Standardization* (ISO).

4.9.1 Solidez da cor ao suor ácido e alcalino

O ensaio de solidez da cor ao suor ácido e alcalino foi realizada de acordo com a norma “ISO 105-E04: 2013 – *Textiles – Tests for colour fastness – Part E04: Colour fastness to perspiration*”.

Previamente, foi preparada uma solução ácida, contendo por litro:

- 0,5 g de monoclórohidrato de L-histidina ($\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$);
- 5,0 g de cloreto de sódio (NaCl);
- 2,2 g de ortofosfato monossódico dihidratado ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$).

Em seguida, a solução foi ajustada ao pH $5,5 \pm 0,2$ com uma solução a 0,1 mol/L (4g/L) de hidróxido de sódio (NaOH).

Uma solução alcalina também foi preparada, contendo por litro:

- 0,5 g de monoclórohidrato de L-histidina ($\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$).
- 5,0 g de cloreto de sódio (NaCl).
- 2,5 g de ortofosfato dissódico dihidratado ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$).

Posteriormente, esta solução foi ajustada ao pH $8,0 \pm 0,2$ com uma solução a 0,1 mol/L (4,0 g/L) de hidróxido de sódio (NaOH).

Foram cortados dois corpos de prova com dimensões de (100 x 40) mm de cada amostra a ser avaliada e um exemplar de mesmo tamanho de tecido-testemunha multifibras DW para cada corpo de prova. Os tecidos-testemunhas e os corpos de prova foram unidos e costurados a mão com linha de costura 100% algodão sem branco óptico. A costura foi feita em um dos lados de menor dimensão das amostras.

Cada corpo-de-prova composto foi disposto em uma placa de Petri, de forma a mantê-lo sem dobras. As soluções alcalina e ácida foram adicionadas individualmente em cada placa de Petri para cada uma das amostras tingidas, utilizando uma proporção de 1:50 em relação à

massa seca do corpo-de-prova composto. Os corpos-de-prova compostos permaneceram imersos nas soluções por 30 min. Após esse período, foram retirados da solução e, com um auxílio de dois bostões de vidro, o excesso de solução foi eliminada, de forma que a massa do corpo-de-prova úmido ficasse igual a 2,0 ou 2,5 vezes a sua massa seca.

Dois perspirômetros foram utilizados, um para a condição de ensaio ácido e outro para alcalino. Neles, cada corpo-de-prova foi acomodado entre duas placas de acrílico, deixando-os sem dobras, e foi aplicada uma pressão de 12,5 kPa em cada perspirômetro. Em seguida, foram levados a estufa tipo incubadora com circulação forçada de ar, marca Carbolite, e ali permaneceram a temperatura de 37 °C por um período de 4 horas.

Passado o período de 4 horas, os corpos-de-prova compostos foram retirados da estufa e foram abertos, de modo que não mantivessem contato, porém que continuassem unidos pela costura feita anteriormente. Posteriormente, os corpos de prova compostos foram colocados em cima de vidros de relógio e deixados para secar em temperatura ambiente.

4.9.2 Solidez da cor à fricção

O ensaio de solidez da cor à fricção foi realizado de acordo com a norma “ISO 105-X16: 2001 – *Textiles – Tests for colour fastness – Part X16: Colour fastness to rubbing – Small areas*”. Previamente, os corpos de prova e os tecidos testemunha foram condicionadas na atmosfera padrão, conforme a norma ABNT NBR ISO 139, descrita no item 4.2.2. Os tecidos testemunhas de algodão desengomados, alvejados e sem acabamentos, com área de 25 cm², foram fornecidos pela Atlas.

Foram cortados dois corpos de prova quadrados de cada amostra a ser avaliada, com área de 9 cm². Em um aparelho Rotary Crockmeter AATCC, modelo M238E, os corpos de prova foram friccionados, um a um, com os tecidos testemunha (secos e úmidos), com o auxílio de uma lixa de granulometria 320 e um pino friccionador de 25 mm de diâmetro, com uma força de compressão de $11,1 \pm 0,5$ N. Para o ensaio úmido, os tecidos testemunhas foram umedecidos com água destilada até atingirem um *pick-up* de 100%. A manivela do aparelho foi girada na velocidade de uma rotação alternada por segundo, em vinte voltas, o que representa 40 voltas na superfície do corpo de prova. Após as fricções, os corpos de prova e os tecidos testemunha ficaram condicionados na atmosfera padrão de ensaio por 24 h. Posteriormente, foi feita a leitura das amostras ensaiadas na escola de transferência da cor.

4.9.3 Solidez da cor à lavagem

O ensaio de solidez da cor à lavagem doméstica e comercial foi realizado de acordo com a norma “ISO 105-C06: 2010 – *Textiles – Tests for colour fastness – Part 06: Colour fastness to domestic and commercial laundering*”. O tipo de lavagem realizada foi a A1S.

Inicialmente, foram preparados com água destilada 2,5 L de solução de lavagem contendo 10 g de detergente padrão ISO ECE sem branqueador óptico e com fosfato. Em seguida, cada amostra tingida a ser avaliada foi cortada em dimensões de 100 x 40 mm e, da mesma forma, foram cortados retângulos de tecido-testemunha multifibras DW. Cada um dos corpos de prova e tecidos testemunha foram unidos e costurados ao longo de uma das dimensões menores com linha 100 % algodão sem branco óptico.

Individualmente, os corpos de prova compostos foram colocados em canecas de aço inoxidável contendo 10 esferas de aproximadamente 6 mm de diâmetro, também de aço inoxidável, e 150 mL da solução de detergente. As canecas, foram acomodadas no aparelho para ensaios de solidez à lavagem de têxteis, marca Polymat Ahiba. O ensaio aconteceu em uma temperatura de 40 °C por um período de 30 min. Após esse tempo, os corpos de prova compostos foram retirados das canecas e lavados duas vezes com 100 mL de água destilada a 40 °C por cerca de 1 minuto.

Os corpos de prova compostos foram abertos de modo a não manterem contato durante a secagem, porém permanecendo unidos pela costura feita anteriormente em um dos lados. Foram apoiados em vidros de relógio e secaram em temperatura ambiente.

4.9.4 Solidez da cor à luz UV

O ensaio de solidez da cor à luz ultravioleta foi realizado de acordo com a norma “ISO 105-B02:1994 – *Textiles: Tests for colour fastness – Part B02 – Colour fastness to artificial light: Xenon arc fading lamp test*”. O método utilizado para a exposição foi o método 1, ciclo de exposição A1, em que os corpos de prova são expostos em conjunto com os padrões azuis de referência, com avaliações individuais.

Os corpos de prova e os tecidos de lã azuis de referência de 1 a 8 (sendo 1 indicativo de uma solidez da cor muito baixa e 8, uma solidez muito elevada) foram cortados na dimensão de 45 x 10 mm e dispostos em um suporte de metal. Em seguida, cerca de dois terços da face

deles foram cobertos com uma máscara de metal, de forma que apenas o um terço restante ficasse exposto a luz. O equipamento utilizado para o ensaio foi o Xenon Weather, modelo ATLAS Ci4000 da Ometer, sendo a temperatura do padrão preto de 47 ± 3 °C, a temperatura do painel preto de 45 ± 3 °C, a umidade efetiva de aproximadamente 40% e a irradiância de $1,10 \pm 0,02$ W/m²·nm no comprimento de onda de 420 nm.

4.9.5 Avaliação visual dos resultados de solidez da cor

Para a avaliação dos corpos de prova submetidos aos ensaios de solidez da cor, foram utilizadas as normas de alteração e transferência de cor, sendo ela, respectivamente, “ISO 105-A02:1993 – *Textiles – Tests for colour fastness – Part A02: Grey scale for assessing change in colour*” e “ISO 105-A03:1993 – *Textiles – Tests for colour fastness – Part A03: Grey scale for assessing staining*”.

Os corpos de prova ensaiados foram comparados às amostras padrões não ensaiadas junto com as escalas de cinza de alteração e transferência. Desta forma, foram atribuídas notas de acordo com o grau de solidez dos corpos de prova, podendo ser 5, 4, 3, 2 e 1, assim como notas intermediária 4-5, 3-4, 2-3 e 2-1. A nota cinco equivale à nenhuma alteração/transferência da cor e 1, à excessiva alteração/transferência da cor.

No ensaio de solidez à luz, os corpos de prova foram avaliados com base nos tecidos de lã azuis de referência 1 a 8, sendo 1 solidez muito baixa e 8, muito elevada, conforme mostra a Figura 18. As avaliações pela escala azul ocorreram quando os corpos de prova ensaiados alcançavam nota 3 pela escala cinza de alteração. Desta forma, a escala azul também foi avaliada pela escala cinza e o número do tecido de lã azul de referência (1 a 8) que obteve a mesma nota de solidez da cor no momento da avaliação, ou seja, nota 3, foi atribuído como nota de solidez a luz para os corpos de prova. Notas intermediárias também foram utilizadas.

Figura 18 - Avaliação visual da cor pela escala de cinza de alteração dos tecidos de lã azuis de referência e das amostras tingidas com extrato liofilizado de romã em diferentes condições, submetidas ao ensaio de solidez da cor a luz.

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

Todas as avaliações foram realizadas em cabine de luz para avaliação visual da cor, GTI Color Matcher, com iluminante D65 e ângulo do observador de 45°, com auxílio de máscaras de avaliação para comparação visual das amostras padrões e dos corpos de prova ensaiados. Além disso, para as avaliações de alteração da cor, foram consideradas as alterações de tonalidade dos corpos de prova, não apenas o “desboto”. As avaliações foram realizadas por três avaliadores e as notas finais foram calculadas por meio da moda dessas três avaliações.

4.10 Seleção das amostras

Com base nas notas e classificações provenientes dos ensaios de solidez da cor ao suor alcalino e ácido, à fricção, à luz e à lavagem, seis amostras com maiores notas foram selecionadas para os ensaios de desempenho e análise.

4.11 Ensaios de desempenho e análises dos tecidos tingidos

4.11.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

As amostras dos tecidos de algodão tingidos, alvejado e não alvejado foram caracterizados morfologicamente por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e da espectroscopia de energia dispersiva (EDS), conforme descrito no item 4.6.1.

4.11.2 Desempenho a lavagem

O ensaio de desempenho a lavagem foi realizado de acordo com a norma “ISO 105-C06: 2010 – *Textiles – Tests for colour fastness – Part 06: Colour fastness to domestic and commercial laundering*”. O tipo de lavagem utilizada foi a A1M, que ocorre de modo análogo ao ensaio de solidez da cor à lavagem, descrito no item 4.9.3. As únicas diferenças foram o equipamento utilizado, Mathis HT ALT-I, e o tempo da lavagem de 45 minutos. Cada lavagem corresponde a 5 ciclos de lavagens.

Para cada amostra a ser avaliada, 4 corpos de prova foram preparados, sendo que, após cada ciclo, um corpo de prova era retirado do ensaio, a fim de se obter um exemplar para 5, 10, 15 e 20 ciclos de lavagens. A mensuração da cor antes e depois dos ciclos foi realizada conforme descrito no item 4.8.

4.11.3 Espectroscopia de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR)

Os espectros ATR-FTIR dos tecidos tingidos e submetidos aos ciclos de 5, 10, 15 e 20 lavagens foram analisados conforme anteriormente descrito no item 4.2.11.

4.11.4 Fator de proteção ultravioleta

O ensaio do fator de proteção ultravioleta (FPU) foi realizado segundo a norma técnica “AATCC 183:2004 - *Transmittance or blocking of erythemally weighted ultraviolet radiation through fabrics*”. Foi utilizado o espectrofotômetro *SPECTRONIC CAMSPEC* modelo 550

UV-VIS. O cálculo do FPU foi determinado com o auxílio do *software* M550 SPF Sun Protection factor measurement system.

As amostras foram cortadas em tamanhos 5,0 x 5,0 cm e posteriormente colocadas na abertura da porta de transmissão da esfera de integração do espectrofotômetro, previamente calibrado. As avaliações foram realizadas na Faculdade de Ciências da Universidade Nacional de Engenharia, Lima, Peru.

4.11.5 Ensaio biológico

As amostras tingidas selecionadas (E01, E02, E03, EZ02, EM04 e EM08) foram submetidas ao ensaio antibacteriano, assim como as amostras brancas padrões, as amostras brancas apenas com o mordente ZnO e o extrato aquoso liofilizado das cascas de romã, de propósito comparativo. O ensaio foi realizado com base na norma AATCC TM 90:2016 e no método apresentado por Kharchoufi et al. (2018).

Neste ensaio, a concentração de microrganismos utilizado foi de 10^8 UFC/mL, com tempo de incubação de 24-48 h. As concentrações do extrato aquoso liofilizado das cascas de romã foram: 0,2 mg/mL, 0,15 mg/mL, 0,125 mg/mL, 0,1 mg/mL, 0,08 mg/mL, 0,05 mg/mL e 0,025 mg/mL. A avaliação do potencial antimicrobiano foi realizada por meio do teste de halo de inibição de crescimento contra a bactéria gram-positiva *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 e as gram-negativas *Klebsiella pneumoniae* ATCC 4352 e *Acinetobacter baumannii* ATCC 43498.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Ensaios de caracterização do tecido

As propriedades como força colorística (K/S) e fator de proteção UV (FPU) podem variar em função das propriedades físicas do tecido (IBRAHIM et al., 2010; WILSON et al., 2008). Por esse motivo, análises qualitativas foram realizadas na fibra do tecido, assim como a caracterização das propriedades físicas, como gramatura, espessura, título, permeabilidade ao ar, densidade e padronagem foram determinados.

5.1.1 Análise qualitativa

O tecido plano utilizado nos tingimentos com extratos de cascas de romã foi caracterizado por ensaios qualitativos. O Quadro 3 mostra os resultados obtidos.

Quadro 5 - Resultados da análise qualitativa do tecido plano.

Ensaio		Resultados
Microscopia óptica	Secção transversal
		Aumento 20x Aumento 40x
Comportamento da fibra ao calor e à chama	Próximo à chama	Não funde/ Queima sem fusão
	Fora da chama	Continua a queimar sem fusão
	Cinzas produzidas	Pérolas friáveis claras
	Cheiro durante a queima	Odor de papel queimado
Solubilidade e reação	Solúvel em	Ácido sulfúrico 70%
	Insolúvel em	Ácido fórmico 85%, xilol e hipoclorito de sódio
Ponto de fusão		Decompõem-se a 250 ° – 300 ° C
Conclusão		100% Algodão

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

5.1.2 Determinação do título de fios

A Tabela 5 mostra o título de todos os fios de trama e urdume analisados.

Tabela 5 - Título individual, média aritmética, incerteza e desvio padrão dos fios de trama e urdume analisados.

Sentido	Corpos de prova	Média aritmética (tex)	Incerteza	Coefficiente de variação (%)
Trama	20	18,43	$\pm 0,24$	2,8%
Urdume	20	19,57	$\pm 0,39$	4,2%

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

5.1.3 Determinação da padronagem

O Quadro 4 mostra os resultados obtidos por meio do ensaio de determinação da padronagem.

Quadro 6 - Resultado do ensaio determinação da padronagem.

Padronagem de tecido plano		
Nomenclatura	Representação gráfica	
Ligamento tipo tela ou tafetá		Rapport

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

5.1.4 Determinação da densidade do tecido

A Tabela 6 mostra os resultados obtidos por meio do ensaio de determinação da densidade do tecido analisado.

Tabela 6 - Resultado do ensaio de densidade do tecido.

Sentido	Corpos de prova	Média aritmética (fios/cm)	Incerteza	Coefficiente de variação (%)
Trama	5	24,28	$\pm 0,23$	0,7%
Urdume	5	30,60	$\pm 0,25$	0,7%

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

5.1.5 Determinação da gramatura do tecido

A Tabela 7 mostra os resultados referentes a gramatura do tecido plano analisado.

Tabela 7 - Resultados do ensaio de gramatura do tecido.

Corpos de prova	Média Aritmética (g/m ²)	Incerteza	Coefficiente de variação (%)
5	115,06	$\pm 1,23$	0,9

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

5.1.6 Determinação da espessura

A Tabela 8 mostra os resultados obtidos no ensaio de determinação da espessura do tecido analisado.

Tabela 8 - Resultados do ensaio de determinação da espessura do tecido.

Corpos de prova	Média aritmética (mm)	Incerteza	Coefficiente de variação (%)
10	0,29	$\pm 0,06$	31,5%

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

5.1.7 Determinação da permeabilidade ao ar

A Tabela 9 mostra os resultados referentes ao ensaio de determinação da permeabilidade ao ar do tecido analisado.

Tabela 9 - Resultados do ensaio de determinação da permeabilidade ao ar do tecido.

Corpos de prova	Média aritmética (L/m ² /s)	Incerteza	Coefficiente de variação (%)
10	670,40	17,86	3,7

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

5.1.8 Determinação do índice de brancura do tecido

A Tabela 10 mostra os resultados referentes ao ensaio de índice de brancura do tecido de algodão utilizado.

Tabela 10 - Resultado do ensaio de índice de brancura do tecido de algodão.

L*	a*	b*	WIE313 [D65/10]
95,14	-0,24	4,08	69,44

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

Os resultados apresentados mostram um tecido de composição 100% algodão, com padronagem do tipo tafetá, densidade de 24,3 fios/cm no sentido da trama e 30,6 fios/cm no sentido do urdume, gramatura de 115,06 g/m², espessura de 0,29 mm, permeabilidade ao ar de 670,40 L/m²/s e índice de brancura de 69,44, tendo como referência as coordenadas colorimétricas L*, a* e b*.

5.1.9 Espectroscopia de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR)

O processo de tingimento pode ser influenciado pela qualidade da fibra, que pode apresentar alterações em função do cultivo e dos pré-tratamentos a que foram submetidas, especialmente para os tecidos de algodão (MALUF; KOLBE, 2003). Para caracterizar a superfície do tecido, foi realizada a análise ATR-FTIR, com o intuito de verificar os principais grupos funcionais presentes na fibra de algodão que compunha o tecido utilizado e depois comparar o espectro do tecido controle com os espectros das amostras tingidas com o extrato. O ensaio também pode ser relacionado a um indicativo da não presença de substâncias contaminantes provenientes dos processos anteriormente citados, como o alvejamento. O resultado pode ser observado na Figura 19.

Figura 19 - Espectro ATR-FTIR do tecido de algodão alvejado.

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

As bandas em comprimento de onda maiores, como a 3333 e a 3296 cm^{-1} , podem ser atribuídas às ligações O-H da celulose e a uma possível presença de umidade. A banda 2900 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações de estiramento dos grupos C-H (hidrocarbonetos)

(BASAK; ALI, 2018). Poderia também ser associada à presença de hemicelulose, porém a falta da banda em 1700 cm^{-1} elimina essa possibilidade. O pico de 1633 cm^{-1} pode ser associado às ligações O-H restantes da água. A banda 1428 cm^{-1} é atribuída à deformação simétrica das ligações CH_2 da celulose. As três bandas em 1363 , 1335 e 1315 cm^{-1} podem representar a vibração das ligações C-C e C-O (BASAK; ALI, 2018). A banda em 1107 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração dos grupos C-O-C, sendo que o formato característico corresponde às ligações β -glicosídeas dos polissacarídeos (BASAK; ALI, 2018). A banda em 1029 cm^{-1} pode ser associada a modificações dos grupos C-O e O-H dos polissacarídeos da celulose.

5.2 Processo de extração do corante e rendimentos

5.2.1 Moagem e granulometria

Inicialmente, foram moídas 2,152 kg de cascas secas de romã previamente quebradas, como mostra a Figura 20. Ao final, obteve-se 1,977 kg, ou seja, 91,87% de rendimento nesta primeira etapa. Apesar da perda de massa das cascas secas durante a moagem, esse é um processo necessário para materiais rígidos, como as cascas secas de romã, pois, o aumento da área de contato entre o material sólido e o líquido extrator torna a extração mais eficiente (FALKENBERG; SANTOS; SIMÕES, 2000).

Figura 20 - Cascas secas de romã: (a) previamente quebradas; (b) após moagem.

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

Após a moagem as cascas foram caracterizadas por granulometria e os resultados podem ser observados na Tabela 11. O tamanho da superfície de contato dos grãos com o solvente é

um dos parâmetros que podem interferir na eficiência da extração do corante (FALKENBERG; SANTOS; SIMÕES, 2000). Além disso, durante o processo de produção de produtos fitoterápicos, o controle da granulometria é de vital importância, pois o tamanho das partículas influencia diretamente nas características farmacológicas e químicas do material vegetal (CUINICA; MACÊDO, 2018; ANDRADE et al., 2019). O controle do tamanho das partículas serve também como um indicador da reprodutibilidade de um processo (ANDRADE et al., 2019).

Tabela 11 - Granulometria das cascas moídas de romã.

Massa (g)	Mesh	Abertura da peneira (mm)	Quantidade (%)
Inicial = 127,27	-	-	100
4,26	16	1,000	3,34
9,10	24	0,710	7,15
27,73	42	0,355	21,78
63,67	80	0,180	50,02
17,53	170	0,090	13,77
4,24	+170	+0,090	3,34
Final = 126,53	-	-	99,4
Perdas = 0,74	-	-	0,6

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

Um estudo realizado por Lucarini et al. (2017), mostrou que quanto menor for o tamanho da partícula, cerca de 100 mesh, melhor será a extração, devido à maior área superficial. Após a granulometria foi possível perceber que na abertura da peneira de 80 mesh, que equivale a 0,177 mm, foi concentrado 50,02% das partículas. As peneiras com menor retenção são as que fazem parte das extremidades do circuito, ou seja, 16 mesh, equivalente a uma abertura de 1,19 mm, e +170 mesh, equivalente a uma abertura de 0,088 mm, ambas com 3,34%. Portanto, em ordem crescente de retenção das frações, obteve-se: 16 = 170 < 24 < 170 < 42 < 80 mesh, respectivamente, 3,34 = 3,34 < 7,15 < 13,77 < 21,78 < 50,02%. A média obtida foi de $0,25847 \pm 0,00536$ mm e o desvio padrão foi de $0,16616 \pm 0,01359$ mm.

As frações utilizadas na granulometria foram homogeneizadas, para evitar desperdícios, e utilizadas no processo de extração do corante.

5.2.2 Extração do corante

Após as duas extrações realizadas, partindo de um volume total de 6 L de água deionizada e de 400 g de CRSM, obteve-se 5.450 L de extrato aquoso. Portanto, foram alcançados 90,83% de rendimento nesta etapa.

5.2.3 Liofilização

O extrato aquoso das CRSM foi liofilizado, como mostra a Figura 21. O objetivo desta etapa foi, por meio da desidratação, garantir a estabilidade física e química do extrato, eliminando o risco de proliferação de fungos e diminuição da sua eficácia (CUINICA; MACÊDO, 2018; ANDRADE et al., 2019). Por converter o extrato à pó, proporciona um aumento na área de contato entre o material sólido e o solvente, melhorando, assim, o processo extrativo (SAXENA; RAJA, 2014; FALKENBERG; SANTOS; SIMÕES, 2000).

Figura 21 - Extrato liofilizado das CRSM.

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

Quanto ao rendimento, o processo extrativo iniciou-se com uma massa de 400 g de cascas secas de romã moídas. Ao final, obteve-se 259,31 g de extrato aquoso liofilizado, ou seja, um rendimento de 64,8%.

5.3 Ensaios de caracterização e análise do extrato corante

5.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

Os ensaios de MEV e EDS foram utilizados para identificar a morfologia do extrato aquoso liofilizado das cascas de romã e indícios da sua composição elementar. A Figura 22 mostra os resultados referentes ao MEV em diferentes ampliações e a Figura 23, a análise EDS.

Figura 22 - Microscopia eletrônica de varredura do extrato aquoso liofilizado das cascas de romã.

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

Figura 23 - Análise EDS do extrato aquoso liofilizado das cascas de romã.

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

A microscopia indica que o extrato aquoso liofilizado das cascas de romã possui características morfológicas irregulares, pois adquire tamanhos diferentes, assim como o formato. Além disso, é possível notar superfícies rugosas, que podem ser devido ao processo de liofilização. Essas características também são observadas na pesquisa realizada por Fernandes et al. (2013). Segundo os autores, esses atributos são esperados em extratos naturais. A análise EDS, mostrada na Figura 23, indica a presença de carbono e oxigênio, por se tratar de um material orgânico, mas também, a presença de outros elementos, como os não-metais potássio e o cloro. Segundo Wesolowski e Konieczynski (2003), a grande maioria das plantas são caracterizadas pela presença de cloro e nitrogênio. Porém, na amostra analisada, não foi verificada a existência de partículas de nitrogênio. A presença desses, e de outros elementos, no extrato de romã também é relatada na pesquisa realizada por Basak e Ali (2018) e Basak e Ali (2017). Esses íons podem estar presentes no extrato na forma de sais ou óxidos (BASAK; ALI, 2018).

5.3.2 Termogravimetria (TG) e Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A caracterização térmica de extratos secos é de vital importância na avaliação da qualidade de matérias primas (CUINICA; MACÊDO, 2018). Por esse motivo, o perfil de decomposição térmica do extrato aquoso liofilizado das cascas de romã foi realizado por meio da análise termogravimétrica (TG), representada na Figura 24.

Figura 24 - Curva de TG do extrato aquoso liofilizado das cascas de romã.

DTG* - derivada da curva termogravimétrica.

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

Analisando o perfil termogravimétrico do extrato, foi verificado a presença de 4 eventos de perda de massa, mostrados na Tabela 12. Apesar de ser um extrato liofilizado, o primeiro evento de perda de massa (8,62%) pode estar associado à evaporação de água (SILVA et al., 2020) e à evaporação de umidade das biomoléculas (BASAK; ALI, 2017). Segundo Andrade et al. (2019), o limite máximo de umidade em ingredientes vegetais é de no máximo 14%. O resultado obtido no ensaio TG possibilita a determinação do teor de umidade e ajuda a controlar os parâmetros de secagem, evitando, assim, a proliferação de microrganismos, reações químicas e degradação da amostra (ANDRADE et al., 2019). Desta forma, pode-se perceber que a porcentagem do primeiro evento de perda de massa (8,62%) está dentro do limite mencionado por Andrade et al. (2019).

As perdas de massa no segundo e no terceiro evento, respectivamente 10,74 e 22,5%, podem ser atribuídos à degradação dos grupos fenólicos aromáticos ramificados presentes no extrato das cascas de romã (BASAK et al., 2018). A perda de massa do último evento (17,41%) pode ser relacionada à oxidação da massa de carvão da estrutura aromática para a alifática (BASAK et al., 2018). Segundo Andrade et al. (2019), nesta etapa, os constituintes

carbonizados da amostra ainda podem possuir matéria inorgânica e resíduos não degradáveis na atmosfera utilizada para o ensaio.

A massa de carvão residual pode ser devido à presença do cloro e do potássio, detectados no ensaio EDS (item 5.3.1) (BASAK; ALI, 2017), sendo que, ao final do ensaio, sobraram 40,73% de massa de carvão, um valor similar ao que foi relatado por Basak et al. (2018), Basak e Ali (2017) e Fernandes et al., (2013). Segundo os autores, o extrato de cascas de romã possui uma maior estabilidade térmica, quando comparados com outros extratos, como os extraídos das cascas de banana e coco, pois sua composição é rica em anéis fenólicos aromáticos, além da presença do cloro e do potássio.

Um extrato aquoso obtido de plantas e vegetais possui uma composição orgânica e inorgânica diversificada, pois existem muitas substâncias passíveis de serem extraídas com água (ANDRADE et al., 2019). Por esse motivo, não foi possível afirmar que a perda de massa ocorre devido à decomposição de um composto específico, podendo ser atribuída a diversidade de componentes presentes no extrato (SILVA et al., 2020).

Tabela 12 - Principais eventos de perda de massa do extrato aquoso liofilizado das cascas de romã submetido à análise de TG.

Eventos de perda de massa	T _i (°C)	T _f (°C)	Perda de massa (%)
1°	37,01	130,31	8,62
2°	130,31	209,85	10,74
3°	209,85	388,33	22,5
4°	388,33	581,08	17,41

Legenda: T_i = Temperatura inicial; T_f = Temperatura final

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

Pode-se observar na Figura 25 a curva resultante da análise por calorimetria exploratória diferencial do extrato aquoso liofilizado das cascas de romã.

Figura 25 - Curva de DSC do extrato aquoso liofilizado das cascas de romã.

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

Na Tabela 13 são apresentadas as temperaturas iniciais e finais dos 6 eventos observados, assim como seus picos e entalpias correspondentes, do extrato aquoso liofilizado das cascas de romã por meio da análise de DSC.

Tabela 13 - Valores de temperatura e energias da curva DSC do extrato aquoso liofilizado das cascas de romã.

Evento	T _i (°C)	T _f (°C)	T _p (°C)	ΔH (J g ⁻¹)
Endotérmico	31,2	66,98	54,2	-2,07
	66,98	135,8	102,0	-6,14
	135,8	195,0	166,6	-4,28
Exotérmico	27,9	31,2	28,6	0,58
	195,0	301,1	244,1	15,08
	301,1	349,6	349,6	7,53

Legenda: T_i = Temperatura inicial; T_f = Temperatura final; T_p = Temperatura do pico.

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

É possível perceber um pico endotérmico em 54,2 °C e outro em 102 °C. Esses dois picos podem estar relacionados ao primeiro evento de perda de massa na análise TG, que ocorreu entre 37-130 °C, e pode ser associado à dessorção de água e evaporação de componentes mais voláteis ou de menor ponto de ebulição (SILVA et al., 2020; FERNANDES et al., 2013). Segundo Andrade et al. (2019), materiais vegetais utilizados para produção de fitoterápicos possuem morfologia amorfa, que por sua vez são muito higroscópicas, podendo justificar essa evaporação inicial.

Os picos exotérmicos em 244 e 349 °C podem estar relacionados à decomposição e combustão de uma grande variedade de metabólitos secundários presentes no extrato, principalmente os compostos fenólicos (FERNANDES et al., 2013), podendo estar associados aos segundo e terceiro eventos de perda de massa na análise TG. A entalpia e a largura dos picos de extratos vegetais são de difícil reprodução, pois alguns fatores como composição variada de substâncias, que podem interagir entre si, imperfeições das partículas, perda de produtos gasosos durante o aquecimento da amostra e a presença de impurezas, podem afetar diretamente a qualidade dos picos gerados no ensaio (ANDRADE et al., 2019; FERNANDES et al., 2013).

5.3.3 Espectroscopia de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR)

A análise ATR-FTIR, por ser um método espectroscópico não destrutivo (FERNANDES et al., 2013), foi utilizada para verificar as bandas correspondentes aos principais compostos presentes no extrato aquoso liofilizado das cascas de romã. O resultado pode ser observado na Figura 26.

Figura 26 - Espectro ATR-FTIR do EAL-CRSM.

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

A banda em 3300 cm⁻¹ pode ser associada às vibrações simétricas e assimétricas das ligações H-O-H de água (SUKRI, 2019). Essa mesma banda também pode ser atribuída às vibrações das ligações -NH e -OH dos grupos -COOH (ácidos carboxílicos) (SUKRI, 2019) ou às vibrações de estiramento de grupos fenólicos -OH, presentes em diferentes compostos aromáticos do extrato, como os taninos (BASAK; ALI, 2018; SILVA et al., 2020). As bandas em 2981, 2917 e 2889 cm⁻¹ podem ser associadas ao estiramento das ligações C-H, característicos de grupos -CH₂, CH₃-O e CH₃/CH₂ em R-COOH de ácidos carboxílicos ou de etanol, sendo atribuídos à natureza dos compostos orgânicos presentes em extratos (SUKRI, 2019; FERNANDES et al., 2013). A presença de etanol é reforçada pela banda em 1176 cm⁻¹. As bandas em 1509 e 1442 cm⁻¹ podem estar relacionadas à ligação aromática -C=C- ou à vibração de flexão N-H (SUKRI, 2019; BASAK; ALI, 2018). As bandas em 1719 cm⁻¹ e 1603 cm⁻¹ podem ser atribuídas ao estiramento das ligações C=C de anéis aromáticos ou às vibrações N-H das amins e estiramento das ligações C=O dos grupos amidas e carboxílicos (SUKRI, 2019), podendo ser oriundos de aminoácidos, ácido elágico e/ou taninos hidrolisáveis. Entretanto, de acordo com Silverstein et al. (2019), esperava-se que o estiramento de C=O fosse tão proeminente quanto o do C-O, localizado em 1014 cm⁻¹. Essa diferença entre a intensidade

dos picos pode ser atribuída à variedade de substâncias presentes no extrato e a uma menor quantidade de carbonila. A banda em 1322 cm^{-1} reforça a presença de ácidos carboxílicos por meio de vibrações das dobras das ligações CH_3 e CH_2 . Além disso, essa banda pode estar associada ao estiramento das ligações do grupo funcional C-O-C, C-O-H dos ácidos orgânicos (SUKRI, 2019) ou ao estiramento das ligações C=C e C=N, sendo correspondente ao grupo nitro presente no extrato (BASAK; ALI, 2017). A banda em 1014 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento das ligações C-O ou C-N ou à deformação da ligação O-H referente aos álcoois terciários, como os flavonoides e os taninos (SUKRI, 2019; FERNANDES et al., 2013). Esses picos no intervalo entre as bandas 922 e 746 cm^{-1} podem ser associadas às vibrações das ligações -C-H- dos anéis aromáticos (BASAK; ALI, 2018; FERNANDES et al., 2013) ou à vibração do estiramento das ligações C-N. Basak e Ali (2017) mencionam também que as bandas localizadas abaixo de 1000 cm^{-1} podem ser atribuídas à presença de diferentes alcenos.

5.3.4 Espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis)

As moléculas presentes nos extratos naturais contêm cromóforos com grupos funcionais que influenciam o comprimento de onda de máxima absorção (RADICE et al., 2016). Segundo Wilson et al. (2008), a absorção da luz visível é seletiva e varia conforme a estrutura química do corante, podendo influenciar na fotoproteção, pois, uma parte dos comprimentos de onda UV sendo absorvidas pelo corante, diminui a transmitância sobre parte do espectro e, conseqüentemente, aumenta a proteção.

A impressão digital fotoquímica de extratos naturais abrange uma faixa de comprimento de onda que também inclui a região visível (RADICE et al., 2016). Portanto, o extrato das cascas de romã foi analisado quanto a sua propriedade de absorção na região do ultravioleta visível, mostrada na Figura 27.

É possível perceber que as principais bandas de absorção do extrato das cascas de romã estão localizadas em 272 e 376 nm. É conhecido que os compostos fenólicos possuem intensa absorção na região UV do espectro, sendo que os fenóis e os ácidos fenólicos exibem bandas de absorção entre 250 e 290 nm, e as flavonas e os flavonóis, bandas de aproximadamente 250 e 350 nm (SILVA et al., 2020). Alguns estudos realizados mostram que os comprimentos de onda observados no extrato analisado podem ser característicos da punicalagina, um tanino

hidrolisável, que é um dos principais compostos fenólicos presentes em extratos de cascas de romã (FUKU et al., 2016), e do ácido elágico (ROMEO et al., 2015).

Figura 27 - Espectro de absorção no ultravioleta visível do extrato aquoso das cascas de romã (*Punica granatum* L.) após diluição de 0,08 mg/ml.

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

5.3.5 Análise do perfil químico por CCDC do extrato bruto

O extrato bruto (EAL-CRSM) foi analisado por meio de comparação utilizando os padrões comerciais apresentados no item 4.6.5.1. Após aplicação dos padrões e do extrato bruto na placa cromatográfica de sílica-gel e eluição da fase móvel $\text{CHCl}_3/\text{Metanol}/\text{H}_2\text{O}$ 80:18:2 (v/v), nota-se que a Amostra 13, referente ao extrato bruto, permaneceu na origem quando revelada sob luz UV em 254 e 365 nm (Figura 28a e 28b) e apresentou um pequeno rastro verde azulado próximo à origem, quando revelada em anisaldeído sulfúrico modificado (Figura 28c). Além disso, o padrão comercial 10 (ácido cafeico) foi a única que se revelou sob incidência das duas frequências da luz UV, 254 nm e 365 nm (Figura 28b).

Nestas condições cromatográficas, os padrões empregados apresentaram uma boa distribuição ao longo da placa, no entanto, o extrato demonstrou possuir compostos mais polares do que os padrões utilizados.

Figura 28 - Resultados da CCDC do extrato bruto: (a) placa revelada com exposição à luz UV de frequência de 254nm; (b) placa revelada com exposição à luz UV de frequência de 365nm; (c) placa revelada com anisaldeído sulfúrico modificado e aplicação de calor. – 1) Galato de metila; 2) Quercetina; 3) Quercitrina; 4) Miricetina; 5) Rutina; 6) Catequina; 7) Epicatequina; 8) Ácido gálico; 9) Ácido ferúlico; 10) Ácido cafeico; 11) Ácido elágico; 12) Ácido betulínico; 13) EAL-CRSM.

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

É interessante notar também o comportamento dos padrões comerciais após as revelações. Como a maioria dessas amostras padrões apresentaram spots adicionais, pode-se indicar que algumas delas estavam impuras. Em relação as cores, os padrões comerciais

revelados com anisaldeído sulfúrico modificado apresentaram diferentes colorações. Os flavonóides revelaram em cores amareladas, alaranjadas e avermelhadas; os ácidos fenólicos apresentaram cores azuladas, violetas e verdes; e o triterpeno na cor roxa (FALKENBERG; SANTOS; SIMÕES, 2000).

5.3.6 Cromatografia líquida de alta eficiência com detector ultravioleta (CLAE-UV)

A partir do banco de dados disponível no IB-USP, em função do tempo de retenção e do espectro UV, o pico de tempo de retenção de 12,626 min pode ser identificado como sendo o ácido elágico, como pode ser observado na Figura 29 (MINENAL et al., 2014; RATNAM; BHARDWAJ; KUMAR, 2006; SALMINEN et al., 1999). De acordo com a similaridade dos espectros de UV dos picos de tempo de retenção em 11,895 min e 12,257 min com o ácido elágico, pode-se indicar que se trata de dois de seus derivados (Figura 29). Esses derivados do ácido elágico podem ser formados nas plantas por metoxilação, metilação e glicosilação de seus grupos hidroxilas (LANDETE, 2011). Os demais compostos não foram possíveis de se identificar com essa metodologia, seja por motivos de baixa concentração no extrato ou por ausência. Outros demais compostos mencionados na literatura, como a punicalagina, punicalina, delfinidina e cianidina, não constavam no banco de dados, mas são comumente encontrados em extratos derivados das cascas de romã. No caso das antocianinas, segundo Romeo et al. (2015), aproximadamente 30% delas se concentram nas cascas da romã, porém esse número pode variar de acordo com a variedade e as fases de desenvolvimento do fruto.

Figura 29 - CLAE-UV da amostra do EAL-CRSM

Fonte da molécula: VILADOMIU et al., 2013.

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

Além da identificação do espectro UV do ácido elágico, pode-se sugerir a presença da punicalagina, da punicalina, taninos hidrolisáveis majoritários da romã, e seus derivados, pois, na literatura (SUN et al., 2017; FOSS et al., 2014; VILADOMIU et al., 2013) há descrição da presença desses compostos nas cascas de romã. Ademais, os espectros UV resultantes são similares aos apresentados em pesquisas realizadas anteriormente (MACHADO et al., 2002; MINENAL et al., 2014; TERÇAS et al., 2017). Esses espectros podem ser vistos na Figura 30. No cromatograma apresentado na Figura 29, esses dois compostos podem ser identificados com um tempo de retenção (Rt) de 2,489 e 3,188 min, para as punicalaginas α e β . Entretanto, não é

possível diferenciá-los somente pelo espectro UV. O composto de tempo de retenção 2,003 min apresenta um espectro de UV que pode indicar a presença da punicalina. Apesar de dados da literatura apontarem a presença da punicalina nas formas α e β em cascas de romã (MACHADO et al., 2020), nestas condições cromatográficas é observado um único composto, sugerindo que existe somente uma das formas ou os dois compostos estão coeluinto. Além disso, segundo Landete (2011), esse tipo de tanino pode sofrer hidrólise em meio ácido e básico, com tratamento em água quente ou por ação da enzima tanase, desencadeando o ácido elágico, como pode-se observar no esquema da Figura 31.

Existem mais dois compostos, mostrados na Figura 32, que foram detectados no cromatograma com tempos de retenção (R_t) de 1,552 min (a) e 8,986 min (b), respectivamente, mas que não foi possível identificar por meio do espectro UV, seja por ausência na base de dados ou por não terem sido encontrados na literatura.

Figura 30 - Comparação dos espectros de UV da amostra do EAL-CRSM com os da literatura.

Fonte: 1. Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020); 2. Machado et al. (2002); 3. Viladomiu et al. (2013).

Figura 31 - Esquema da hidrólise da punicalagina ao ácido elágico: (a) punicalagina, (b) punicalina, (c) ácido galágico e (d) ácido elágico.

Fonte: Adaptado de Seeram et al. (2004).

Figura 32 - Espectro UV de compostos não identificados presentes na amostra de extrato aquoso liofilizado das cascas de romã: (a) Rt = 1,552 e (b) Rt = 8,986.

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

5.3.7 Determinação do pH

O pH dos EAL-CRSM nas concentrações de 20, 40, 60, 80 e 100% foi mensurado. A Tabela 14 mostra os resultados da análise. É possível notar que conforme a concentração do extrato sobre a massa do tecido aumenta, o pH diminui, porém, essa variação é baixa.

Tabela 14 - pH dos EAL-CRSM nas concentrações de 20, 40, 60, 80 e 100%.

Concentração (%)	20	40	60	80	100
Média do pH	4,17	4,16	4,09	4,07	4,06

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

5.3.8 Coordenadas colorimétricas

O EAL-CRSM na concentração de 100% foi submetido ao ensaio colorimétrico por transmitância, no qual foi realizado a leitura das coordenadas L^* , a^* e b^* , conforme mostra a Tabela 15. Por meio dos dados coletados, é possível observar pelo valor da coordenada L^* (0,56) que o extrato absorve grande parte da luz transmitida, significando que ele é muito concentrado e turvo. Além disso, as coordenadas a^* e b^* mostram que ele é mais avermelhado do que amarelo.

Tabela 15 - Leitura colorimétrica do extrato aquoso liofilizado das cascas de romã na concentração de 100%.

L^*	a^*	b^*
0,56	1,78	0,78

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

5.4 Análises colorimétricas e visuais dos tingimentos

Os resultados das análises visuais, dos dados das leituras colorimétricas por absorbância no espaço CIEL*a*b* e dos valores da força colorística (K/S) no comprimento de onda de

400nm, referentes aos tingimentos realizados em tecido de algodão, são apresentados nos itens 5.4.1, 5.4.2, 5.4.3 e 5.4.4, sendo eles: ensaio de concentração, ensaio de pH, ensaio de mordentagem simultânea com sulfato de alumínio e potássio ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e óxido de zinco (ZnO), respectivamente.

5.4.1 Ensaio de concentração

A Figura 33 mostra os extratos corante preparados nas concentrações de 20, 40, 60, 80 e 100% sobre a massa do tecido. Nota-se que, conforme a concentração aumenta, o extrato corante fica mais turvo.

Figura 33 - Extrato corante em diferentes concentrações: (a) 20%; (b) 40%; (c) 60%; (d) 80%; (e) 100%.

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

Pode-se observar na Figura 34 as amostras de tecido de algodão tingidas nas concentrações do corante de 20, 40, 60, 80 e 100%.

Figura 34 - Amostras tingidas em concentrações do corante de 20, 40, 60, 80 e 100%.

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

A Tabela 16 mostra os valores obtidos na leitura colorimétrica das amostras.

Tabela 16 - Média da leitura colorimétrica no espaço CIEL*a*b* e K/S em 400nm das amostras tingidas na concentração do corante de 20, 40, 60, 80 e 100%.

Concentração do corante (%)	Amostra	Leitura colorimétrica				
		L*	a*	b*	ΔE^*	K/S
0	CO*	93,73	0,48	1,65	1,47	0,0320
20	A01	80,21	2,83	17,47	20,25	2,2127
40	B01	76,74	3,17	20,65	24,94	3,8660
60	C01	74,09	3,70	20,94	27,02	4,9221
80	D01	72,97	3,87	21,55	28,24	5,6167
100	E01	72,20	4,45	21,23	28,64	6,3531

*CO: Amostras controle de algodão alvejado - preparadas apenas com 20mL de H₂O.

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

A partir das análises visuais e dos dados colorimétricos apresentados na Tabela 16, é possível verificar que as amostras são levemente avermelhadas (+a*) e predominantemente amareladas (+b*). Porém, por meio da coordenada L*, pode-se observar que a amostra E01 é a que apresentou menor valor, o que significa que a amostra é mais escura quando comparada com as demais. Entretanto, com relação à amostra D01, os valores foram similares. Além disso, o valor do K/S das amostras é diretamente proporcional a concentração do corante, ou seja, o

corante na concentração de 100% mostrou maior força colorística, quando comparada às demais. Entretanto, apesar da Amostra E01 apresentar um maior K/S, o seu ΔE^* é apenas 1% maior que o da amostra D01 e 6% maior que o da C01.

5.4.2 Ensaio de pH

A concentração do corante em 100% foi selecionada para os estudos de tingimento com diferentes pH (sem ajuste, 3, 7 e 11), pois apresentou maior K/S no tingimento realizado no ensaio de concentração (Item 5.4.1). A Figura 35 mostra os extratos corantes e seus respectivos pH.

Figura 35 - Solução do extrato corante na concentração de 100% com variações de pH.

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

Pode-se notar que o extrato corante, independentemente da concentração, fica mais escuro conforme o pH aumenta, ou seja, quanto mais ácido o pH, mais amarelado o extrato corante. Em pH neutro ele torna-se marrom e em pH básico a cor adquire uma tonalidade marrom escuro. Essa mudança no pH das concentrações afeta diretamente a cor final das amostras tingidas, como pode-se observar na Figura 36.

Figura 36 - Amostras tingidas na concentração do corante de 100% em pH sem ajuste, 3, 7 e 11.

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

A Tabela 17 mostra os valores referentes à análise colorimétrica realizada nas amostras tingidas na concentração de 100% com variação de pH.

Tabela 17 - Média da leitura colorimétrica no espaço CIEL*a*b* e K/S em 400nm das amostras tingidas na concentração do corante de 100% com variação de pH, em tecido de algodão.

Concentração do corante	Amostra	pH	Leitura colorimétrica				
			L*	a*	b*	ΔE^*	K/S
-	CO*	-	93,63	0,48	1,70	1,44	0,0325
100%	E01	Sem ajuste (4,06)	72,00	4,43	21,54	28,88	5,4222
	E02	3	78,30	3,61	19,53	22,99	3,0888
	E03	7	68,13	1,10	17,88	29,55	3,5890
	E04	11	61,93	3,02	19,28	36,54	5,1267

*CO: Amostras controle de algodão alvejado - preparadas apenas com 20mL de H₂O.

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

Por meio da análise visual das amostras tingidas e dos resultados da leitura colorimétrica, pode-se notar que as amostras continuam predominantemente amareladas (+b*). Entre as amostras tingidas com a concentração do corante em 100%, a amostra E04 obteve maior valor do ΔE^* . Porém, seu K/S é 5% menor quando comparado com o da amostra E01, que demonstrou maior força colorística. Portanto, pode-se identificar que o pH natural (4,06) e

o pH 11 do extrato corante oferece maior força colorística para as amostras tingidas em concentração de 100%. Comparando os ΔE^* das Amostras E01 e E04, nota-se que o ΔE^* da Amostra E04 é 21% maior que o da amostra E01.

5.4.3 Ensaio de mordentagem simultânea com sulfato de alumínio e potássio ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) e sulfato ferroso ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)

A amostras tingidas com o corante em concentração de 100% apresentaram maiores valores de K/S e ΔE^* , quando comparada às demais. Por esse motivo, essa concentração foi escolhida para o ensaio de tingimento com os mordentes $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ e $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ em mordentagem simultânea.

A Figura 37 mostra os banhos preparados com as diluições dos mordentes no extrato corante na concentração de 100% com pH sem ajuste, 3, 7 e 11.

Figura 37 - Soluções de banhos de tingimento preparados com os mordentes $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ e $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, na concentração de 100% e com variação de pH.

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

Assim como no ensaio de variação de pH, o extrato corante em meio alcalino adquire uma tonalidade marrom escuro. Porém, quando adicionamos o mordente $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, os

extratos corantes também apresentam coloração marrom escuro. A diferença está apenas nos nuances que o pH 3, 7 e 11 adquirem quando em contato com o $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, pois, o primeiro fica marrom esverdeado e os dois últimos, marrom avermelhado. O mordente $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, muda levemente a cor dos extratos corantes, deixando-os com uma tonalidade mais amarelada. Pode-se perceber também a formação de precipitados nos banhos preparados com os mordentes em pH 7 e 11, o que, segundo Singh e Bharati (2015), é natural que ocorra com a adição de NaOH. Porém, sob agitação, esse precipitado é redissolvido.

Pode-se observar na Figura 38 as amostras tingidas na concentração do corante em 100% em pH sem ajuste, 3, 7 e 11, sem e com adição de mordentes.

Figura 38 - Amostras tingidas na concentração do corante de 100% em pH sem ajuste, 3, 7 e 11, sem e com adição de mordentes ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

A Tabela 18 mostra os dados colorimétricos obtidos por meio da leitura das amostras tingidas.

Tabela 18 - Resultados da análise colorimétrica das amostras tingidas com extrato na concentração de 100% com variação de pH e acréscimo de mordentes.

Mordente	Amostra	pH	Leitura colorimétrica				
			L*	a*	b*	ΔE^*	K/S
-	CO*	-	93,71	0,48	1,78	1,32	0,0319
KAl (SO ₄) ₂ .12H ₂ O	EM01	Sem ajuste (4,06)	72,95	2,70	28,50	33,42	8,2159
	EM02	3	74,66	1,37	30,19	33,77	6,3935
	EM03	7	74,16	1,61	29,06	33,12	5,3475
	EM04	11	71,59	1,47	19,39	27,80	2,4467
FeSO ₄ 7H ₂ O	EM05	Sem ajuste (4,06)	41,57	0,29	7,21	51,96	10,3653
	EM06	3	42,72	-0,63	4,73	50,64	7,6470
	EM07	7	48,62	2,66	8,96	45,20	6,0732
	EM08	11	58,90	3,73	10,35	35,44	2,6884

*CO: Amostras controle de algodão alvejado - preparadas apenas com 20mL de H₂O.

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

Por meio da análise visual, da leitura colorimétrica e por comparação dos dados apresentados nas Tabelas 17 e 18, pode-se observar algumas modificações nas amostras tingidas com o acréscimo de mordentes. No Quadro 5 estão descritas as características de mudanças de cor mais significativas que ocorreram em cada uma das amostras.

Quadro 7 - Avaliação das alterações apresentadas entre as amostras tingidas com corante em concentração de 100% sem (E) e com (EM) adição de mordentes.

Mordente	Identificação das amostras comparadas	Mudanças percebidas
KAl (SO ₄) ₂ .12H ₂ O	E01→EM01	<ul style="list-style-type: none"> • Quase não houve alteração na luminosidade; • A amostra tornou-se mais amarelada; • O ΔE* aumentou apenas 14%; • O K/S aumentou 34%.
	E02→EM02	<ul style="list-style-type: none"> • Houve diminuição da luminosidade em apenas 5%; • A amostra tornou-se mais amarelada; • O ΔE* aumentou 32%; • O K/S aumentou 52%.
	E03→EM03	<ul style="list-style-type: none"> • Houve um aumento na luminosidade de 8%; • A amostra tornou-se mais amarelada; • O ΔE* aumentou apenas 11%; • O K/S aumentou 33%.
	E04→EM04	<p>A amostra não mostrou melhorias:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Ficou mais clara; • Quase não houve alterações nas coordenadas a* e b*; • O ΔE* diminuiu 24%; • O K/S diminuiu 52%.
FeSO ₄ .7H ₂ O	E01→EM05	<ul style="list-style-type: none"> • A amostra tornou-se 42% mais escura; • Houve queda na quantidade de vermelho, ficando quase próximo do verde (-a*). • Também houve redução no amarelo; • O ΔE* aumentou 44%; • O K/S aumentou 48%.
	E02→EM06	<ul style="list-style-type: none"> • A amostra tornou-se 45% mais escura; • A coordenada a* ficou negativa. Ou seja, ela adquiriu nuances de verde (-a*); • Houve redução na quantidade de amarelo; • O ΔE* aumentou 55%; • O K/S aumentou 60%.
	E03→EM07	<ul style="list-style-type: none"> • A amostra tornou-se 29% mais escura; • Houve um leve aumento na quantidade de vermelho e uma redução considerável de amarelo; • O ΔE* aumentou 35%; • O K/S aumentou 41%.
	E04→EM08	<ul style="list-style-type: none"> • A amostra ficou apenas 5% mais escura; • Houve uma diminuição na nuance amarela. • O ΔE* diminuiu 3%; • O K/S reduziu 48%. • O tingimento não apresentou boa igualização.

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

De modo geral, o mordente $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ deixou as amostras mais amareladas (+b*), pois esse mordente apenas intensifica o brilho do substrato, mas não altera a tonalidade da cor (MUSSAK; BECHTOLD, 2009). O mordente $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ diminuiu a luminosidade das amostras, deixando seus valores de L^* mais próximas do 0. Esse é um comportamento comum atribuído aos sais de ferro (MUSSAK; BECHTOLD, 2009). Em relação ao desempenho dos mordentes em relação às cores das amostras tingidas, o pH 11 demonstrou ser o menos indicado para ambos, por apresentarem os valores de K/S e o ΔE^* menores.

5.4.4 Ensaio de mordentagem simultânea com óxido de zinco

Para o ensaio de tingimento com mordentagem simultânea de óxido de zinco (ZnO), a concentração de 100% foi utilizada com variações no pH. Nesse ensaio, o objetivo foi avaliar o comportamento do ZnO como mordente no extrato corante e sua influência da cor e no K/S das amostras tingidas.

Na Figura 39 pode-se observar que as soluções de banho preparadas apenas com ZnO diluído em água deionizada, assim como as soluções contendo extrato corante.

Figura 39 - Soluções de banhos de tingimento preparados com óxido de zinco (ZnO), na concentração de 100% e com variação de pH.

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

Nota-se que o ZnO deixou os banhos com aspecto leitoso e, no pH 11, o extrato corante adquiriu nuances avermelhadas. Nas amostras com pH sem ajuste, os extratos corantes deixaram os tecidos mais amarelados. Porém, houve dificuldades para diluir o ZnO na solução, é um mineral quase insolúvel em meio aquoso (ALANGIR, 2018), sendo necessário o uso de um banho ultrassônico para tal e manuseio rápido das soluções para evitar decantação. Mesmo

tomando esses cuidados, alguns banhos de extrato corante não ficaram homogêneos, como os de pH sem ajuste e 7, refletindo na igualização da cor das amostras tingidas. Segundo Alangir (2018), o ZnO se dissolve na maioria dos ácidos, principalmente o HCl, porém, o ácido utilizado para ajuste de pH foi o ácido acético. O autor também menciona que o ZnO também se dissolve em meio básico com NaOH, que foi utilizado para ajustar o pH do extrato corante.

Pode-se observar na Figura 40 as amostras tingidas com extrato na concentração do corante de 100%, com pH sem ajuste, 3, 7 e 11 e com adição de ZnO.

Figura 40 - Imagens das amostras tingidas na concentração do corante de 100%, com pH sem ajuste, 3, 7 e 11 e sem e com adição ZnO.

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

Os resultados das análises colorimétricas realizadas nas amostras tingidas na concentração do corante de 100%, com pH sem ajuste, 3, 7 e 11 e com adição de ZnO encontra-se na Tabela 19.

Tabela 19 - Resultados da análise colorimétrica das amostras tingidas com extrato na concentração de 100% com variação de pH e acréscimo de ZnO.

Concentração do corante (%)	Amostra	pH	Leitura colorimétrica				
			L*	a*	b*	ΔE^*	K/S
0	CO*	-	93,71	0,19	3,19	0,87	0,0490
100	EZ01	Sem ajuste (4,16)	70,44	1,29	33,65	37,99	5,5213
	EZ02	3	72,04	0,82	28,57	33,03	4,9417
	EZ03	7	71,66	1,96	29,39	33,96	3,4096
	EZ04	11	70,17	1,94	27,46	33,54	3,3255

*CO: Amostras controle de algodão alvejado - preparadas apenas com 20mL de H₂O.

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

Por meio da análise visual e dos dados referentes à leitura colorimétrica das amostras tingidas, foi possível elaborar o Quadro 6, em que se encontra uma avaliação das alterações apresentadas nas amostras tingidas com adição de ZnO nos banhos. De modo geral, as amostras EZ01 e EZ02 foram as que mais apresentaram melhores resultados, ou seja, os valores de K/S aumentaram, quando comparadas às cores das amostras tingidas sem uso de mordente.

Quadro 8 - Avaliação das alterações apresentadas entre as amostras tingidas com corante em concentração de 100% em diferentes pH, sem (E) e com (EZ) adição de ZnO.

Concentração (%)	Identificação das amostras comparadas	Mudanças percebidas
100	E01→EZ01	<ul style="list-style-type: none"> • A amostra ficou apenas 2% mais escura; • A amostra ficou mais amarelada; • O ΔE^* aumentou 27%; • O K/S aumentou apenas 2%.
	E02→EZ02	<ul style="list-style-type: none"> • A amostra ficou apenas 8% mais escura; • O valor da coordenada a^* ficou bem próximo do verde; • A amostra ficou mais amarelada; • O ΔE^* aumentou 30%; • O K/S aumentou 38%.
	E03→EZ03	<ul style="list-style-type: none"> • A luminosidade aumentou 5%; • A amostra ficou mais amarelada; • O ΔE^* aumentou apenas 13%; • O K/S diminuiu 5%;
	E04→EZ04	<ul style="list-style-type: none"> • A luminosidade aumentou 12%; • A amostra ficou mais amarelada; • O ΔE^* diminuiu 8%; • O K/S diminuiu 35%.

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

5.5 Ensaio de solidez da cor

Os resultados dos ensaios de solidez da cor à lavagem, à fricção, ao suor alcalino, ao suor ácido e à luz das amostras de algodão tingidas com e sem mordentes, em diferentes pH e com porcentagem do corante de 100% são exibidos, respectivamente, nas Tabelas 20, 21, 22, 23 e 24.

Tabela 20 - Solidez da cor à lavagem dos tecidos de algodão tingidos com o extrato de romã em diferentes pH e mordentes.

Amostra	Porcentagem de corante (%)	pH	Mordente	Alteração da cor	Transferência da cor					
					CA	CO	PA	PES	PAC	WO
E01	100	Sem ajuste	-	2-3	5	4	5	5	5	4-5
E02		3	ZnO	4	5	4-5	5	5	5	5
E03		7		3	5	4-5	5	5	5	5
E04		11		1	5	4-5	5	5	5	5
EZ01		Sem ajuste		2	5	4-5	5	5	5	5
EZ02		3	KAl(SO ₄) ₂ . 12H ₂ O	4-5	5	4-5	5	5	5	5
EZ03		7		1	5	4-5	5	5	5	5
EZ04		11		1	5	4-5	5	5	5	5
EM01		Sem ajuste		3	5	4	5	5	5	4-5
EM02		3	FeSO ₄ . 7H ₂ O	2	5	4-5	5	5	5	5
EM03		7		4	5	4-5	5	5	5	5
EM04		11		3-4	5	5	5	5	5	5
EM05		Sem ajuste		3 Vm	5	4-5	5	5	5	5
EM06		3		2-3 Vm	5	5	5	5	5	5
EM07		7		2	5	5	5	5	5	5
EM08		11		3	5	4-5	5	5	5	5

CA – Acetato; CO – Algodão; PA – Poliamida; PES – Poliéster; PAC – Acrílico; WO – Lã; Vm: Mais vermelho.

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

Pode-se observar na Tabela 20 as notas referentes ao ensaio de solidez à lavagem. As notas atribuídas para as amostras quanto à transferência da cor para os tecidos multifibras, foram 5 para todas as fibras, com exceção da fibra de algodão, que em alguns casos obteve notas 4 e 4-5, e da fibra de lã, que em dois casos obteve nota 4-5. Em relação às notas de alteração da cor, o resultado variou, sendo as notas mais baixas atribuídas às amostras E04, EZ03, EZ04, EZ01, EM02, EM07, E01 e EM06. As notas intermediárias, solidez “razoável a boa”, foram conferidas às amostras E03, EM01, EM05, EM08 e EM04, e apenas as amostras E02, EZ02 e EM03 obtiveram nota de solidez “ótima”.

A melhora da solidez da cor em relação a aplicação de mordentes variou de acordo com o pH do corante. No caso do ZnO, houve uma ligeira melhora apenas no pH 3. Porém, a utilização do $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ mostrou melhoras na solidez da cor em todos os pH, exceto no pH 3, pois caiu de boa para ruim. O uso do mordente $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ aumentou as notas de solidez apenas nos pH sem ajuste e 11. Além disso, observou-se que os tecidos tingidos com esse mordente em pH ácido, apresentaram, após o ensaio, uma alteração no matiz, tornando-se mais avermelhadas. Segundo Silva et al., (2020) esse tipo de alteração ocorre devido à ionização de moléculas presentes no extrato originada pela solução de detergente alcalina, o que causa um deslocamento batocrômico no espectro de absorção.

Tabela 21 - Solidez da cor à fricção dos tecidos de algodão tingidos com o extrato de romã liofilizado em diferentes pH e mordentes.

Amostra	Porcentagem de corante (%)	pH	Mordente	Seco		Úmido	
				Urdume	Trama	Urdume	Trama
E01	100	Sem ajuste	-	4-5	4-5	3	4
E02		3		5	5	4	4
E03		7		4-5	4-5	4	4
E04		11		4-5	4-5	3-4	3-4
EZ01		Sem ajuste	ZnO	4-5	4-5	3-4	3-4
EZ02		3		4-5	5	3	3-4
EZ03		7		5	4-5	4	4
EZ04		11		5	5	3-4	3-4
EM01		Sem ajuste	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	5	5	3-4	3-4
EM02		3		5	5	3	3-4
EM03		7		5	5	3-4	3-4
EM04		11		5	5	4-5	4-5
EM05		Sem ajuste	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	5	5	3	3
EM06		3		4-5	5	3	3-4
EM07		7		4-5	5	3-4	4
EM08		11		5	5	4	4

CA – Acetato; CO – Algodão; PA – Poliamida; PES – Poliéster; PAC – Acrílico; WO – Lã; Vm: Mais vermelho

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

As notas de solidez à fricção (Tabela 21) mostra que para os ensaios realizados à seco, as notas das amostras variaram de 4-5 e 5, sendo consideradas “ótimas” para as amostras em todas as condições de tingimento. No caso dos ensaios executados á úmido, as notas variaram entre 3, 3-4, 4 e 4-5, consideradas de “boas à ótimas”. Segundo Singh et al. (2019), as notas de fricção à úmido podem ser inferiores em relação ao ensaio à seco, pois o corante presente na superfície do tecido úmido é responsável pela baixa resistência à fricção, causando manchas em tecidos brancos. Além disso, ainda segundo os autores, a baixa resistência também pode ser um indicativo de fraca interação corante-fibra. Por fim, de modo geral, a utilização dos mordentes não influenciou em mudanças consideráveis nas notas de solidez, sendo a aplicação no pH 11 uma exceção.

Quanto aos ensaios de solidez da cor ao suor alcalino (Tabela 22), as notas de transferência da cor variaram de boas a ótimas (3, 3-4, 4, 4-5 e 5) para todas as fibras do tecido multifibras, exceto na amostra EM01, que obteve nota 2-3 para as fibras de algodão e acrílico. No caso da alteração de cor as notas variaram entre 3, 3-4, 4 e 4-5, sendo que as amostras tingidas com $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em pH ácido e neutro, apresentaram alteração no matiz, tornando-se mais avermelhadas. Isso também pode ser explicado devido à ionização do corante causada pelo meio alcalino em que o ensaio foi realizado, o que resultou em um efeito batocrômico no espectro de absorção das moléculas do extrato.

Tabela 22 - Solidez da cor ao suor alcalino dos tecidos de algodão tingidos com o extrato de romã liofilizado em diferentes pH e mordentes.

Amostra	Porcentagem de corante (%)	pH	Mordente	Alteração da cor	Transferência da cor					
					CA	CO	PA	PES	PAC	WO
E01	100	Sem ajuste	-	4-5	4	3	3-4	3-4	3	3
E02		3		5	4-5	3-4	3-4	3-4	3-4	3
E03		7		4-5	4-5	3-4	4	4	4	3-4
E04		11		4	4-5	3-4	4	4-5	4	4
EZ01		Sem ajuste	ZnO	4	4-5	4	4-5	4-5	4-5	4-5
EZ02		3		3-4	4-5	3	3-4	3-4	3-4	4
EZ03		7		4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5	4-5
EZ04		11		3	5	4	4-5	5	4-5	4-5
EM01		Sem ajuste	KAl(SO ₄) ₂ . 12H ₂ O	4	3	2-3	3	3-4	2-3	3
EM02		3		3-4	4-5	4	4	4	4	4
EM03		7		4	4-5	3	3-4	3-4	4	4
EM04		11		4	5	4-5	5	5	4-5	4-5
EM05		Sem ajuste	FeSO ₄ . 7H ₂ O	3-4 Vm	4	3	3-4	3-4	3-4	3-4
EM06		3		4 Vm	4	3-4	4	4	4	4
EM07		7		3-4 Vm	4	3-4	4	4	3-4	3-4
EM08		11		4-5	5	4-5	5	5	5	4-5

CA – Acetato; CO – Algodão; PA – Poliamida; PES – Poliéster; PAC – Acrílico; WO – Lã; Vm: Mais vermelho.

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

Em relação ao ensaio de solidez da cor ao suor ácido, as notas obtidas em transferência da cor (Tabela 23) foram, em sua maioria, 4, 4-5 e 4 para todas as fibras do tecido multifibras, com exceção das fibras de algodão e lã nas amostras E01, EZ01, EZ02, EM01 e EM05, que receberam notas 3 e 3-4. As notas de alteração da cor variaram bastante entre as notas de solidez da cor (1-5) mas, apenas a amostra EZ04 recebeu nota “ruim” e as amostras E01 e E02 receberam nota “ótima”.

Tabela 23 - Solidez da cor ao suor ácido dos tecidos de algodão tingidos com o extrato de romã liofilizado em diferentes pH e mordentes.

Amostra	Porcentagem de corante (%)	pH	Mordente	Alteração da cor	Transferência da cor					
					CA	CO	PA	PES	PAC	WO
E01	100	Sem ajuste	-	5	4-5	3	4	4-5	4	3-4
E02		3		5	4-5	4	4-5	4-5	4-5	4
E03		7		4-5	5	4	4	4-5	4-5	4
E04		11		4	4-5	4	4-5	4-5	4-5	4-5
EZ01		Sem ajuste	ZnO	3-4	4-5	3-4	4-5	4-5	4-5	4-5
EZ02		3		4-5	4-5	3-4	4-5	4-5	4-5	4-5
EZ03		7		3	5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
EZ04		11		1-2	5	4-5	5	5	5	5
EM01		Sem ajuste	KAl(SO ₄) ₂ . 12H ₂ O	4-5	4	3-4	4	4	4	3-4
EM02		3		4	4-5	4	4	4-5	4-5	4-5
EM03		7		4-5	4-5	4	4	4-5	4-5	4
EM04		11		4-5	5	4-5	4-5	5	5	4-5
EM05		Sem ajuste	FeSO ₄ . 7H ₂ O	3-4	4-5	3-4	4	4-5	4-5	4
EM06		3		3	5	4-5	4-5	4-5	5	4-5
EM07		7		3-4	5	4	4-5	4-5	4-5	4-5
EM08		11		4-5	5	4-5	5	5	5	5

CA – Acetato; CO – Algodão; PA – Poliamida; PES – Poliéster; PAC – Acrílico; WO – Lã; Vm: Mais vermelho.

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

Por fim, no ensaio de solidez da cor à luz (Tabela 24), as amostras receberam notas entre 3 e 6, consideradas de razoáveis à excelentes, com destaque para as amostras EM05 e EM06, tingidas com corante no pH ácido e com adição do mordente FeSO₄.7H₂O, que receberam as maiores notas. Algumas amostras tornaram-se mais claras e amareladas, enquanto outras, como a E01 e a EM02, tornaram-se mais escuras. Sabe-se que um dos fatores que influenciam na estabilidade de um corante natural é a intensidade e tempo de exposição da fibra tingida aos raios gama e ultravioleta (LUCARINI et al., 2017). Essas radiações estimulam a formação de radicais livres, que atuam nas insaturações das moléculas responsáveis pela cor, rompendo-as, ocasionando o “desbotamento” da cor (LUCARINI et al., 2017).

Tabela 24 - Solidez da cor à luz dos tecidos de algodão tingidos com o extrato de romã liofilizado em diferentes pH e mordentes.

Amostra	Porcentagem de corante (%)	pH	Mordente	Alteração da cor
E01	100	Sem ajuste	-	5 Vm
E02		3		5 C
E03		7		4-5 C
E04		11		4 C
EZ01		Sem ajuste	ZnO	4 C
EZ02		3		4 C
EZ03		7		3 C
EZ04		11		4 C
EM01		Sem ajuste	KAl(SO ₄) ₂ .12H ₂ O	4 Am
EM02		3		4 E
EM03		7		4-5 C
EM04		11		4 C
EM05		Sem ajuste	FeSO ₄ .7H ₂ O	6 C
EM06		3		6 C
EM07		7		5 C
EM08		11		4 C

Am – mais amarelo; Vm – mais vermelho; C – mais claro; E – mais escuro.

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

5.6 Seleção das amostras

A partir das notas atribuídas às amostras submetidas aos ensaios de solidez da cor, seis amostras foram selecionadas para os estudos de caracterização dos tecidos tingidos, como MEV e EDS, desempenho da cor a lavagem, ATR-FTIR, proteção UV e atividade biológica. A Tabela 25 auxilia na identificação das amostras tingidas e dos padrões, como as de algodão sem tingimento (CO) e as de algodão com ZnO (pZnO), bem como de seus ciclos de lavagem. A Amostra E01 é considerada um padrão frente às demais amostras tingidas, já que não houve ajuste de pH do extrato e nem adição de mordente em seu tingimento.

Tabela 25 – Identificação das amostras tingidas selecionadas e padrões.

Amostra	Corante	ZnO	KAl(SO ₄) ₂ .12H ₂ O	FeSO ₄ .7H ₂ O	pH	Lavagens
CO-00	-	-	-	-	-	0
CO-05	-	-	-	-	-	5
CO-10	-	-	-	-	-	10
CO-15	-	-	-	-	-	15
CO-20	-	-	-	-	-	20
pZnO-00	-	X	-	-	8,14	0
pZnO-05	-	X	-	-	8,14	5
pZnO-10	-	X	-	-	8,14	10
pZnO-15	-	X	-	-	8,14	15
pZnO-20	-	X	-	-	8,14	20
E01-00	X	-	-	-	4,06	0
E01-05	X	-	-	-	4,06	5
E01-10	X	-	-	-	4,06	10
E01-15	X	-	-	-	4,06	15
E01-20	X	-	-	-	4,06	20
E02-00	X	-	-	-	3	0
E02-05	X	-	-	-	3	5
E02-10	X	-	-	-	3	10
E02-15	X	-	-	-	3	15
E02-20	X	-	-	-	3	20
E03-00	X	-	-	-	7	0
E03-05	X	-	-	-	7	5
E03-10	X	-	-	-	7	10
E03-15	X	-	-	-	7	15
E03-20	X	-	-	-	7	20
EZ02-00	X	X	-	-	3	0
EZ02-05	X	X	-	-	3	5
EZ02-10	X	X	-	-	3	10
EZ02-15	X	X	-	-	3	15
EZ02-20	X	X	-	-	3	20
EM04-00	X	-	X	-	11	0
EM04-05	X	-	X	-	11	5
EM04-10	X	-	X	-	11	10
EM04-15	X	-	X	-	11	15
EM04-20	X	-	X	-	11	20
EM08-00	X	-	-	X	11	0
EM08-05	X	-	-	X	11	5
EM08-10	X	-	-	X	11	10
EM08-15	X	-	-	X	11	15
EM08-20	X	-	-	X	11	20

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

5.7 Análise e caracterização dos tecidos tingidos

5.7.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

Os ensaios de MEV e EDS foram utilizados para verificar a presença de partículas na superfície do tecido, provenientes do extrato, dos mordentes utilizados ou a partir de residuais do pré-tratamento de alvejamento empregado no tecido de algodão. As amostras avaliadas, assim como os resultados, são apresentadas no Quadro 7.

Quadro 9 - Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia por energia dispersiva da amostra padrão pZnO e das amostras tingidas com extrato aquoso liofilizado de romã.

Amostra	MEV	EDS
pZnO	<p>2000x</p>

Continua.

Continuação. Quadro 10 - Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia por energia dispersiva da amostra padrão pZnO e das amostras tingidas com extrato aquoso liofilizado de romã.

E01	<p>2000x</p>
E02	<p>2000x</p>
E03	<p>1000x</p>

Continua.

Conclusão. Quadro 11 - Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia por energia dispersiva da amostra padrão pZnO e das amostras tingidas com extrato aquoso liofilizado de romã.

EZ02	<p>1000x</p>	<p>A6_ponto 02</p>
EM04	<p>1000x</p>	<p>A12_ponto03</p>
EM08	<p>2000x</p>	<p>A16_Ponto 05</p>

Legenda: (pZnO) amostra padrão CO/ZnO; (E01) amostra tingida com extrato com pH sem ajuste – 4,06; (E02) amostra tingida com extrato com pH 3; (E03) amostra tingida com extrato com pH 7; (EZ02) amostra tingida com extrato com pH 3 e adição de ZnO; (EM04) Amostra tingida com extrato com pH 11 e adição de $KAl(SO_4)_2$; (EM08) Amostra tingida com extrato com pH 11 e adição de $FeSO_4$.

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

É possível perceber que na amostra pZnO, além de zinco, existe a presença de prata. A amostra E01 possui resquícios de cálcio e alumínio; a E02, de potássio, titânio, ferro e silício; a E03 possui fragmentos de cálcio e magnésio; a EZ02, de cálcio, potássio, ferro, sódio, magnésio, alumínio e silício; a EM04, de prata; e a EM08 possui resíduos de cloro, cálcio, potássio, titânio, ferro, sódio, magnésio e silício. Na amostra EZ-02, apesar de ter sido

acrescentado ZnO no seu tingimento, não foi detectado a presença de zinco em sua superfície. Conforme relatado em algumas pesquisas, a presença de metais e não metais, como Fe, Ca, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, K, Mg, Mn, Mo, Na, Rb, Sc, Se, Sn, Sr e Zn, é bastante comum em tecidos celulósicos tingidos com corantes naturais (BASAK; ALI, 2018; LEE et al., 2017) e também em extratos vegetais (WAHEED et al., 2004; WESOŁOWSKI; KONIECZYNSKI, 2003; PEREIRA et al., 2014). Porém, também deve-se considerar a presença de titânio e da prata devido a um possível manuseio inadequado das amostras e contato com objetos revestidos com esses elementos. A presença de ferro em EM08 pode ser devido ao uso do mordente FeSO_4 .

Com o intuito de averiguar se algumas dessas partículas presentes nas amostras tingidas poderiam ser do processo de alvejamento, as amostras do tecido cru e as amostras do tecido padrão branco utilizado sem lavagem e após 5, 10, 15 e 20 ciclos de lavagem, foram igualmente analisadas, como mostra o Quadro 8.

Pode-se perceber que o tecido de algodão cru apresentou resquícios de cloro, potássio, sódio, magnésio, cálcio e alumínio. Após o alvejamento, no tecido sem nenhuma lavagem (CO-00), foi registrado a presença de cloro, sódio, cálcio, alumínio e silício. A partir do quinto ciclo de lavagem, os tecidos não apresentaram nenhuma partícula em suas superfícies. Desta forma, pode-se sugerir que as lavagens retiraram as partículas que, provavelmente, estavam no algodão cru e que, mesmo após o alvejamento, não foram removidas.

Portanto, pode-se supor que alguns contaminantes são resquícios do processo de alvejamento, outros são oriundos do extrato e dos mordentes e de um possível manuseio inadequado das amostras.

Quadro 12 - Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Energia Dispersiva da amostra de tecido de algodão cru, do padrão branco de algodão (CO) com 0, 5, 10, 15 e 20 ciclos de lavagem.

Amostra	MEV	EDS
Algodão cru	<p>2000x</p>	<p>Algodão cru_01</p> <p>Full Scale 4376 cts Cursor: 10.148 (5 cts)</p>
CO-00	<p>2000x</p>	<p>P Branco_ponto 06</p> <p>Full Scale 5918 cts Cursor: 10.080 (10 cts)</p>
CO-05	<p>2000x</p>	<p>05_03</p> <p>Full Scale 3453 cts Cursor: 10.082 (11 cts)</p>
CO-10	<p>2000x</p>	<p>10_04</p> <p>Full Scale 601 cts Cursor: 10.115 (5 cts)</p>

Continua.

Conclusão. Quadro 13 - Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Energia Dispersiva da amostra de tecido de algodão cru, do padrão branco de algodão (CO) com 0, 5, 10, 15 e 20 ciclos de lavagem.

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

5.7.2 Desempenho da cor a lavagem

Em um artigo têxtil tingido, seja com a utilização de corantes sintéticos ou naturais, é importante a durabilidade da cor durante o uso e cuidados da peça (SALEM et al., 2010). Contudo, pelo motivo de, geralmente, os corantes naturais possuírem propriedades de solidez da cor baixas (SHAHID; ISLAM; MOHAMMAD, 2013), é inevitável esse tipo de alteração conforme o têxtil vai sendo submetido a lavagens. Por isso, foi realizado o ensaio de desempenho a lavagem das amostras selecionadas. A Tabela 26 mostra a leitura colorimétrica das amostras sem lavagem e após 5, 10, 15 e 20 ciclos de lavagem.

Pode-se perceber que, mesmo sendo amostras que obtiveram notas entre 3 e 5 no ensaio de solidez da cor à lavagem – alteração da cor, a força colorística (K/S) de todas apresentaram valores menores a partir do quinto ciclo, o K/S das amostras não oscila mais do que 0,5. Esses dados podem ser reforçados com o apoio dos resultados da análise ATR-FTIR, discutidos no item 5.7.3, em que foi possível perceber a queda da intensidade e da concentração do extrato nas bandas de 1719 e 1573 cm^{-1} das amostras a partir, também, do quinto ciclo.

Em relação à luminosidade, todas as amostras tornam-se mais claras, com destaque para a amostra EM08. Nas coordenadas a^* e b^* , todas as amostras ficaram menos amarelas e avermelhadas, com exceção das amostras E03, EZ02 e EM04, que sofreram um aumento no valor de a^* , indicando que ficaram mais avermelhadas conforme o passar dos ciclos de lavagem.

Tabela 26 - Leitura colorimétrica das amostras tingidas selecionadas após ciclos de lavagem.

Amostra	Mordente	pH	Ciclo de lavagem	Leitura colorimétrica				
				L*	a^*	b^*	ΔE^*	K/S
E01-00	-	Sem ajuste	0	73,77	3,47	23,38	-	5,49
E01-05			5	76,99	3,52	19,01	4,75	1,19
E01-10			10	74,11	3,1	16,85	6,01	1,20
E01-15			15	73,93	2,68	15,40	7,48	1,12
E01-20			20	73,1	2,80	14,56	8,37	1,10
E02-00	-	3	0	77,90	3,87	19,09	-	3,08
E02-05			5	79,70	3,55	18,94	2,35	0,95
E02-10			10	77,31	3,06	16,01	4,45	0,89
E02-15			15	76,28	2,43	14,12	6,52	0,86
E02-20			20	76,10	2,78	13,74	6,88	0,83
E03-00	-	7	0	70,39	1,29	17,55	-	2,61
E03-05			5	73,62	2,39	14,61	4,7	1,07
E03-10			10	73,03	2,38	13,10	5,42	0,98
E03-15			15	73,73	2,32	12,48	6,31	0,89
E03-20			20	73,59	2,46	12,14	6,54	0,86
EZ02-00	ZnO	3	0	72,41	0,96	29,50	-	4,72
EZ02-05			5	76,95	2,88	27,60	5,11	1,90
EZ02-10			10	75,12	2,68	22,41	7,93	1,59
EZ02-15			15	75,18	2,28	19,10	11,01	1,28
EZ02-20			20	75,29	1,72	16,41	13,60	1,10
EM04-00	KAl(SO ₄) ₂ .12H ₂ O	11	0	74,45	1,61	19,47	-	1,84
EM04-05			5	75,45	1,71	12,55	6,93	0,89
EM04-10			10	75,53	1,75	10,59	8,87	0,73
EM04-15			15	76,71	1,73	9,41	10,23	0,62
EM04-20			20	77,85	1,70	8,8	11,11	0,53
EM08-00	FeSO ₄ .7H ₂ O	11	0	61,29	3,17	9,93	-	2,25
EM08-05			5	62,48	1,84	7,93	4,32	1,64
EM08-10			10	64,77	2,1	8,04	5,82	1,34
EM08-15			15	65,0	2,0	7,61	6,2	1,29
EM08-20			20	69,05	1,81	7,85	9,58	0,98

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

5.7.3 Espectroscopia de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR)

O ATR-FTIR foi utilizado para verificar as possíveis interações e modificações químicas entre o corante, o tecido de algodão e os mordentes utilizados durante e após os vinte ciclos de lavagens. Foram ensaiadas as amostras E01, E02, E03, EZ02, EM04 e EM08, pois foram as amostras que apresentaram melhores notas de solidez da cor. Os resultados podem ser observados na Figura 41.

Figura 41 - Espectro ATR-FTIR das amostras E01, E02, E03, EZ02, EM04 e EM08 com 0, 5, 10, 15 e 20 ciclos de lavagens: (a) Tingimento com extrato com pH sem ajuste (4,06); (b) Tingimento com extrato com pH 3; (c) Tingimento com extrato com pH 7; (d) Tingimento com extrato com pH 3 e adição de ZnO; (e) Tingimento com extrato com pH 11 e adição de $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$; (f) Tingimento com extrato com pH 11 e adição de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

Após a análise dos espectros das amostras lavadas e não lavadas, foi possível perceber que não houve alterações significativas nas bandas das amostras tingidas com o extrato em relação ao padrão de algodão, mesmo naquelas em que há adição de mordentes. Basak e Ali (2017) também registraram esse comportamento em sua pesquisa, e levantam a hipótese de que isso pode ser devido à baixa porcentagem de extrato na superfície das amostras tingidas. As únicas regiões em que se pode perceber alterações significativas são destacadas nos espectrogramas da Figura 41(a-f). As bandas destacadas em I, II, II, IV, V e VI, de 1718 e 1619 cm^{-1} , 1719 e 1619 cm^{-1} , 1716 e 1635 cm^{-1} , 1728 e 1624 cm^{-1} , 1643 e 1573 cm^{-1} , e 1642 cm^{-1} , respectivamente, podem estar associadas ao estiramento das ligações C=O do ácido elágico, anteriormente identificado no ensaio de CLAE-UV (item 5.3.6) ou às vibrações das ligações NH_2 das moléculas de proteína (BASAK; ALI, 2018) presentes no extrato das cascas das romãs. Conforme os ciclos de lavagem vão sendo executados, é possível verificar que a partir do quinto ciclo, apenas os picos nas regiões de 1600 cm^{-1} permanecem, podendo indicar uma diminuição da concentração e da intensidade do extrato na superfície do tecido. Contudo, isso não significa que não existam compostos, como o ácido elágico, no tecido de algodão, já que em seu processo

de tingimento, o corante provavelmente é adsorvido nas regiões amorfas da fibra e, posteriormente, se difunde em seu interior (SALEM, 2010). Além disso, a análise ATR-FTIR permite avaliar apenas a superfície do substrato.

5.7.4 Proteção UV

É de fundamental importância em um artigo têxtil funcional a sua durabilidade à lavagem. Para materiais descartáveis, a propriedade funcional pode ser temporária, porém, para outros tipos de aplicações, ela deve ser razoavelmente resistente a esse processo (PRABHU; TELI, 2014). Os valores de FPU das amostras padrões e de todas as amostras tingidas com o extrato das cascas de romã é mostrado na Tabela 27.

Tabela 27 – Valores de FPU das amostras tingidas com extrato aquoso das cascas de romã.

Amostra	Mordente	pH	Valor FPU	Classificação FPU	Categoria de proteção
pCO	-	-	2.83	-	-
pZnO	ZnO	8,14	4.23	-	-
E01	-	Sem ajuste	25.2	25 – 39	Muito Boa
E02		3	19.0	15 – 24	Boa
E03		7	21.95	15 – 24	Boa
E04		11	20.4	15 – 24	Boa
EZ01	ZnO	Sem ajuste	19.2	15 – 24	Boa
EZ02		3	22.05	15 – 24	Boa
EZ03		7	18.5	15 – 24	Boa
EZ04		11	19.9	15 – 24	Boa
EM01	KAl(SO ₄) ₂ .12H ₂ O	Sem ajuste	33.2	25 – 39	Muito boa
EM02		3	23.0	15 – 24	Boa
EM03		7	18.7	15 – 24	Boa
EM04		11	13.75	-	-
EM05	FeSO ₄ .7H ₂ O	Sem ajuste	34.7	25 – 39	Muito boa
EM06		3	20.8	15 – 24	Boa
EM07		7	22.6	15 – 24	Boa
EM08		11	17.5	15 – 24	Boa

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

De acordo com a ASTM D6603-19, os tecidos padrões pCO e pZnO, e a amostra EM04 não são categorizados como protetores UV, pois seus valores FPU são menores do que 15. As amostras E01, EM01 e EM05, respectivamente, sem adição de mordentes, com adição do mordente KAl(SO₄)₂.12H₂O e com adição do mordente FeSO₄.7H₂O, e todas sem ajuste de pH do extrato, apresentaram classificação FPU de 25-39, equivalente a uma proteção UV “Muito boa”.

As demais amostras tiveram seus fatores de proteção melhorados, quando comparados aos das amostras padrões, obtendo categorização “Boa”. É importante ressaltar que essas categorizações são apreciáveis apenas no tecido estudado, pois as propriedades físicas dos tecidos, como espessura e estrutura, podem modificar a proporção de luz UV transmitida (LUCARINI et al., 2017; WILSON et al., 2008).

As categorias mais altas de proteção podem estar relacionadas às notas altas de solidez da cor à luz, mencionadas no Item 5.5, pois os taninos, como o ácido elágico, as α e β punicalaginas e a punicalina, ajuda a absorver a energia UV absorvida e possuem boa fotoestabilidade (KIM, 2015; PAUL, 2015). Aliás, as moléculas de ácido elágico, α e β punicalagina e punicalina podem agir diretamente na fotoproteção cutânea, como foi demonstrado em trabalhos anteriores (GORGISEN et al., 2020; MILANI et al., 2018; PARRADO et al., 2018; BACCARIN; SENNA, 2017; BACCARIN et al., 2015; AFAQ et al., 2005). Além disso, geralmente, quanto mais escura for a cor, maior será sua proteção UV, devido ao aumento da absorção de UV (WILSON et al., 2008; SARKAR, 2004; GONG et al., 2019), como pode ser observado nos valores colorimétricos de L^* (Tabela 26) atribuídos às amostras categorizadas como proteção UV “Muito boa”. Segundo Wilson et al. (2008), para um tecido ser categorizado como “Excelente”, ele deve possuir valores de L^* próximos ou inferiores a 38. Valores assim não foram observados nos ensaios colorimétricos realizados anteriormente.

As propriedades de absorção no ultravioleta visível do extrato, apresentadas no item 5.3.4, podem ser relacionadas às propriedades de foto proteção, pois os compostos fenólicos, presentes no extrato das cascas de romã, geralmente absorvem a luz UV na região de 280-315 nm, o que indicaria proteção UVB (SILVA et al., 2020; RADICE et al., 2016; ALIHOSSEINI; SUN, 2011).

As amostras selecionadas após os ensaios de solidez da cor, devidamente identificadas na Tabela 25, depois de serem submetidas aos 5, 10, 15 e 20 ciclos de lavagem, também foram ensaiadas quanto a proteção UV, com o intuito de verificar aproximadamente o número de lavagens que a propriedade de fotoproteção permaneceria no tecido tingido com o extrato das cascas de romã. Os resultados são exibidos na Tabela 28.

Tabela 28 - Proteção UV das amostras após ciclos de lavagem.

Amostra	Mordente	pH	Ciclos de lavagem	Valor FPU	Classificação FPU	Categoria de proteção
pZnO-00	ZnO	8,14	0	4.23	-	-
pZnO-05	ZnO		5	2.98	-	-
pZnO-10	ZnO		10	2.78	-	-
pZnO-15	ZnO		15	2.62	-	-
pZnO-20	ZnO		20	2.72	-	-
E01-00	-	Sem ajuste	0	25.2	25 – 39	Muito boa
E01-05			5	14.6	-	-
E01-10			10	14.6	-	-
E01-15			15	13.0	-	-
E01-20			20	13.1	-	-
E02-00	-	3	0	19.0	15 – 24	Boa
E02-05			5	11.2	-	-
E02-10			10	9.84	-	-
E02-15			15	10.8	-	-
E02-20			20	8.47	-	-
E03-00	-	7	0	21.95	15 – 24	Boa
E03-05			5	12.7	-	-
E03-10			10	11.0	-	-
E03-15			15	10.0	-	-
E03-20			20	10.5	-	-
EZ02-00	ZnO	3	0	22.05	15 – 24	Boa
EZ02-05			5	16.4	15 – 24	Boa
EZ02-10			10	16.5	15 – 24	Boa
EZ02-15			15	12.9	-	-
EZ02-20			20	15.8	15 – 24	Boa
EM04-00	KAl (SO ₄) ₂ .12H ₂ O	11	0	13.75	-	-
EM04-05			5	12.4	-	-
EM04-10			10	7.85	-	-
EM04-15			15	9.44	-	-
EM04-20			20	9.36	-	-
EM08-00	FeSO ₄ .7H ₂ O	11	0	17.5	15 – 24	Boa
EM08-05			5	15.4	15 – 24	Boa
EM08-10			10	15.2	15 – 24	Boa
EM08-15			15	14.1	-	-
EM08-20			20	9.92	-	-

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

Por meio dos resultados apresentados é possível perceber que a maioria das amostras não conseguiram manter a propriedade de proteção UV a partir do quinto ciclo de lavagem. Com exceção de EZ02, com adição de ZnO, e EM08, com adição de FeSO₄.7H₂O, que permaneceram com a avaliação “Boa” até o décimo ciclo de lavagem. É curioso observar que em EZ02, obteve-se categorização “Boa” no vigésimo ciclo de lavagem, mas no décimo quinto

não. Isso pode ser devido às inconsistências da cor no processo de tingimento, o que naturalmente pode acontecer com corantes naturais.

A perda da propriedade de proteção UV pode estar associada à diminuição da concentração e da intensidade do extrato nas amostras, como pôde ser percebido nas análises de ATR-FTIR (item 5.7.3), e a perda da cor decorrente do processo de lavagem. A não perda da propriedade em EZ02, pode ser atribuído à propriedade bloqueadora de UV do ZnO, principalmente na região UVA (BROASCA et al., 2013; ALANGIR, 2018; CONWAY, 2016). As notas para a amostra EM08, pode ser devido à propriedade do mordente FeSO_4 escurecer o extrato corante, e, conseqüentemente, o tecido tingido (MUSSAK; BECHTOLD, 2009).

5.7.5 Atividade biológica

As bactérias *Klebsiella pneumoniae* e *Staphylococcus aureus* são microrganismos que geralmente crescem em materiais têxteis e podem ser nocivas para a saúde humana (LEE et al., 2017), assim como a *Acinetobacter baumannii*, responsável por causar graves complicações e infecções na pele (YAMAZAKI; NAKAMURA, NÚÑEZ, 2017), foram utilizadas neste e ensaio.

Conforme as Figuras 42, 43 e 44 mostram, tanto os tecidos padrões (CO-00 e pZnO-00) quanto os tecidos tingidos (E01-00, E02-00, E03-00, EZ02-00, EM04-00 e EM08-00) não apresentaram halo de inibição para nenhuma das bactérias testadas.

Existem diversas pesquisas que demonstram atividade antibacteriana de tecidos tingidos com corantes naturais (SINGH et al., 2019; LEE et al., 2017; LEE; HWANG; KIM, 2009; PRABHU; TELI, 2014; SILVA et al., 2018) e outras que apontam a atividade do extrato de cascas de romã frente à microrganismos diversos, como ao *Staphylococcus aureus* (TRINDADE; FONSECA; JUIZ, 2009; PAGLIARULO et al., 2016; AL-ZOREKY, 2009; MACHADO et al., 2003; KHARCHOUFI et al., 2018). Com o intuito de verificar se a ausência de atividade das amostras tingidas foi devido a inconstâncias oriundas do processo de tingimento, o extrato aquoso liofilizado das cascas de romã também foi avaliado. Como pode-se observar na Figura 45, o extrato não apresentou potencial antibacteriano para nenhuma das bactérias analisadas, sendo os halos formados ao redor de alguns discos embebidos com o extrato, consequência da migração de pigmento do centro para a periferia das amostras. A ausência de atividade antibacteriana pode ter origem ambiental, pois as condições macro e

micro em que a planta se desenvolve pode influenciar na sua composição e, conseqüentemente, na sua atividade (WESOLOWSKI; KONIECZYNSKI, 2003), e origem no processo de secagem da matéria-prima (ANDRADE et al., 2019). Entretanto, não se pode descartar a hipótese de que em uma concentração de bactérias menor, em relação a que foi utilizada neste ensaio (10^8), o extrato poderá apresentar algum potencial, já que o ensaio CLAE-UV (item 5.3.6), indicou a presença de ácido elágico e seus derivados, bem como a possível presença da punicalagina, um tanino elágico, principais componentes com atividade antibacteriana (LEE; HWANG; KIM, 2009; MACHADO et al., 2002).

Figura 42 - Amostras de tecido de algodão tingidas e não tingidas com EAL-CRSM submetidas a ensaio bacteriano com *Acinetobacter baumannii*.

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

Figura 43 - Amostras de tecido de algodão tingidas e não tingidas com EAL-CRSM submetidas a ensaio bacteriano com *Klebsiella pneumoniae*.

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

Figura 44 - Amostras de tecido de algodão tingidas e não tingidas com EAL-CRSM, submetidas a ensaio bacteriano com *Staphylococcus aureus*.

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

Figura 45 – EAL-CRSM em diferentes concentrações submetido a ensaio bacteriano com *Klebsiella pneumoniae*, *Staphylococcus aureus* e *Acinetobacter baumannii*.

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

5.8 Interações químicas do extrato corante e os mordentes com a fibra de algodão

Neste item da pesquisa, a intenção é propor possíveis interações químicas entre o extrato corante das cascas de romã e os mordentes (FeSO_4 , $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ e ZnO) com a fibra do tecido utilizado nos ensaios de tingimento, caracterizado como 100% algodão (item 5.1). A análise por CLAE-UV (item 5.3.6) o ácido elágico foi identificado e ele será utilizado nessa proposta. Como na análise por CLAE-UV sugere-se a presença das α e β punicalaginas e punicalina, essa reação, possivelmente, ocorreria da mesma forma entre as moléculas desses compostos e a celulose. Entretanto, as interações podem ser uma reação combinada de muitos constituintes fitoquímicos presentes no extrato (JOSE; PANDIT; PANDEY, 2019).

Com base no comportamento das amostras tingidas nos ensaios de solidez da cor (item 5.5), a caracterização e desempenho (item 5.7) dos tecidos, e a possível influência do pH do extrato nas classificações obtidas, foi possível elaborar alguns esquemas de interação entre a celulose e o corante e entre os mordentes, o corante e a celulose, ilustrados nas Figuras 46 e 47, respectivamente.

Figura 46 – Duas possíveis interações por pontes de hidrogênio entre o extrato corante e a fibra celulósica.

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

O corante de casca de romã, segundo Samanta e Konar (2011) e Vankar (2017), atua como um corante direto, ou seja, sua interação com a fibra celulósica acontece por pontes de hidrogênio entre o grupo fenólico do ácido elágico presente no corante natural e as hidroxilas da celulose (Figura 46a) ou entre a carbonila do ácido elágico e as hidroxilas da celulose (Figura 46b) (SALEM, 2010; JOSE; PANDIT; PANDEY, 2019). Esse tipo de interação, quando comparada às eletrovalentes ou covalentes, é fraca e, por esse motivo, geralmente, as notas de solidez são baixas (SALEM, 2010). Entretanto, ao observar as notas de solidez da cor de acordo com a variação da acidez do extrato, foi possível notar que quando não há adição de mordentes e o pH do corante é ácido, as notas de solidez das amostras são mais altas. Portanto, pode-se propor que ao acidificar o extrato, outro tipo de ligação deve ocorrer.

Quando há adição de mordentes (sais metálicos), a interação é diferente, já que esses compostos criam um elo entre o corante e a fibra (SINGH; BHARATI, 2015). Neste caso, os mordentes se dissociam em íons metálicos e ocorre uma quelatação (ligação de coordenação) entre os íons metálicos e os grupos hidroxílicos do ácido elágico (FUKU et al., 2016), que se ligam às hidroxilas da celulose, como pode-se observar no esquema da Figura 47 e, similarmente, como também foi proposto por Silva et al., (2020). Entretanto, com a sugestão da presença das α e β punicalaginas e da punicalina no EAL-CRSM, estima-se que o mesmo tipo de ligação ocorra entre seus grupos hidroxílicos e os íons metálicos. De acordo com as notas de solidez da cor, foi possível perceber que essa reação tem preferência por pH básico, com exceção do ZnO, que atuou melhor em pH ácido.

Figura 47 - Interação química entre o ácido elágico, a fibra celulósica e os mordentes.

Met^+ : íons metálicos dos mordentes ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ e ZnO).

Fonte: Bryna Tieme Haraki Otaviano (2020).

6 CONCLUSÃO

Utilizar matérias primas de origens vegetal e residual, como as cascas de romã, para produção de corantes naturais, pode reduzir os desperdícios agroindustriais e colaborar com a manutenção da biodiversidade ambiental. Além disso, devido à presença de substâncias ativas, como taninos hidrolisáveis e flavonoides, sua aplicação como corante e fármaco pode agregar valor ao produto têxtil.

Em relação ao método extrativo, é de grande importância conhecer a polaridade das moléculas dos compostos de interesse, para melhor escolha do solvente. Além disso, é necessário cuidar para não as expor a temperaturas muito altas. Deste modo, na pesquisa, a decocção mostrou-se eficaz, pois o rendimento obtido foi de quase 64%.

Quanto aos ensaios de caracterização do EAL-CRSM, o MEV indicou que o extrato liofilizado possuía características morfológicas irregulares e superfície rugosa, além de apresentar resquícios de metais e não-metais. Nos ensaios térmicos, o perfil termogravimétrico indicou quatro eventos de perda de massa, podendo ser atribuídos à decomposição de diversos compostos presentes no extrato. O ensaio ATR-FTIR indicou a presença de vários grupos funcionais que podem ser atribuídos aos taninos. O ensaio de espectroscopia no ultravioleta visível indicou bandas de absorção localizadas em 272 e 376nm, podendo ser um indicativo da presença de compostos fenólicos.

Por meio da análise química por CCDC do EAL-CRSM (extrato bruto), somente o ácido elágico pôde ser identificado nas condições cromatográficas testadas. Já no ensaio por CLAE-UV, por meio do banco de dados utilizado foi possível identificar o ácido elágico e alguns de seus derivados. Além disso, comparando os espectros UV encontrados no extrato com os da literatura, sugere-se a presença das α e β punicalaginas e da punicalina.

No que diz respeito ao EAL-CRSM diluído em água para preparação dos banhos de tingimentos, o pH do extrato na concentração de 100% sobre a massa do tecido ficou em torno de 4,06 e suas coordenadas colorimétricas indicaram que ele era concentrado e turvo, com predominância do vermelho ao amarelo.

Os tingimentos realizados na concentração do corante de 100% proporcionaram uma tonalidade amarela mais escura ao tecido e melhor força colorística (K/S). Em relação às variações no pH do corante, pode-se identificar que o pH natural (4,06) e 11 ofereceu menores valores de L^* e maior força colorística (K/S). No ensaio de tingimento com mordentagem simultânea, nota-se que o mordente $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ deixa as amostras mais amareladas e o mordente $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ as deixa mais escuras. Porém, ambos, quando aplicados em pH 11, ocasionaram diminuição do K/S e do ΔE^* . O ensaio com tratamento simultâneo de ZnO deixou as amostras mais amareladas, sendo o pH ácido o mais favorável para aumento da força colorística (K/S).

Em relação ao ensaio de solidez da cor à lavagem, as notas de transferência da cor variaram de boas a ótimas. Entretanto, as notas de alteração da cor diversificaram conforme o pH e os mordentes utilizados, sendo o pH ácido para as condições sem mordente e com ZnO mais indicadas, e o pH básico para as condições com os mordentes $KAl(SO_4)_2$ e $FeSO_4$.

As notas de solidez à fricção mostraram que para os ensaios realizados à seco, as notas das amostras variaram de 4-5 e 5, sendo consideradas “ótimas” em todas as condições de

tingimento. No caso dos ensaios executados á úmido, as notas variaram entre 3, 3-4, 4 e 4-5, consideradas de “boas à ótimas”. Nos ensaios de solidez ao suor alcalino e ácido, as notas de transferência variaram de 3 a 5 e, no caso da alteração da cor, as amostras se comportaram igual as do ensaio de solidez à lavagem. Por fim, as notas referentes ao ensaio de solidez da cor à luz ficaram, majoritariamente, em torno de 4 a 5. Porém, as amostras tingidas em pH ácido com o uso do mordente FeSO_4 , atingiram nota 6.

As análises e caracterizações dos tecidos tingidos selecionados após os ensaios de solidez da cor, demonstraram que as amostras apresentaram resquícios de partículas de metais e não-metais em suas superfícies, vindas do próprio extrato, do processo de alvejamento ou de possíveis contaminações de manuseio. O ATR-FTIR, utilizado para analisar a superfície das amostras tingidas, mostraram que a porcentagem de corante, em relação ao tecido de algodão, é muito pequena, havendo modificações apenas nas regiões entre 1718 e 1573 cm^{-1} , que podem estar associadas ao estiramento das ligações C=O do ácido elágico, identificado no ensaio de CLAE-UV.

Quanto ao desempenho da cor à lavagem após 20 ciclos, todas as amostras tiveram alteração da cor, com aumento de luminosidade (L^*) e diminuição da força colorística (K/S) a partir do quinto ciclo. No ensaio de proteção UV, a maioria das amostras foram classificadas com FPU “Boa” e três delas como “Muito boa”, de acordo com a norma ASTM D6603:2019. Todavia, apenas as amostras tingidas com acréscimo de ZnO e FeSO_4 mantiveram essa funcionalidade após cinco ciclos de lavagem, com duração até o décimo.

Os ensaios de atividade biológica do EAL-CRSM e das amostras selecionadas frente às bactérias *Klebsiella pneumoniae*, *Staphylococcus aureus* e *Acinetobacter baumannii*, não apresentaram nenhum halo de inibição. Porém, com um método diferente de extração e com uma concentração menor de bactérias, as amostras podem apresentar alguma atividade.

Por fim, em relação às possíveis interações químicas que ocorrem entre o tecido, o corante e os mordentes, baseado na literatura e nos resultados obtidos nos ensaios de solidez da cor à lavagem, pode-se sugerir que ocorre interações por pontes de hidrogênio na ausência dos mordentes e que, quando há adição de sais metálicos, ocorre uma quelação por ligação de coordenação, formando uma ponte entre o ácido elágico do corante e a celulose.

Em princípio, os resultados obtidos nessa pesquisa indicam que o EAL-CRSM possui potencial para ser utilizado como corante e, ao mesmo tempo, oferecer funcionalidades extras ao tecido, colaborando para uma produção têxtil menos danosa e diminuindo desperdícios de

subprodutos valiosos. Contudo, no decorrer do estudo, a necessidade de um maior controle sobre a matéria prima utilizada mostrou-se necessário, a fim de minimizar as dúvidas e, talvez, melhorar os resultados.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Testar variedades diferentes de romã;
- Utilizar outros solventes para realizar a extração do extrato das cascas de romã;
- Experimentar outras formas de mordentagem, como a pré-mordentagem e a pós-mordentagem;
- Testar diferentes mordentes;
- Realizar os tingimentos em outras fibras naturais;
- Testar produtos auxiliares no processo de tingimento;
- Fazer os ensaios biológicos com diferentes concentrações de microrganismos;
- Realizar os ensaios biológicos com as cascas da romã moídas;
- Estudar a logística e os custos para produção do corante de cascas de romã em escala industrial.

REFERÊNCIAS

- ABIT. Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. **Perfil do setor**, 2019. Disponível em: <<https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em: 30 de jul., 2020.
- ADEEL, S.; REHMAN, F.; HANIF, R.; ZUBER, M.; HAQ, E.; MUNEEER, M. Ecofriendly Dyeing of UV-Irradiated Cotton Using Extracts of *Acacia nilotica* Bark (Kikar) as Source of Quercetin. **Asian Journal of Chemistry**, V. 26, n. 3, p. 830-834, 2014.
- AFAQ, F.; MALIK, A.; SYED, D.; MAES, D.; MATSUI, M. S.; MUKHTAR, H. Pomegranate Fruit Extract Modulates UV-B-mediated Phosphorylation of Mitogen-activated Protein Kinases and Activation of Nuclear Factor Kappa B in Normal Human Epidermal Keratinocytes. **Photochemistry and Photobiology**, v. 81, n. 1, p. 38 – 45, 2005.
- AKHTAR, S.; ISMAIL, T.; FRATERNALE, D.; SESTILI, P. Pomegranate peel and peel extracts: Chemistry and food features. **Food Chemistry**, v. 174, p. 417 - 425, 2015.
- AKROUM, S. Antifungal activity of acetone extracts from *Punic granum* L., *Queues sober* L. and *Vickie fava* L. **Journal de Mycologie Medical**. n. 27, p. 83 - 89, 2017.
- ALIHOSSEINI, F.; SUN, G. Antibacterial colorants for textiles. In: PAN, N.; SUN, G. **Functional textiles for improved performance protection and health**. Woodhead Publishing Limited – Cambridge: UK, 2011, 528p.
- AL-ZOREKY, N.S. Antimicrobial activity of pomegranate (*Punica granatum* L.) fruit peels. **International Journal of Food Microbiology**, v. 134, p. 244–248, 2009.
- AMBROSE, G.; HARRIS, P. **Design básico: Cor**. Porto Alegre: Bookman, 2009, 176p.
- AMERICAN ASSOCIATION OF TEXTILE CHEMISTS AND COLORISTS. **AATCC TM 183**. Transmittance or blocking of erythemally weighted ultraviolet radiation through fabrics. 2009, 4p.
- _____. **AATCC TM 90** – Antibacterial Activity: Agar Plate. 2016.
- ANDRADE, J. C.; SANTOS, W. M.; NÓBREGA, F. P.; ALMEIDA, L. F.; FERNANDES, F. H. A.; SANTANA, C. P.; VÉRAS, G.; MEDEIROS, A. C. D. Thermal characterization of *Aspidosperma pyrifolium* Mart. plant drugs. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 138, n. 5, p. 3747-3756, 2019.
- ARCHER, Clive B. Atopic dermatitis. **Common Dermatoses Medicine**, v. 45, n. 6, p. 379 - 382, 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 139**: Têxteis – Ambientes padrão para condicionamento e ensaio. Rio de Janeiro, 2008, 6p.

_____. **NBR ISO 105 J02**: Têxteis – Ensaios de solidez de cor – Parte J02: Avaliação instrumental de alvura relativa. Rio de Janeiro, 2011, 6p.

_____. **NBR 13538**: Material Têxtil – Análise Qualitativa. Rio de Janeiro, 2014, 20p.

_____. **NBR 10591**: Materiais têxteis – Determinação da gramatura de superfícies têxteis. Rio de Janeiro, 2008, 4p.

_____. **NBR 13216**: Materiais têxteis – Determinação do título de fios em amostras de comprimento reduzido. Rio de Janeiro, 1994, 2p.

_____. **NBR 12996**: Materiais Têxteis – Determinação dos ligamentos fundamentais de tecidos planos. Rio de Janeiro, 1993, 2p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D6603** – Standard Specification for Labeling of UV-Protective Textiles. 2019, 6p.

BACCARIN, T.; MITJANS, M.; RAMOS, D.; SENNA, E. L.; VINARDELL, M. P. Photoprotection by *Punica granatum* seed oil nanoemulsion entrapping polyphenol-rich ethyl acetate fraction against UVB-induced DNA damage in human keratinocyte (HaCaT) cell line. **Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology**, v. 153, p. 127–136, 2015.

BACCARIN, T.; SENNA, E. L. Potential Application of Nanoemulsions for Skin Delivery of Pomegranate Peel Polyphenols. **AAPS PharmSciTech**, v. 18, n. 8, nov., 2017.

BARROS, S. V. S.; MUNIZ, G. I. B.; MATOS, J. L. M. Caracterização colorimétrica das madeiras de três espécies florestais da Amazônia. **CERNE**, v. 20, n. 3, p. 337-342, 2014.

BARTL, A. Textiles production and end-of-life management options. In: LETCHER, T. M. **Plastic Waste and Recycling: Environmental impact, societal issues, prevention and solutions**, Academic Press, 686p, 2020.

BASAK, S.; ALI, W. Fire resistant behaviour of cellulosic textile functionalized with wastage plant bio-molecules: A comparative scientific report. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 114, p. 169-180, 2018.

BASAK, S.; ALI, S. W. Leveraging flame retardant efficacy of pomegranate rind extract, a novel biomolecule, on ligno-cellulosic materials. **Polymer Degradation and Stability**, v. 144, p. 83-92, 2017.

BECHTOLD, T. et al. Natural dyes in modern textile dye houses: how to combine experiences of two centuries to meet the demands of the future? **Journal of Cleaner Production**, v.1, p. 499 - 509, 2003.

BECHTOLD, T.; MAHMUD-ALI, A.; MUSSAK, R. Natural Dyes from food processing wastes. In: WALDRON, K. **Handbook of waste management and co-product recovery in food processing**. Woodhead Publishing Limited – CRC Press: América do Norte, 2007, 683p.

BEHLING, E. B.; SENDÃO, M. C.; FRANCESCATO, H. D. C.; ANTUNES, L. M. G.; BIANCHI, M. de L. P. Flavonóide Quercetina: aspectos gerais e ações biológicas. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara. v. 15, n. 3, p. 285 - 292, 2004.

BHUIYAN, M. A. R.; ISLAM, A.; ALI, A. ISLAM, M. N. Color and chemical constitution of natural dye henna (*Lawsonia inermis* L.) and its application in the coloration of textiles. **Journal of Cleaner Production**, v. 167, p. 14 – 22, 2017.

BRAGA, I. A.; BRITO, C. S.; FILHO, A. D.; FILHO, P. P. G.; RIBAS, R. M. Pressure ulcer as a reservoir of multiresistant Gram-negative bacilli: risk factors for colonization and development of bacteremia. **The Brazilian Journal of Infectious Diseases**, v. 21, n. 2, p. 171 - 175, 2017.

BRAGA, I. A.; PIRETT, C. C. N. S.; RIBAS, R. M.; FILHO, P. P. G.; FILHO, A. D. Bacterial colonization of pressure ulcers: assessment of risk for bloodstream infection and impact on patient outcomes. **Journal of Hospital Infection**, v. 83, p. 314 - 320, 2013.

BROASCA, G.; BORCIA, G.; DUMITRASCO, N.; VRINCEANU, N. Characterization of ZnO coated polyester fabrics for UV protection. **Applied Surface Science**, v. 279, p. 272-278, 2013.

BYRNE, C. Technical textiles market – an overview. In: HORROCKS, A. R.; ANAND, S. C. **Handbook of technical textiles**. Woodhead Publishing, 576p., 2000.

CARLSON, B. M. **The Human Body**. Estados Unidos da América: Academic Press, 2017, 436p.

CARRIGG, R.; ALARID, R. **2016 Top Markets Report: Technical Textiles**. International Trade Administration – I&A, abr., 2016.

CHAPMAN, S. J. **The cotton industry and trade**. Routledge – NY, 242p, 2018.

CHENGAIHAH, B.; RAO, K. M.; KUMAR; K. M.; ALAGUSUNDARAM, M.; CHETTY; C. M. Medicinal importance of natural dyes – a review. **International Journal of PharmTech Research**, v. 2, n.1, p. 144-154, jan-mar., 2010.

CHILLER, K.; SELKIN, B. A.; MURAKAWA, G. J. Skin Microflora and Bacterial Infections of the Skin. **Journal of Investigative Dermatology Symposium Proceedings**, v. 6, n. 3, p. 170-174, 2001.

CHOUDHURY, A. K. R. Various ecofriendly finishes. In: CHOUDHURY, A. K. R. **Principles of Textile Finishing**, Woodhead Publishing, 556p. 2017.

CONWAY, R. Technical textile finishing. In: HORROCKS, R. A.; ANAND, S. C. **Handbook of Technical Textile**, Woodhead Publishing, v.1, 2 ed., 2016, 396p.

CUINICA, L. G.; MACÊDO, R. O. Thermoanalytical characterization of plant drug and extract of *Urtica dioica* L. and kinetic parameters analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 133, n. 1, p. 591-602, 2018.

D'ANDREA, Gabriele. Quercetin: A flavonol with multifaceted therapeutic applications? **Fitoterapia**, n. 106, p. 256 - 271, 2015.

DEGÁSPARI, C. H.; DUTRA, A. P. C. Propriedades fitoterápicas da romã (*Punica granatum* L.). **Visão Acadêmica**, Curitiba, v.12, n.1, jan.-jun. 2011.

DIAMANTI, A. C.; IGOUMENIDIS, P. E.; MOURTZINOS, I.; YANNAKOPOULOU, K.; KARATHANOS, V. T. Green extraction of polyphenols from whole pomegranate fruit using cyclodextrins. **Food Chemistry**, v. 214, p. 61-66, 2017.

DONG, Y.; GU, J.; WANG, P.; WEN, H. Developed functionalization of wool fabric with extracts of *Lycium ruthenicum* Murray and potential application in healthy care textiles. **Dyes and Pigments**, v. 163, p. 308–317, 2019.

EDWARDS, J. V.; GOHEEN, S. C. New developments in functional medical textiles and their mechanism of action. In: PAN, N.; SUN, G. **Functional textiles for improved performance protection and health**. Woodhead Publishing Limited – Cambridge: UK, 2011, 528p.

FALKENBERG, M. B.; SANTOS, R. I.; SIMÕES, C. M. O. Introdução à análise fitoquímica. In: SIMÕES, C. M. O.; SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; MELLO, J. C. P.; MENTZ, L. A.; PETROVICK, P. R. **Farmacognosia da planta ao medicamento**. 2.ed.rev. – Porto Alegre/Florianópolis: Ed. Universidade UFGS/ Ed. Da UFSC, 2000, p. 163-179.

FENNER, J.; SILVERBERG, N. Skin diseases associated with atopic dermatites. **Clinics in Dermatology**, v. 36, p. 631–640, 2018.

FERNANDES, F. H. A.; SANTANA, C. P.; SANTOS, R. I.; CORREIA, L. P.; CONCEIÇÃO, M. M.; MACÊDO, R. O.; MEDEIROS, A. C. D. Thermal characterization of dried extract of medicinal plant by DSC and analytical techniques. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 113, n. 2, p. 443-447, 2013.

FIGUEIREDO, S. G. de; MEJIA, D. P. M. O uso da cosmetologia associada à massagem modeladora no tratamento da celulite. **Amazônica de Saúde - Revista Científica da Fametro** - v. 1, n. 1, jan./jun. 2016.

FOSS, S. R.; NAKAMURA, C. V.; NARAMURA, T. U.; CORTEZ, D. A. G.; ENDO, E. H.; FILHO, B. P. D. Antifungal activity of pomegranate peel extract and isolated compound punicalagin against dermatophytes. **Annals of Clinical Microbiology and Antimicrobials**, v. 13, n. 32, 2014.

FRAGA, A. Revista Globo Rural. **Os belos dotes da wonderful**, 2013. Disponível em: <<http://revistagloborural.globo.com/Revista/Common/0,,EMI332208-18281,00-OS+BELOS+DOTES+DA+WONDERFUL.html>>. Acesso em: 04, ago. 2020.

FUJITA, R. M. L.; JORENTE, M. J. A indústria têxtil no Brasil: uma perspectiva histórica e cultural. **Revista ModaPalavra e-Periódico** vol.8, n.15, jan./jul. 2015.

FUKU, X.; KAVIYARASU, K.; MATINISE, N.; MAAZA, M. Punicalagin Green Functionalized Cu/Cu₂O/ ZnO/CuO Nanocomposite for Potential Electrochemical Transducer and Catalyt. **Nanoscale Research Letters**, v. 11, n. 386, 2016.

GAMBICHLER, T. Ultraviolet protection of clothing. In: PAN, N.; SUN, G. **Functional textiles for improved performance protection and health**. Woodhead Publishing Limited – Cambridge: UK, 2011, 528p.

GARCIA, S.; CORDEIRO, A.; NAAS, I. A.; NETO, P. L. O. C. The sustainability awareness of Brazilian consumers of cotton clothing. **Journal of Cleaner Production**, v. 215, p. 1490-1502, 2019.

GORDON, S. Cotton fibre quality. In: GORDON, S.; HSIEH, Y. L. **Cotton: Science and technology**. Woodhead Publishing Limited, Cambridge – England, 569p., 2018.

GONELLA, H. A.; EAMANACH, F. E.; SOUZA, J. C.; MALUF, M. E. Z. Análise da microbiota bacteriana colonizadora de lesões provocadas por queimaduras nas primeiras 24 horas. **Revista da Faculdade de Ciências Médicas de Sorocaba**, v. 18, n.1, p. 19 - 23, 2016.

GONG, K.; PAN, Y.; RATHER, L. J.; WANG, W.; ZHOU, Q.; ZHANG, T.; LI, Q. Natural pigment during flora leaf senescence and its application in dyeing and UV protection finish of silk and wool – a case study of *Cinnamomum Camphora*. **Dyes and Pigments**, v. 166, p. 114-121, 2019.

GONZÁLES, D. I. A.; BASÍLIO, L. S.; DIAMANTE, M. S.; SILVA, M. B. Revista Campo e Negócios Online. **Produtores apostam no cultivo de romã**, 2020. Disponível em: <<https://revistacampoenegocios.com.br/produtores-apostam-no-cultivo-de-roma/>>. Acesso em: 04 de ago., 2020.

GORGISEN, G.; OZKOL, H.; TULUCE, Y.; ARSLAN, A.; ECER, Y.; KESKIN, S.; KAYA, Z.; RAGBETLI, M. C. Silibinin and ellagic acid increase the expression of insulin receptor substrate 1 protein in ultraviolet irradiated rat skin. **Biotechnic and Histochemistry**, p. 1-6, abr., 2020.

HALL, M. E. Finishing of technical textiles. In: In: HORROCKS, A. R.; ANAND, S. C. **Handbook of technical textiles**. Woodhead Publishing, 576p., 2000.

HEYSE, P.; VILDER, I.; VANNESTE. Smart durable and self-healing textiles coatings. In: HU, J. **Active coatings for smart textiles**. Woodhead Publishing Series in Textiles, n. 176, p. 55-80, 2016.

HOUSTON, D. M. J.; BUGERT, J.; DENYER, S. P.; HEARD, C. M. Anti-inflammatory activity of *Punica granatum* L. (Pomegranate) rind extracts applied topically to ex vivo skin. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**. n. 112, p. 30 - 37, 2017.

HSIEH, Y. L. Chemical structure and properties of cotton. In: GORDON, S.; HSIEH, Y. L. **Cotton: Science and technology**. Woodhead Publishing Limited, Cambridge – England, 569p., 2018.

HU, J. L. Introduction to active coatings for smart textiles. In: HU, J. **Active coatings for smart textiles**. Woodhead Publishing Series in Textiles, n. 176, p. 1-7, 2016.

HU, S.; ZHANG, X.; CHEN, F.; WANG, M. Dietary polyphenols as photoprotective agents against UV radiation. **Journal of Functional Foods**, v. 30, p. 108 – 118, 2017.

INCA – INSTITUTO NACIONAL DO CÂNCER. **Tipos de câncer**, 2016. Disponível em: <http://www2.inca.gov.br/wps/wcm/connect/tiposdecancer/site/home/pele_melanoma>. Acesso em: 12 dez. 2017.

INFANTE, J.; SELANI, M. M.; TOLEDO, N. M. V. de; SILVEIRA-DINIZ, M. F.; ALENCAR, S. M. de; SPOTO, M. H. F. Atividade antioxidante de resíduos agroindustriais de frutas tropicais. **Alimentos e Nutrição - Brazilian Journal of Food and Nutrition**, Araraquara, v. 24, n. 1, p. 87-91, jan./mar. 2013.

ISLAM, S.; BUTOLA, B. S.; GUPTA, A.; ROY, A. Multifunctional finishing of cellulosic fabric via facile, rapid in-situ green synthesis of AgNPs using pomegranate peel extract biomolecules. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 12, 2019.

ISLAM, S.; SHAHID, M.; MOHAMMAD, F. Perspectives for natural product based agents derived from industrial plants in textile applications - a review. **Journal of Cleaner Production**, n. 57, p. 2 - 18, New Delhi, India. 2013.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 105-A02:1993** – Textiles – Tests for colour fastness – Part A02: Grey scale for assessing change in colour. Geneva, 1993, 2p.

_____. **ISO 105-A03**: Textiles – Tests for colour fastness – Part A03: Grey scale for assessing staining. Geneva, 1993, 3p.

_____. **ISO 105-B02**: Textiles - Tests for colour fastness – Part B02 – Colour fastness to artificial light: Xenon arc fading lamp test, Geneva, 1994, 16p.

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

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

_____. **ISO 105-X16:** Textiles – Tests for colour fastness – Part X16: Colour fastness to rubbing – Small areas. Geneva, 2001, 4p.

_____. **ISO 5084:** Textiles –Determination of thickness of textiles and textile products. Geneva, 1996, 5p.

_____. **ISO 9237:** Textile – Determination of the permeability of fabrics to air. Geneva, 1995, 5p.

_____. **ISO 72112:** Textiles – Woven fabrics – Construction – Methods of analysis – Part 2: Determination of number of threads per unit length. Geneva, 1984, 6p.

JOSE, S.; PANDIT, P.; PANDEY, R. Chickpea husk – A potential agro waste for coloration and functional finishing of textiles. **Industrial Crops and Products**, v. 142, 2019.

JÚNIOR, N. B. J.; SANTOS, A. M. T.; SOUZA, A. T.; SANTOS, E. O.; XAVIER, M. R.; MENDES, R. L.; AMORIM, E. L. C. Estudo da ação da romã (*Punica granatum* L.) na cicatrização de úlceras induzidas por queimadura em dorso de língua de ratos Wistar (*Rattus norvegicus*). **Revista Brasileira de Plantas Medicinais**, v. 18, n. 2, p. 423-432, 2016.

KARIMI, M.; SADEGHI, R.; KOKINI, J. Pomegranate as a promising opportunity in medicine and nanotechnology. **Trends in Food Science & Technology**, v. 69, p. 59 – 73, 2017.

KHARCHOUFI, S.; LICCIARDELLO, F.; SIRACUSA, L.; MURATORE, G.; HAMDIM.; RESTUCCIA, C. Antimicrobial and antioxidant features of ‘Gabsi’ pomegranate peel extracts. **Industrial Crops & Products**, v. 111, p. 345–352, 2018.

KIM, Y. K. Ultraviolet protection finishes for textiles. In: PAUL, R. **Functional finishes for textiles – Improving comfort, performance and protection**. Woodhead Publishing, 656p., 2015.

KLAUS, S. N. Acute skin reactions and bacterial infections. In: SANFORD, C.; JONG, E.; POTTINGER, P. **The Travel and Tropical Medicine Manual**, 5ed, Elsevier, 2016, 664p.

KLEIN, J. A.; JR, M. P.; GOMES, D. B.; BARRELLA, W. Textile sustainability: A Brazilian etiquette issue. **Environmental Science and Policy**, v. 109, p. 125-130, 2020.

KONG, H. H.; SEGRE, J. A. Skin microbiome: looking back to move forward. **Journal of Investigative Dermatology**, v.132, p. 933-939, 2012.

KUNBASAR, E. P. A. **Natural Dyes**, Croacia: InTech, 2011, 124p.

LANDETE, J. M. Ellagitannins, ellagic acid and their derived metabolites: A review about source, metabolism, functions and health. **Food Research International**, v. 44, n. 5, p. 1150-1160, 2011.

LEE, Y.; HWANG, E.; KIM, H. Colorimetric Assay and Antibacterial Activity of Cotton, Silk, and Wool Fabrics Dyed with Peony, Pomegranate, Clove, *Coptis chinensis* and Gallnut Extracts. **Materials**, v. 2, p. 10 - 21, 2009.

LEE, Y.; LEE, S.; HWANG, E.; BAEK, Y.; CHO, S.; KIM, H. Dyeing properties and deodorizing/ antibacterial performance of cotton/ silk/wool fabrics dyed with myrrh (*Commiphora myrrha*) extract. **Textile Research Journal**. v. 87, n. 8, p. 973 - 983, 2017.

LI, J.; HE, X.; LI, M.; ZHAO, W.; LIU, L.; KONG, X. Chemical fingerprint and quantitative analysis for quality control of polyphenols extracted from pomegranate peel by HPLC. **Food Chemistry**, v.176, p. 7-11, 2015.

LIMA, C. S. A.; VARCA, G. H. C.; COSTA, S. M.; FERRAZ, H. G.; SANTOS, A. C. S.; LOPES, P. S.; COSTA, S. A. Development of natural polymeric microcapsules for antimicrobial drug delivery: triclosan loaded chitosan and alginate-based microcapsules. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, p. 1-10, Ago., 2020.

LIU, J.; PU, H.; LIU, S.; KAN, J.; JIN, C. Synthesis, characterization, bioactivity and potential application of phenolic acid grafted chitosan: A review. **Carbohydrate Polymers**, n. 174, p. 999 - 1017, 2017.

LOUM, J.; LUKYAMBUZI, H.; KODI, P. Mordanting Methods for Dyeing Cotton Fabrics with Dye from *Albizia Coriaria* Plant Species. **International Journal of Scientific and Research Publications**. v. 4, n. 10, oct. 2014.

LUCARINI, A. C.; TABU, A. S. F. Z.; SILVA, F. F. R.; MORAES, G. A.; PIAZON, G. I.; ZURAWSKI, M. P. Estudo da extração de corante natural que confere proteção ultravioleta em fibras naturais. **The Journal of Engineering and Exact Sciences – JCEC**, v. 03, n. 02, p. 082 – 094, 2017.

MACHADO, T. B.; LEAL, I. C. R.; AMARAL, A. C. F.; SANTOS, K. R. N.; SILVA, M. G.; KUSTER, R. M. Antimicrobial Ellagitannin of *Punica granatum* Fruits. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 13, n. 5, p. 606-610, 2002.

MACHADO, T. B.; PINTO, A. V.; PINTO, M. C. F. R.; LEAL, I. C. R.; SILVA, M. G.; AMARAL, A. C. F.; KUSTER, R. M.; SANTOS, K. R. Netto dos. In vitro activity of Brazilian medicinal plants, naturally occurring naphthoquinones and their analogues, against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*. **International Journal of Antimicrobial Agents**, v. 21, p. 279 - 284, 2003.

MALACARA, D. **Color vision and colorimetry: theory and applications**. 2 ed. Washington: SPIE, 2011, 175p.

MASCI, A.; COCCIA, A.; LENDARO, E.; MOSCA, L.; PAOLICELLI, P.; CESA, S. Evaluation of different extraction methods from pomegranate whole fruit or peels and the antioxidant and antiproliferative activity of the polyphenolic fraction. **Food Chemistry**, v. 202, p. 59-69, 2016.

McCARTHY, B. J. An overview of the technical textiles sector. In: HORROCKS, R. A.; ANAND, S. C. **Handbook of Technical Textile**, Woodhead Publishing, v.1, 2 ed., 2016, 396p.

MELO, M. J. History of Natural Dyes in the Ancient Mediterranean World. In: BECHTOLD, T.; MUSSAK, R. **Handbook of Natural Colorants**. John Wiley & Sons Ltd, United Kingdom, 2009, 432p.

MENEZES, J. M. R.; PORTO, M. L. S.; PIMENTA, C. L. R. M. Perfil da infecção bacteriana em ambiente hospitalar. **Revista de Ciências Médicas e Biológicas**, Salvador, v. 15, n. 2, p. 199-207, mai./ago. 2016.

Merck. **Dyeing Reagents for Thin Layer and Paper Chromatography**. E. Merck, Darmstadt, 1971, p. 118.

MILANI, L. P. G.; GARCIA, N. O. S.; MORAIS, M. C.; DIAS, A. L. S.; OLIVEIRA, N. L.; CONCEIÇÃO, E. C. Extract from byproduct *Psidium guajava* standardized in ellagic acid: additivation of the *in vitro* photoprotective efficacy of a cosmetic formulation. **Brazilian Journal of Pharmacognosy**, v. 28, n. 6, p. 692-696, 2018.

MINENAL, F. J.; JUNIOR, C. S. L.; ESPANHA, L. G.; RESENDE, F. A.; VARANDA, E. A.; LEITE, C. Q. F.; VILEGAS, W.; SANTOS, L. C. Characterization and Quantification of Compounds in the Hydroalcoholic Extract of the Leaves from *Terminalia catappa* Linn. (Combretaceae) and Their Mutagenic Activity. **Evidence-based Complementary and Alternative Medicine**, v. 2014, 11p., 2014.

MONGKHOLRATTANASIT, R.; KRYSTUFEK, J.; WIENER, J.; STUDNICKOVÁ, J. Natural dye from eucalyptus leaves and application for wool fabric dyeing by using padding techniques rattanaphol. In: KUMBASAR, E. P. A. **Natural Dyes**, Croacia: InTech, 2011, 124p.

MONTEIRO, N.; MARTINS, M.; MARTINS, A.; FONSECA, N. A.; MOREIRA, J. N.; REIS, L. R.; NEVES, N. M. Antibacterial activity of chitosan nanofiber meshes with liposomes immobilized releasing gentamicin. **Acta Biomaterialia**, v. 18, p. 196-205, 2015.

MOREIRA, I. dos S.; ROCHA, R. H. C.; PAIVA, E. P. de; SILVA, H. de S.; SOUSA, F. de A. de. Biometria e componentes físico-químicos de romã armazenada sob refrigeração. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, Goiânia, v. 45, n. 2, p. 209 - 215, abr./jun. 2015.

MURRAY, P. R.; ROSENTHAL, K. S.; PFALLER, M. A. **Microbiologia Médica**. 7a ed. - Rio de Janeiro: Elsevier, 2014.

MUSSAK, R. A. M.; BECHTOLD, T. Natural colorants in textile dyeing. In: BECHTOLD, T.; MUSSAK, R. **Handbook of natural colorants**. Reino Unido: Wiley, 2009, 412p.

NARAYANAN, D. L.; SALADI, R. N.; FOX, J. L. Review: Ultraviolet radiation and skin cancer. **International Journal of Dermatology**, v. 49, p. 978 – 986, 2010.

- NASCIMENTO, W. B.; FRANCO, C. R. Avaliação do potencial dos resíduos produzidos através do processamento agroindustrial no Brasil. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 6, p. 1968-1987, 2015.
- NAYAK, R.; PADHYE, R. Antimicrobial finishes for textiles. In: PAUL, R. **Functional finishes for textiles – Improving comfort, performance and protection**. Woodhead Publishing, 656p., 2015.
- PAGLIARULO, C.; VITO, V.D.; PICARIELLO, G.; COLICCHIO, R.; PASTORE, G.; SALVATORE, P.; VOLPE, M.G. Inhibitory effect of pomegranate (*Punica granatum* L.) polyphenol extracts on the bacterial growth and survival of clinical isolates of pathogenic *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. **Food Chemistry**, v. 190, p. 824–831, 2016.
- PAUL, A.; TRIPATHI, Y. C.; KUMAR, R.; UPADHYAY, L. Antibacterial Efficacy of Natural Dye from *Melia composita* Leaves and Its Application in Sanitized and Protective Textiles. **Journal of Pharmacy Research**, v. 10, n. 4, p. 154-159, 2016.
- PALL, R. Functional finishes for textiles: an overview. In: PAUL, R. **Functional finishes for textiles – Improving comfort, performance and protection**. Woodhead Publishing, 656p., 2015.
- PANDEY, R.; PATEL, S.; PANDIT, P.; SHANMUGAM, N.; JOSE, S. Colouration of textiles using roasted peanut skin- an agro processing residue. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 1319-1326, 2018.
- PARRADO, C.; PHILIPS, N.; GILABERTE, Y.; JUARRANS, A.; GONZÁLEZ, S. Oral Photoprotection: Effective Agents and Potential Candidates. **Frontiers in Medicine**, v. 5, p. 1-19, jun., 2018.
- PAREDES, C. F. Cutaneous, Subcutaneous, and Deep Tissue Infections. In: PAREDES, C. F. **Core Concepts in Clinical Infectious Diseases (CCCID)**. Estados Unidos da América: Academic Press, 2016, 231p.
- PEDROSA, I. **Da cor a cor inexistente**. 10 ed. Rio de Janeiro: Senac Nacional, 2010, 256p.
- PEREIRA, A. M. S.; BERTONI, B. W.; JORGE, C. R.; FERRO, D.; CARMONA, F.; MOREL, L. J. F.; OLEIVEIRA, M. **Manual prático de multiplicação e colheita de plantas medicinais**. Ribeirão Preto: Universidade de Ribeirão Preto – UNAERP, 2011, 280p.
- PEREIRA, M. C.; BOSCHETTI, W.; RAMPAZZO, R.; CELSO, P. G.; HERTZ, P. F.; RIOS, A. O.; VIZZOTTO, M.; FLORES, S. H. Mineral characterization of native fruits from the southern region of Brazil. **Food Science and Technology**, v. 34, n. 2, p. 258-266, Abr. – Jun., 2014.
- PINTADO, M. E.; TEIXEIRA, J. A. Valorização de subprodutos da indústria alimentar: obtenção de ingredientes de valor acrescentado. **Boletim de Biotecnologia**, v. 2, n. 6, p. 10 – 12, abr. 2015.

PRABHU, K. H.; BHUTE, A. S. Plant based natural dyes and mordants: a Review. **Journal of Natural Product and Plant Resources**, v. 2, n. 6, p. 649 – 664, 2012.

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.

PRUSTY, A. K.; DAS, T.; NAYAK, A.; DAS, N. B. Colourimetric analysis and antimicrobial study of natural dyes and dye silk. **Journal of Cleaner Production**, v. 18, p. 1750 – 1756, 2010.

QUEIROZ, M. T. A.; LIMA, L. R. P. de; ALVIM, L. B.; LEÃO, M. M. D.; AMORIM, C. C. Gestão de resíduos da indústria têxtil e sua relação com a qualidade da água: estudo de caso. **Iberoamerican Journal of Industrial Engineering**, v. 8, n. 15, p. 114 - 135, 2016.

QUEIROZ, R. S. de; OLIVEIRA, G. P. de; SILVA, P. M. S. **Manual de especificações para têxteis médicos**. 1ª edição, São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, dez. 2017.

RADICE, M.; MANFREDINI, S.; ZIOSI, P.; DISSETTE, V.; BUSO, P.; FALLACARA, A.; VERTUANI, S. Herbal extracts, lichens and biomolecules as natural photo-protection alternatives to synthetic UV filters. A systematic review. **Fitoterapia**, v. 114, p. 144 – 162, 2016.

RATHER, L. J.; ISLAM, S.; SHABBIR, M.; BUKHARI, M. N.; SHAHID, M.; KHAN, M. A.; MOHAMMAD, F. Ecological dyeing of Woolen yarn with *Adhatoda vasica* natural dye in the presence of biomordants as an alternative copartner to metal mordants. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 3041 – 3049, 2016.

RATNAM, D. V.; BHARDWAJ, V.; KUMAR, M. N. V. R. Simultaneous analysis of ellagic acid and coenzyme Q10 by derivative spectroscopy and HPLC. **Talanta**, v. 70, n.2, p. 387-391, 2006.

REZAIE, A. B.; MONTAZER, M.; RAD, M. M. A cleaner route for nanocolouration of wool fabric via green assembling of cupric oxide nanoparticles along with antibacterial and UV protection properties. **Journal of Cleaner Production**, v. 166, p. 221-231, 2017.

RIGBY, A. J.; ANAND, S. C. Medical Textiles. In: HORROCKS, A. R.; ANAND, S. C. **Handbook of technical textiles**. Woodhead Publishing, 576p., 2000.

ROLIM, K. M. C.; BARBOSA, R. de M. A.; MEDEIROS, R. M. G.; LEITE, M. L.; GURGEL, E. de P. P. Permanência da membrana semipermeável na pele do recém-nascido: um cuidado diferenciado. **Revista Rene**, Fortaleza, v. 11, n. 1, p. 144 - 151, jan./mar. 2010.

ROMÁN, L. E.; HUACHANI, J.; URIBE, C.; JOSÉ, S.; GÓMEZ, M.; COSTA, S.; COSTA, S. Blocking erythemally weighted UV radiation using cotton fabrics functionalized with ZnO nanoparticles *in situ*. **Applied Surface Science**, v. 469, p. 204-212, 2019.

ROMANO, K. R.; ROSENTHAL, A.; DELIZA, R. How to brazilian consumers perceive a non-traditional and innovative fruit juice? An approach looking at packaging. **Food Research International**, v. 74, p. 123 – 130, 2015.

ROMEO, F. V.; BALLISTRERI, G.; FABRONI, S.; PANGALLO, S.; NICOSIA, M. G. L.; SCHENA, L.; RAPISARDA, P. Chemical characterization of different sumac and pomegranate extracts effective against *Botrytis cinerea* Rots. **Molecules**, v. 20, n. 7, 2015.

ROSSI, T.; SILVA, P. M. S.; MOURA, L. F. de; ARAÚJO, M. C.; BRITO, J. O.; FREEMAN, H. S. Waste from eucalyptus wood steaming as a natural dye source for textile fibers. **Journal of Cleaner Production**, v. 143, p. 303 - 310, 2017.

RUNDLE, C. W.; BERGMAN, D.; GOLDENBERG, A.; JACOB, S. E. Contact dermatitis considerations in atopic dermatitis. **Clinics in Dermatology**, v. 35, p. 367 - 374, 2017.

SALEM, V. **Tingimento Têxtil: fibras, conceitos e tecnologias**. São Paulo: Blucher: Golden Tecnologia, 2010. 297p.

SALHI, N.; BOUYAHYA, A.; FETTACH, S.; ZELLOU, A.; CHERRAH, Y. Ethnopharmacological study of medicinal plants used in the treatment of skin burns in occidental Morocco (area of Rabat). **South African Journal of Botany**, v. 121, p. 128-142, 2019.

SALMINEN, J. P.; OSSIPOV, V.; LOPONEN, J.; HAUKIOJA, E.; PIHLAJA, K. Characterisation of hydrolysable tannins from leaves of *Betula pubescens* by high-performance liquid chromatography– mass spectrometry. **Journal of chromatography A**, v. 864, n.2, p. 283-291, 1999.

SAMANTA, A. K.; KONAR, A. Dyeing of Textile with Natural Dyes. In: KUNBASAR, E. P. A. **Natural Dyes**. Croacia: InTech, 2011, 124p.

SARKAR, A. K. An evaluation of UV protection imparted by cotton fabrics dyed with natural colorants. **BMC Dermatology**, v. 4, n. 15, 2004.

SAXENA, S; RAJA, A. S. M. Natural Dyes: Sources, Chemistry, Application and Sustainability Issues. In: MUTHU, S.S. **Roadmap to Sustainable Textiles and Clothing: eco-friendly raw materials, technologies and processing methods**. Singapore: Springer, 2014, 360p.

SCHENTEN, J.; FUHR, M.; KLEIHAUER, S.; SCHONBORN, J. Traceability as driver for more sustainable chemistry in the global textile supply chains. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 19, p. 87-93, 2019.

SEBRAE. Mercado de fruticultura: panorama do setor no Brasil. **Boletim de Inteligência**. Out. 2015.

SENAI. Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial. **Beneficiamento**. SENAI. Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial – São Paulo: SENAI-SP Editora, 2015.

SEERAM, N.; LEE, R.; HARDY, M; HEBER, D. Rapid large scale purification of ellagitannins from pomegranate husk, a by-product of the commercial juice industry. **Separation and Purification Technology**, v. 41, p. 49-55, 2005.

SHAHID, M.; ISLAM, S.; MOHAMMAD, F. Recent advancements in natural dye applications: a review. **Journal of Cleaner Production**, v. 53, p. 310 - 331. New Delhi, India. 2013.

SILVA, M. G.; BARROS, M. A. S. D.; ALMEIDA, R. T. R.; PILAU, E. J.; PINTO, E.; SOARES, G.; SANTOS, J. G. Cleaner production of antimicrobial and anti-UV cotton materials through dyeing with eucalyptus leaves extract. **Journal of Cleaner Production**, v. 199, p. 807-816, 2018.

SILVA, P.M.S.; FIASCHITELLO, T. R.; QUEIROZ, R. S.; FREEMAN, H. S.; COSTA, S. A.; LEO, P.; MONTEMOR, A. F.; COSTA, S. M. Natural dye from *Croton urucurana* Baill. bark: Extraction, physicochemical characterization, textile dyeing and color fastness properties. **Dyes and Pigments**, v. 173, 2020.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J.; BRYCE, D. L. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 8. Ed. – Rio de Janeiro: LTC, 2019. 938p.

SINGH, G.; MATHUR, P.; SINGH, N.; SHEIKH, J. Functionalization of wool fabric using kapok flower and bio-mordant. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 14, 2019.

SINGH, H. B.; BHARATI, K. A. **Handbook of Natural Dyes and Pigments**. Woodhead Publishing India, 2015, 312p.

SONAGLIO, D.; ORTEGA, G.G.; PETROVICK, P. R.; BASSANI, V. L. Desenvolvimento tecnológico e produção de fitoterápicos. In: SIMÕES, C. M. O.; SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; MELLO, J. C. P.; MENTZ, L. A.; PETROVICK, P. R. **Farmacognosia da planta ao medicamento**. 2.ed.rev. – Porto Alegre/Florianópolis: Ed. Universidade UFGS/ Ed. Da UFSC, 2000, p. 163-179.

SUKRI, S. N. A. M.; SHAMELI, K.; WONG, M. M.T.; TEOW, S. Y.; CHEW, J.; ISMAIL, N. A. Cytotoxicity and antibacterial activities of plant-mediated synthesized zinc oxide (ZnO) nanoparticles using *Punica granatum* (pomegranate) fruit peels extract. **Journal of Molecular Structure**, v. 1189, 2019.

SUN, Y.; TAO, X.; MEN X.; XU Z.; WANG, T. *In vitro* and *in vivo* antioxidant activities of three major polyphenolic compounds in pomegranate peel: Ellagic acid, punicalin, and punicalagin. **Journal of Integrative Agriculture**, v. 16, n.8, p. 1808 - 1818, 2017.

SUN, D.; ONG, P. Y. Infections complications in atopic dermatitis. **Immunology And Allergy Clinics of North America**, v. 37, p. 75 - 93, 2017.

TELES, D. G.; COSTA, M. M. Estudo da ação antimicrobiana conjunta de extratos aquosos de Tansagem (*Plantago major* L., Plantaginaceae) e Romã (*Punica granatum* L., Punicaceae) e interferência dos mesmos na ação da amoxicilina *in vitro*. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v. 16, n. 2, p. 323-328, 2014.

TERÇAS, A. G.; MONTEIRO, A. S.; MOFFA, E. B.; SANTOS, J. R. A.; SOUSA, E. M.; PINTO, A. R. B.; COSTA, P. C. S.; BORGES, A. C. R.; TORRES, L. M. B.; FILHO, A. K. D. B.; FERNANDES, E. S.; MONTEIRO, C. A. Phytochemical Characterization of *Terminalia catappa* Linn. Extracts and Their antifungal Activities against *Candida* spp. **Frontiers in microbiology**, v. 8, p. 1-13, 2017.

TRINDADE, M. P.; FONSECA, L.; JUIZ, P. J. L. Atividade antimicrobiana da tintura da casca de romã (*Punica granatum*) sobre cepas de *Staphylococcus aureus* e *Streptococcus pyogenes*: estudo *in vitro*. **Revista Brasileira de Pesquisa em Saúde**, v. 11, n. 4, p. 49 - 54, 2009.

UGAZ, O. L. S. **Colorantes Naturales**. Pontificia Universidad Catolica Del Peru, 1997, 274p.

VANKAR, P. S. Structure-mordant interaction, replacement by biomordants and enzymes. In: VANKAR, P.S. **Natural Dyes for Textiles: Sources, Chemistry and Applications**. Reino Unido: Woodhead Publishing – Elsevier, 2017, 229p.

VELMURUGAN, P.; SHIM, J.; BANG, K.; OH, B. Gold nanoparticles mediated coloring of fabrics and leather for antibacterial activity. **Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology**, v. 160, p. 102–109, 2016.

VILADOMIU, M.; HONTECILLAS, R.; LU, P.; RIERA, J. B. Preventive and Prophylactic Mechanisms of Action of Pomegranate Bioactive Constituents. **Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine**, 18p., 2013.

WADA, A.; NETO, N. T.; FERREIRA, M. C. Úlceras por pressão. **Revista de Medicina**, v. 89, n.3/4, p. 170 - 177, jul.-dez. 2010.

WAHEED, S.; SIDDIQUE, N.; RAHMAN, A.; ZAIDI, J. H.; AHMAD, S. INAA for dietary assessment of essential and other trace elements in fourteen fruits harvested and consumed in Pakistan. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 260, n. 3 p. 523-531, 2004.

WATANABE, H. S.; OLIVEIRA, S. L. de. Comercialização de frutas exóticas. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal - SP, v. 36, n. 1, p. 023 – 038, mar. 2014.

WESOLOWSKI, M.; KONIECZYNSKI, P. Thermoanalytical, chemical and principal component analysis of plant drugs. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 262, n. 1-2, p. 29-37, 2003.

WILSON, C.A.; GIES, P.H.; NIVEN, B.E.; McLENNAN, A.; BEVIN, N.K. The Relationship Between UV Transmittance and Color Visual Description and Instrumental Measurement. **Textile Research Journal**, v. 78, n.2, p. 128-137, 2008.

WU, S.; TIAN, L. Diverse Phytochemicals and Bioactivities in the Ancient Fruit and Modern Functional Food Pomegranate (*Punica granatum*). **Molecules**, v. 22, p. 1-17, 2017.

YAMAZAKI, Y.; NAKAMURA, Y.; NÚÑEZ, G. Role of the microbiota in skin immunity and atopic dermatitis. **Allergology International**, v. 66, p. 539-544, 2017.

ZHOU, Y.; ZHANG, J.; TANG, R. C.; ZHANG, J. Simultaneous dyeing and functionalization of silk with three natural yellow dyes. **Industrial Crops and Products**, v. 64, p. 224–232, 2015.