

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

**Resíduo líquido do tratamento com vapor da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden, aplicado como corante têxtil natural**

**Ticiane Rossi**

Tese apresentada para obtenção do título de Doutora em Ciências, Programa: Recursos Florestais. Opção em: Tecnologia de Produtos Florestais

**Piracicaba  
2014**

**Ticiane Rossi**  
**Engenheira Florestal**

**Resíduo líquido do tratamento com vapor da madeira de *Eucalyptus grandis*  
Hill ex. Maiden, aplicado como corante têxtil natural**  
versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

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

Tese apresentada para obtenção do título de Doutora em Ciências,  
Programa: Recursos Florestais. Opção em: Tecnologia de  
Produtos Florestais

**Piracicaba**  
**2014**

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

Rossi, Ticiane

Resíduo líquido do tratamento com vapor da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden, aplicado como corante têxtil natural / Ticiane Rossi. - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2014.  
101 p: il.

Tese (Doutorado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2013.

1. Corantes naturais 2. Eucalipto 3. Indústria têxtil 4. Resíduos I. Título

CDD 674.142  
R833r

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

À minha família, dedico.



## AGRADECIMENTOS

Às instituições de ensino e pesquisa: Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – ESALQ e Escola de Artes, Ciências e Humanidades – EACH da Universidade de São Paulo – USP e a North Carolina State University – NCSU.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES e ao programa Ciências Sem Fronteiras, pelas bolsas concedidas durante o curso desta pesquisa.

Ao professor José Otavio Brito, pelos 11 anos de orientação, incentivo e encorajamento para continuidade de trabalhos e pela finalização desta pesquisa.

Ao professor Maurício de Campos Araújo pela orientação e disponibilização do laboratório Têxtil e a Silvio Matos Araújo pela ajuda na realização das análises de tingimento.

Ao professor Harold S. Freeman pela orientação e disposição de seu laboratório no College of Textiles. A Malgorzata Szymczyk, Judy Elson e Jeff Krauss pelo apoio nas análises químicas, de solidez e mensuração de cor e de tingimento.

A Paulo Roberto Bot, da empresa De Pinus, pelo fornecimento do resíduo líquido de eucalipto utilizado neste estudo.

A Udemilson Luís Ceribelli, Luiz Fernando de Moura e Rafaela Novaes de Abreu pelo apoio nas análises e ampliação dos resultados desta pesquisa.

À Giovana Maria de Oliveira pelo apoio contínuo durante o curso de pós-graduação.

A Nelson Trindade, da empresa Dona Cor e a empresa Rosset por fornecer materiais têxteis para esta pesquisa.

À Golden Química, pela disponibilização do laboratório e equipe na realização das análises de solidez à lavagem.

Irene, Antonio, Felipe, Carol, Anne, Anne-Lucie, François e a toda família pelo apoio à continuidade dos meus estudos na pós-graduação e, em especial, a meu marido, Jean-Sébastien, pelo encorajamento contínuo na realização deste trabalho de pesquisa.

À prática de Falun Dafa que me deu uma vida nova e a todos aqueles que me ajudaram a crescer como pessoa, os quais influenciaram diretamente este trabalho.



“Quando parecer impossível de ser feito e disserem que é impossível, tente e veja se você realmente pode ou não. Quando você pode fazê-lo de verdade, você realmente descobre que depois que se passa pelos sombrios salgueiros, há flores resplandecentes e uma outra aldeia nova!”

Li Hongzhi, Zhuan Falun





## SUMÁRIO

RESUMO.....	11
ABSTRACT .....	13
1 INTRODUÇÃO .....	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	21
2.1 Desenvolvimento dos corantes naturais aos sintéticos .....	21
2.2 Retorno dos corantes naturais .....	22
2.3 Limitações dos corantes naturais têxteis.....	24
2.4 Introdução dos corantes naturais na indústria têxtil atual.....	25
2.5 Tingimento com corantes naturais .....	27
2.5.1 Fibras têxteis .....	31
2.6 Classificação dos corantes naturais têxteis.....	34
2.7 Colorimetria .....	35
2.8 Solidez de cor dos corantes naturais .....	39
2.9 Resíduos como fonte de corante natural.....	43
2.9.1 Resíduos madeireiros.....	44
2.9.2 Resíduos de Eucalyptus.....	46
2.10 Composição química da madeira de eucalipto .....	48
2.10.1 Análises químicas .....	50
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	53
3.1 Origem do resíduo.....	53
3.2 Coleta do material .....	56
3.3 Análise das propriedades físico-químicas do resíduo .....	56
3.4 Aplicação do resíduo como corante natural .....	59
3.5 Aplicações do resíduo em têxteis.....	59
3.5.1. Tingimento de algodão.....	59
3.5.2 Tingimento de lã e nylon .....	64
3.6 Avaliações de solidez de cor .....	65
3.6.1 Avaliação de solidez à lavagem doméstica .....	65
3.6.2 Avaliação de solidez à luz .....	65
3.6.3 Avaliação de solidez à fricção .....	66
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	67
4.1 Avaliações do resíduo .....	67

4.2 Determinação do efeito das variáveis de tingimento.....	70
4.3 Tingimento de lã e nylon.....	82
4.4 Avaliações de solidez de cor dos tecidos tingidos .....	85
5 CONCLUSÃO .....	91
REFERÊNCIAS .....	93

## RESUMO

### **Resíduo líquido do tratamento com vapor da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden, aplicado como corante têxtil natural**

Aspectos ligados à saúde humana e ao meio ambiente têm ampliado o interesse da sociedade pelo uso de corantes naturais. Nesse contexto, inclui-se o retorno ao uso de corantes provenientes de matérias-primas de base florestal. Uma fonte potencial encontra-se na operação industrial de tratamento da madeira de *Eucalyptus grandis* por vapor. Usualmente, o resíduo líquido gerado ao final do processo é descartado, porém, por possuir cor, seu potencial como um corante natural para fibras têxteis foi aqui investigado. Especificamente, o resíduo foi aplicado em tecidos de algodão, lã e nylon, considerando-se o processo de tingimento por esgotamento. Foram estudados os efeitos da concentração do corante, forma de aplicação, in natura e em pó, tempo, temperatura, pH do banho de tingimento, e adição de sais metálicos no tingimento. Foi avaliada a solidez da cor dos tecidos tingidos quanto à luz, lavagem doméstica e fricção. O estudo contemplou a avaliação das características físico-química do resíduo, nos quesitos pH, cor, cromatografia de camada delgada e teores de sólidos totais e taninos condensados. Os resultados indicaram o resíduo líquido apresentando cor marrom, pH ácido, teor médio de sólidos totais e taninos condensados, respectivamente, de 2,2% e 0,93%. Os resultados das análises de cromatografia de camada delgada sugeriram a presença do ácido tânico na composição do resíduo. Em relação aos resultados de solidez de cor, verificou-se uma boa resistência dos tecidos tingidos à lavagem doméstica e uma solidez de cor à luz típica dos corantes naturais. Observou-se ainda uma boa solidez à fricção, com destaque para o excelente índice de fricção a seco nas malhas de algodão. O resíduo líquido revelou-se como um corante natural, com potencial de aceitação pela indústria têxtil, visando o tingimento de algodão, lã e nylon.

Palavras-chave: Corantes naturais; Eucalipto; Indústria têxtil; Resíduos



## ABSTRACT

### **Liquid waste from steaming of *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden wood as a natural dye source for textile fibers**

Natural dyes are gaining interest due to their expected low risk to human health and the environment. A source of natural dye was found in industrial operation of steaming *Eucalyptus grandis* wood. The liquid waste generated at the end of the process has been discarded. Due to this fact and the intensity of the color of the product, it was emerged the idea of this study, considering natural dye for textile fabrics. The waste was used for dyeing cotton, nylon and wool by exhaustion dyeing process. The effects of the dye concentration, the application in liquid and powder form, time, temperature, pH of the dyeing bath and the addition of metal salts in the bath were evaluated. The physic-chemical characteristics of the waste as pH, color, thin layer chromatography, and total solids and condensed tannins were also investigated. The resulting dyed fabrics were evaluated for color fastness to light, domestic washing and rubbing. The waste showed brown color, acidic pH, average total solids content of 2.2% and content of condensed tannins of 0.93%. The results from thin layer chromatography of the residue suggested the presence of tannic acid in its composition. Regarding the color fastness, it was found a very good result considering domestic washfastness, with lightfastness typical of natural dyes. The rubbing fastness was good, especially for cotton, which presented excellent grades. It was possible to consider the liquid residue as product potentially destined to the textile industry, regarding the natural dyeing of cotton, nylon and wool.

Keywords: Natural dyes; Eucalyptus; Textile; Waste



## 1 INTRODUÇÃO

Os corantes naturais, por muitos séculos, foram a principal alternativa para atribuir cor aos tecidos na história da humanidade. Estes corantes eram provenientes de animais e vegetais e tiveram importante papel socioeconômico no passado em nível mundial (LILES, 2002; GREEN, 1995). Especialmente no Brasil, o corante natural extraído das árvores de pau-brasil, *Caesalpinia echinata* Lam., marcou um longo período de exploração massiva da Mata Atlântica pelos europeus em meados do século XVI (CARDON, 1999; BUENO; 2002).

Entretanto, com o advento dos corantes sintéticos, ao final do século XIX, os corantes naturais foram rapidamente substituídos, tornando-se restritos a escala artesanal.

O setor têxtil possui importância mundial. A China é o maior exportador de têxteis e vestuários, contabilizando, atualmente, US\$ 167 bilhões de dólares, enquanto o Brasil exporta apenas US\$ 1,9 bilhões, ocupando a 41ª posição mundial (IEMI, 2011). É importante situar a indústria de transformação têxtil no âmbito social como sendo uma indústria que exige mão-de-obra intensiva, sendo a segunda que mais emprega pessoas no Brasil e a primeira em número de empregos femininos. Além disso, o mercado têxtil, em si, é um de necessidade básica do ser humano, o qual sempre estará presente e em crescimento.

Apesar destes fatos, a cadeia têxtil é responsável por parte dos danos ambientais que atingem o planeta (VASCONCELOS, 2008). Devido à produção em larga escala e extensiva aplicação, os corantes sintéticos usados na indústria têxtil são causadores de considerável poluição ambiental, com sérios riscos para a saúde humana. O descarte de importantes quantidades destes corantes no meio ambiente tem trazido preocupação à população, comportando questões legislativas e sérios desafios aos cientistas ambientais (FORGACS; CSERHÁTI; OROS, 2004).

A fim de reduzir os problemas ambientais dos quais é responsável, a indústria têxtil tem adotado estratégias para a chamada “Produção mais limpa”, visando eliminar a utilização de matérias-primas tóxicas, reduzir energia no tratamento de águas residuais, aumentar a eficiência da utilização da água, e promover tecnologias ambientalmente amigáveis (BASTIAN; ROCCO, 2009).



Fruto das questões apresentadas, tem havido aumento do interesse pelo uso de novos materiais e recursos renováveis junto ao setor têxtil, o que motiva a investigação dos corantes naturais.

Em relação aos sintéticos, os corantes naturais são considerados ambientalmente amigáveis, biodegradáveis e menos tóxicos (ALLEN, 1971 apud RUNGRUANGKITKRAI et al., 2013). Neste sentido, o retorno dos corantes naturais está intrinsecamente relacionado a diversos aspectos da sociedade envolvendo a sustentabilidade, produtos verdes e ecológicos, bem como nichos de mercado específicos (BECHTOLD et al., 2003; BECHTOLD; MAHAMUD-ALI; MUSSAK, 2007a). A necessidade de inovação para diferenciação dos produtos têxteis também é um aspecto que caminha no sentido de harmonização dos corantes naturais na indústria têxtil atual.

É importante ser destacado, contudo, que os requisitos para que os corantes naturais sejam utilizados na indústria têxtil são estritos. Dentre os mais importantes, encontra-se a condição da fixação do corante no tecido tingido, que inclui o conjunto das denominadas propriedades de solidez de cor.

Em geral, a maioria dos corantes naturais apresenta de pobre a moderada solidez à luz, quando em comparação com os melhores corantes sintéticos (COX-CREWS, 1982; TAYLOR, 1986; ARAÚJO, 2005; CRISTEA; VILAREM, 2006). A solidez dos tecidos tingidos à lavagem depende muito dos métodos de aplicação e tingimento (PUNTENER; SCHLESINGER, 2000).

Outro requisito refere-se à fonte de obtenção do corante natural. Normalmente, eles podem ser obtidos de animais, minerais e plantas, incluindo várias partes como: raízes, casca, folhas, flores e frutos (ARAÚJO, 2005; ALLEN, 1971 apud RUNGRUANGKITKRAI et al., 2013).

Em geral, os corantes naturais estão limitados a plantas historicamente já conhecidas, sendo que a produção quase sempre está voltada para a indústria alimentícia e cosmética.

Devido a indústria têxtil apresentar um crescente aumento de interesse pelo tema, novas fontes tem sido objeto de estudos científicos. Nesse contexto, os resíduos vegetais industriais têm se mostrado promissores, especialmente os provenientes de resíduos da indústria de alimento (BECHTOLD et al., 2006), madeira (BECHTOLD et al., 2003) e de óleos essenciais (ROSSI et al., 2012a). Os resultados têm demonstrado possibilidades de tingimentos com padrões

aceitáveis quanto à qualidade requerida pela indústria têxtil, considerando-se as aplicações e a solidez de cor dos tecidos tingidos com os corantes obtidos destas fontes.

Dentre possíveis fontes de corantes naturais encontra-se a madeira, folhas e casca de eucalipto (ALI; NISAR; HUSSAIN, 2007; FLINT, 2007; ROSSI, 2010; MONGKHOLRATTANASIT et al., 2011; ROSSI et al., 2012a; RUNGRUANGKITKRAI et al., 2013).

O eucalipto é uma essência florestal amplamente plantada no Brasil, cuja área cultivada aproxima-se a 5,1 milhões de hectares, distribuídos por quase todos os estados. Estima-se que existam cerca de 600 serrarias dedicadas ao processamento de sua madeira, que compreende a produção de 9,2 milhões de m<sup>3</sup> de madeira serrada por ano, refletindo uma taxa de crescimento média anual de 1% (ABRAF, 2011, 2013).

A utilização de produtos obtidos de eucalipto como um corante natural já se mostrou viável para o tingimento de algodão, conforme estudo de Rossi et al. (2012a). Neste caso, o corante originado era proveniente de um resíduo no processo de destilação das folhas de eucalipto, na produção industrial de óleo essencial. O extrato aquoso negro obtido no processo gerou tons beges e marrons em algodão, com características de solidez de cor à lavagem e à luz aceitáveis pela indústria têxtil. Especificamente, nas avaliações de resistência à lavagem doméstica, a classificação da alteração em relação à escala cinza foi de 3-4 para o banho de tingimento em concentrações de corante de 10 e 50 %, com base na massa de tecido. Os resultados de manchamento do tecido multifibra resultaram em índices de solidez de cor maiores que 4 em ambas as concentrações do corante nos tecidos. A classificação de solidez de cor à luz obtida foi 2-3 e 3, nas concentrações de corante de 10 e 50 %, respectivamente.

Com os resultados já alcançados para o eucalipto, foi levantada a ideia de se tentar buscar de alternativas adicionais de fontes de corantes naturais junto às empresas que processam espécies ligadas àquele gênero. Nesse contexto, foi rapidamente localizado o resíduo líquido gerado durante o tratamento com vapor da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden.

O tratamento térmico da madeira de eucalipto, mediante o uso de vapor, tem sido uma prática comum em algumas serrarias no Brasil, visando alterações na estética do produto. O tratamento consiste em sujeitar tábuas da madeira à uma

temperatura de 90 °C durante 36 horas a cada pilha de madeiras, mediante aplicação de vapor, em câmara térmica fechada, visando proporcionar a homogeneização do tom de vermelho característico da madeira, incluindo a parte do alburno, inicialmente cinzento a branco. Neste processo, a água do tanque de tratamento torna-se castanha escura, que é posteriormente descartada, sem uso definido. As empresas tratam este resíduo aquoso por um processo de filtração antes do descarte no solo ou queima em caldeira (informação verbal<sup>1</sup>). Por não possuir uso definido e apresentar cor escura, surgiu a motivação para o estudo do potencial desse resíduo líquido como corante natural têxtil.

A eventual possibilidade da aplicação do resíduo contemplaria a oportunidade de se poder agregar valor adicional à madeira de eucalipto e ao seu processamento. Ao invés de ser descartado sem uso definido, o resíduo seria recuperado como subproduto para outra aplicação. Neste sentido, a empresa poderia reduzir uma etapa no tratamento do resíduo, que é realizada, atualmente, antes do descarte, o que poderia significar uma possível diminuição de custos e tempo de tratamento e manuseio do mesmo.

Do ponto de vista da indústria têxtil, o uso do resíduo como corante natural apontaria uma inovação no produto final, bem como também uma alternativa em relação aos sintéticos, visando os nichos de mercado que demandam artigos ambientalmente corretos, tais como de tecidos e fibras orgânicas. Isso se coaduna com a tendência da moda têxtil brasileira que, em geral, aponta para a necessidade do desenvolvimento em nichos de mercado, no sentido da diferenciação e aumento de valor agregado nos vestuários (ROSSI, 2013a). Nesse sentido, o tingimento de tecidos usando o corante natural do tratamento térmico com vapor da madeira de eucalipto poderia ser visto como um fator de diferenciação e agregação de valor ao produto final.

Em termos de moda e cartela de cor pode-se afirmar que cores obtidas pelos corantes naturais são suaves e agradam os olhos humanos, além de serem bastante coerentes com a moda atual (VANKAR, 2007; RUDKIN, 2007; KAMEL; ABDELGHAFAR; EL-ZAWAHRY, 2011).

Um aspecto importante a ser destacado, é o de que, por ser um produto de origem natural, o tratamento do efluente gerado pelos tingimentos com corante de

---

<sup>1</sup> BOT, P.R. Depinus Ind. e Com. de Madeiras de Pinus Ltda.

eucalipto poderia ser realizado por biodegradação (VANKAR, 2007; RUDKIN, 2007; KAMEL; ABDELGHAFAR; EL-ZAWAHRY, 2011; RUNGRUANGKITKRAI et al., 2013). Além disso, em termos de toxicidade, o corante de eucalipto poderia ser uma alternativa para substituir corantes sintéticos mais tóxicos, carcinogênicos e alergênicos, tendo como base as referências existentes quanto às características de corantes naturais (MONGKHOLRATTANASIT et al., 2011; DING, 2013).

Foi com base nos aspectos expostos que se propôs o estudo do resíduo líquido do tratamento com vapor da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden, aplicado como corante têxtil natural.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Desenvolvimento dos corantes naturais aos sintéticos

Desde tempos remotos, a humanidade tem buscado representar sua cultura por meio das cores. Neste sentido, muitos corantes naturais foram usados ao longo da história.

Sítios arqueológicos com antigas pinturas rupestres revelam o uso de pigmentos minerais ao longo da história. Um dos mais antigos sítios reconhecidos atualmente remonta há 100.000 anos e encontra-se nas cavernas de Bomblos, na África do Sul (SARAO, 2013). Embora tecidos tingidos com corantes naturais sejam raros devido a sua limitada durabilidade, materiais têxteis encontrados no Egito foram datados de 3.200 a.C. e, na Índia, de 2.000 a.C. (BECHTOLD et al., 2003).

Até o século XIX, os corantes naturais eram essencialmente obtidos dos reinos animal e vegetal, os quais ofereciam todos os recursos para sua obtenção. O processamento e a comercialização de corantes deles obtidos tiveram importante papel socioeconômico no passado, em nível mundial (LILES, 2002; GREEN, 1995).

Ao final do século XIX, a descoberta de corantes sintéticos em 1856, pelo químico inglês Henri Perkin, marcou o início da primeira escala industrial desses produtos. Com as descobertas de corantes sintéticos, os corantes naturais foram rapidamente substituídos devido a diversos fatores. Destacam-se neste contexto: baixo custo decorrente das economias de escala na produção; flexibilidade de localização próximo aos centros consumidores; homogeneidade da composição; garantia da qualidade; ampla gama de cores com boas propriedades de solidez e a padronização de técnicas de aplicação (BECHTOLD; MAHAMUD-ALI; MUSSAK, 2007a; BECHTOLD et al., 2006; PUNTENER; SCHLESINGER, 2000).

Estima-se que mais de 10.000 toneladas por ano de corantes sintéticos sejam produzidos no mundo atualmente, apesar de a quantidade exata ser desconhecida (FORGACS; CSERHÁTI; OROS, 2004). Atualmente, a indústria de corantes sintéticos dos Estados Unidos é a maior fonte exportadora de corantes sintéticos, introduzindo no mercado aproximadamente 2.000 tipos diferentes destes produtos (CARVALHO, 2007).

## 2.2 Retorno dos corantes naturais

Devido à produção em larga escala e extensiva aplicação, os corantes sintéticos causam considerável poluição ambiental e sérios fatores de risco para a saúde humana (FORGACS; CSERHÁTI; OROS, 2004).

Corantes sintéticos têm sido citados como causadores de irritações de pele, doenças e câncer (CLARKE; STEINLE, 1995 apud HILL, 1997). Foi comprovado que a ingestão de tartrazina, um corante azo usado principalmente como corante alimentício, causa mudanças comportamentais em crianças, tais como irritabilidade, agitação e distúrbios de sono (ROWE; ROWE, 2007). Alguns corantes sintéticos possuem genotoxicidade e toxicidade aquática, embora a maioria destes corantes não sejam mais usados (ZOLLINGER, 2003; EDWARDS; FREEMAN, 2005; PRABHU; TELI, 2011; apud DING, 2013).

O desenvolvimento de doenças degenerativas na população e impactos ambientais causados pelo uso indiscriminado de corantes sintéticos levou a questionamentos de organismos internacionais, fazendo crescer ainda mais o interesse com respeito aos corantes naturais (LOKHANDE; DORUGADE, 1999; GUARANTINI; ZANONI 1999; GAMARRA et al., 2009).

O uso e estudo de corantes naturais voltaram a ter importância em meados da década de 90. Esse interesse está relacionado ao fato deles serem produtos naturais, ambientalmente corretos, harmonizados com as cores da natureza e pela novidade. Os tecidos tingidos com corantes naturais parecem ser mais impulsionados pelo valor intrínseco, pelo entusiasmo do desafio de obter corantes e pigmentos de fontes naturais e pela determinação empreendedora de marketing desses corantes (HILL, 1997).

Porém, certamente é necessário destacar que nem todos os corantes naturais são inócuos. Estudos detectaram efeitos mutagênicos em corantes naturais utilizados em alimentos como sabugueiro (em inglês 'elderberry'; extraído de plantas do gênero *Sambucus*) e amarelo de cártamo (em inglês 'safflower'; extraído da planta *Carthamus tinctorius* L.) (HILL, 1997).

Por outro lado, a bixina (obtido do urucum, *Bixa orellana* L.), corante natural utilizado em alimentos, como manteigas, queijos e margarinas, apresentou ação antimutagênica, reduzindo a frequência de micronúcleos e de aberrações cromossômicas, induzidas pela radiação-gama, nas células de medula óssea de

camundongos e em linfócitos de ratos em culturas (THERESIAMMA et al., 1996; THERESIAMMA et al., 1998 apud ANTUNES; ARAÚJO, 2000).

Propriedades biodegradáveis são frequentemente relacionadas aos corantes naturais. Acredita-se que estes não sejam tóxicos nem causem alergias (VANKAR, 2007; RUDKIN, 2007; KAMEL; ABDELGHAFAR; EL-ZAWAHRY, 2011).

Bechtold et al. (2003) compararam os efluentes provenientes de tingimento baseados em corantes naturais e aqueles realizados com base no estado de arte das atuais técnicas contendo corantes sintéticos. Foi revelada uma redução da quantidade de substâncias químicas liberadas na água residual, o que resulta em melhoramentos ambientais. Como próximos estudos, os autores sugeriram que a biodegradabilidade dos produtos naturais presentes na água efluente seja determinada.

Além de aspectos sociais relacionados à saúde humana e vantagens ambientais, os corantes naturais possuem características de natureza subjetiva que inspiram artistas e consumidores específicos que possuem tal sensibilidade.

No que diz respeito à sua coloração, os corantes naturais não produzem cores fortes como as cores puras produzidas pelos sintéticos. Ao contrário, eles são pré-misturados por natureza e contrastam com os sintéticos quando colocados lado a lado. Não obstante, eles possuem adicional beleza, pois se originam de seres vivos (LILES, 2002). As cores suaves dos corantes naturais são bastante coerentes com a moda de hoje (RUDKIN, 2007; KAMEL; ABDELGHAFAR; EL-ZAWAHRY, 2011).

Em relação ao potencial de mercado dos corantes naturais, estima-se que, para suprir o consumo anual de fibras, necessita-se de 100 milhões de toneladas por ano de corantes naturais. Os rendimentos desses corantes naturais, em relação ao peso seco de matéria-prima, são muito variados sendo que, para conchas de *Murex* (utilizadas pelos fenícios para produzir corante púrpura) o rendimento é de 0,01 % chegando até 10 % em média, para corantes extraídos a partir de madeiras. No entanto, até agora, apenas um número muito reduzido de corantes naturais tem-se revelado comercialmente viável. Assim, a aplicação majoritária destes corantes é para coloração de gêneros alimentícios e cosméticos e, mesmo assim, apenas corantes selecionados são aceitos no mercado, devido às rigorosas normas de segurança em relação a dados toxicológicos e farmacológicos (ROSSI, 2008).



No Brasil, os corantes naturais tem sido destaque em linhas de produto que fazem parte de um nicho de mercado que valoriza matérias-primas sustentáveis. Como exemplo pode ser citada a coleção da estilista Flávia Aranha na Vila Madalena, São Paulo (FLÁVIA ARANHA, 2013) e das empresas Etno Botânica Pesquisa e Inovação tecnológica Ltda., de Campo Belo, São Paulo (ETNO BOTÂNICA, 2013) e Patronage Indústria de Vestuário Ltda., em Bom Retiro, São Paulo (BAMBUSA BRASIL, 2013). Empresas como Stenville Têxtil Ltda., em Jundiaí, São Paulo (STENVILLE, 2013) e Santa Constância, na Vila Medeiros, São Paulo (SANTA CONSTANCIA, 2013) também já desenvolveram produtos tingidos com corantes naturais. Em escala artesanal e com foco no desenvolvimento social, o projeto Pólo Veredas, financiado pelo Serviço Brasileiro de Apoio a Micro e Pequenas Empresas – Sebrae, produziu objetos tingidos com corantes naturais extraídos de plantas regionais de Minas Gerais (PROJETO VEREDAS, 2009).

### 2.3 Limitações dos corantes naturais têxteis

Os corantes naturais são geralmente misturas de corantes cuja química é complexa (FREEMAN; PETERS, 2000; VANKAR, 2007) e a cor de alguns deles, especialmente àqueles extraídos a partir de plantas, podem variar dependendo das condições climáticas e ambientais (DING, 2013). Assim sendo, a variação de cores no tingimento final é ainda um aspecto significativo no tingimento têxtil (BECHTOLD; MAHMUD-ALI; MUSSAK, 2007a).

Adicionalmente os corantes naturais possuem geralmente menor solidez de cor quando comparado aos sintéticos, a qual é determinada pela natureza química das moléculas de corante e sua interação com as fibras têxteis (SIVA, 2007; ASPLAND, 1997; PRABHU; TELI, 2011 apud DING, 2013).

Especificamente, no que diz respeito à solidez de cor à luz, a maioria dos corantes naturais tem solidez entre pobre a moderada em relação aos melhores corantes sintéticos (COX-CREWS, 1982; TAYLOR, 1986; ARAÚJO, 2005; CRISTEA; VILAREM, 2006). Os fatores internos dos corantes que determinam tal resultado são: o estado físico e químico do corante, sua concentração, a natureza das fibras têxteis e o tipo de mordente (CRISTEA; VILAREM, 2006).

Em relação à solidez de cor à lavagem, depende-se muito dos métodos de aplicação e tingimento que, em comum, podem ser complicados e demorados

(PUNTENER; SCHLESINGER, 2000). Estudos de solidez à lavagem realizados com corantes naturais mostraram a diferença de variação da nuance dos tecidos tingidos em presença de álcali, o que enfatiza a necessidade de conhecer o pH das soluções alcalinas usadas na limpeza dos tecidos tingidos com corantes naturais. Dessa forma, é preciso balancear a capacidade de limpeza na presença de álcali e a mudança de nuance no tecido tingido (TAYLOR, 1986).

Em termos de escala produtiva, Rodio afirma que o desenvolvimento dos corantes naturais é restrito a nichos de mercado, estando limitados a pequena escala e artigos especializados (informação verbal<sup>2</sup>).

#### 2.4 Introdução dos corantes naturais na indústria têxtil atual

No passado, embora grande parte dos corantes fosse proveniente de vegetais e animais, isso não significou que o processamento desses materiais foi realizado de uma maneira não danosa à saúde humana e ao ambiente. A obtenção de corantes naturais gerou grandes impactos ambientais, o que chegou a tornar algumas espécies ameaçadas de extinção.

Líquens do gênero *Rocella*, que possuíam um crescimento muito lento nas rochas e falésias próximas ao mar eram fontes de corante vermelho. Mesmo anos depois das coletas para obter corantes pararem, as plantas não cresciam mais nas zonas degradadas (BUENO, 2002). Nos países ocidentais, as indústrias têxteis, impuseram a procura de novas fontes de corante em meados do século XVI, o que gerou importante impacto e quase desaparecimento das madeiras tintoriais, tais como a amoreira-dos-tintureiros (*Morus tinctoria* L.) na Colômbia e o pau-brasil (*Caesalpinia echinata* Lam.), uma das mais espetaculares explorações humanas massivas das cores oferecidas pela natureza (CARDON, 1999).

A maioria dos tingimentos com corantes naturais antes do século XIX utilizavam sais metálicos, denominados mordentes, para melhorar a ligação entre corante e fibra, além de proporcionar diferentes tons nos tecidos (BHATTACHARYA; SHAH, 2006; VANKAR; SHANKER; VERMA, 2007; RUDKIN, 2007; KAMEL; ABDELGHAFAR; EL-ZAWAHRY, 2011). Porém muitos deles são considerados tóxicos, como cromo, cobre e estanho (CARDON, 2007).

---

<sup>2</sup> RODIO, G. **A moda no Brasil: ontem e hoje?** São Paulo, 21 jun. 2013. Palestra do Curso de Têxtil e Moda da Escola de Artes, Ciências e Humanidades – EACH/USP.

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

Fontes de substâncias que tradicionalmente eram utilizadas nos tingimentos com corante natural no passado, hoje não seriam permitidas pelas razões de segurança ambiental e da saúde humana. Uma exploração massiva de uma espécie ou uma área florestal sem um manejo sustentável, não seria possível, visto que a consciência ambiental mundial tem crescido.

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

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

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

A introdução de corantes naturais nas indústrias têxteis modernas depende de vários requisitos que devem ser cumpridos, dentre eles: adaptação dos processos tradicionais de tingimento aos atuais equipamentos (BECHTOLD et al., 2003) o fornecimento de uma quantidade adequada de corantes naturais, e seleção de corantes que originem produtos finais com propriedades de solidez de cor aceitáveis (BECHTOLD, MAHAMUD-ALI, MUSSAK, 2007a).

Neste contexto, a introdução dos corantes naturais na indústria têxtil aponta para fontes renováveis e sustentáveis, cujo fornecimento deve atender uma

quantidade adequada, normalmente definida pela demanda do nicho específico de mercado a ser tingido.

De uma perspectiva mais ampla, o crescimento dos produtos têxteis e de confecção asiáticos nos mercados mundiais, em especial da China, tem desestabilizado os demais países produtores de têxteis e confeccionados e acirrado a competição global. Nessa conjuntura, tornou-se fundamental para a sobrevivência das empresas da cadeia têxtil e de confecção desenvolver estratégias competitivas diferenciadas, baseadas na utilização da inovação tecnológica como um instrumento relevante para inserção no mercado mundial. Como as inovações em máquinas e equipamentos são exógenas e amplamente difundidas, os esforços para a inovação estão concentrados no desenvolvimento tecnológico de produtos e processos que otimizem a utilização dos principais insumos do processo produtivo da cadeia têxtil e de confecção – matéria-prima e mão de obra, além do desenvolvimento de novos produtos de maior valor agregado e diferenciados, baseados em estilo, faixa etária, gênero, e a busca por novos mercados e fortalecimento de marca. Especificamente, no Brasil, a estratégia competitiva das empresas é seguir as tendências de moda internacionais, encontrar nichos de mercado e oferecer produtos diferenciados, com marca e estilistas reconhecidos, que em especial buscam fortalecer a marca Brasil como característica de estilo próprio, qualidade de produto e respeito socioambiental (COSTA; ROCHA, 2009).

Diante deste cenário, mesmo possuindo limitações, os corantes naturais podem fazer parte de uma perspectiva mais ampla de inovação da cadeia têxtil e de confecção brasileira.

## 2.5 Tingimento com corantes naturais

No curso da história, muito conhecimento sobre o tingimento com corantes naturais foi perdido. Certos fatos continuaram conhecidos e foram passados adiante. Muitos estudos recentes têm resgatado conhecimentos antigos e adaptado às características da indústria têxtil atual.

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

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

Na aplicação dos corantes naturais, técnicas de mordentes e pós-tratamento são frequentemente usadas para aumentar a propriedades de solidez de cor (TAYLOR, 1986), o que resulta em uma variável quantidade de receitas dependendo do tipo e característica do corante natural (BECHTOLD et al., 2003).

A maioria dos tingimentos é realizado em meio aquoso e, por isso, a água serve como um meio para transportar o corante até a fibra. Deste modo, o esgotamento é denominado pelo processo em que o corante irá desaparecendo progressivamente do banho e irá passando para a fibra, até que chegue ao equilíbrio (VALDEPERAS MOREL; SANCHES MARTÍN, 2005).

Bechtold et al. (2003) propõe processos de esgotamento, com apenas um banho de tingimento, incluindo adição ou não de sais metálicos, visando aplicação de corantes naturais em larga escala.

O tingimento por esgotamento com corantes naturais mostra-se uma possibilidade viável no contexto de lavanderias, as quais tingem artigos têxteis já confeccionados, em que a reprodutibilidade entre os artigos não é um fator tão importante, uma vez que as peças podem ser únicas.

Mongkhorrattanasit et al. (2011) e Rungruangkitkrai et al. (2013) propõe tingimento contínuo, pad-dry e pad-bath, como técnicas bem-sucedidas à indústria têxtil de pequena escala e artesanato com corantes naturais.

Pad-dry e pad-bath são sistemas contínuos de tingimentos em que o tecido é impregnado pelo banho em um "foulard", constituído por um chassis contendo 2 a 3 rolos espremedores. O tecido é saturado na solução de corante e, em seguida, espremido. Parte do corante é forçado dentro do tecido e, após impregnação, o tecido é fixado em operação posterior. No pad-dry, o tecido impregnado é logo em seguida seco por meio de circulação de ar quente. Já no pad-bath, o tecido permanece em repouso a frio após impregnação com corante e, em seguida, é lavado. No tingimento por esgotamento, por sua vez, o corante se desloca do banho para a fibra. E, ao contrário dos tingimentos contínuos, o processo por esgotamento é várias vezes mais volumoso em relação a massa do substrato. Assim, a

quantidade de corante é indicada em porcentagem em relação a massa do tecido (SALEM, 2000).

Atualmente, o mecanismo de tingimento têxtil é explicado pelo comportamento e classificação dos corantes sintéticos nas fibras têxteis. Embora o tingimento com corantes naturais possa diferir devido a complexidade de sua composição, entender o procedimento de tingimento atual pode ajudar na adaptação dos corantes naturais nas indústrias têxteis atuais.

Basicamente, o tingimento comporta duas fases (Figura 1): i) cinética, em que é determinada a velocidade de deslocamento da molécula do corante em direção à fibra, a velocidade de absorção e de difusão no seu interior, bem como as influências causadas pelas diferentes concentrações de corante e de eletrólitos, pH, temperatura e relações de banho nestas velocidades e ii) termodinâmica, em que são analisadas as influências causadas por fatores diversos na afinidade, ou fixação do corante sobre o material a tingir (SALEM, 2000; CARVALHO, 2007).

A fase cinética, no tingimento por esgotamento, pode ser dividida em três etapas em que ocorrem os seguintes mecanismos físico-químicos: difusão, adsorção e difusão-fixação. A difusão é um mecanismo que consiste no transporte do corante por meio da solução para a superfície da fibra. O corante deve ser atraído pela fibra por meio de suas propriedades do corante de substantividade e afinidade à fibra (QUADROS, 2005; CARVALHO, 2007).

Afinidade é uma propriedade intrínseca do substrato têxtil em virtude da qual um corpo tem maior ou menor tendência a reagir com outro. Ou seja, refere-se a “afinidade” dos corantes para as fibras. A substantividade é a propriedade que certos corantes têm de serem absorvidos por uma determinada fibra e apresentarem resistência à adsorção quando a fibra tingida é submetida a lavagens posteriores. Pode ser considerado um sinônimo quantitativo de afinidade (VALDEPERAS MOREL; SANCHES MARTÍN, 2005).

A adsorção é a etapa em que o corante é adsorvido nas camadas superficiais do substrato têxtil. Na superfície da fibra forma-se uma concentração alta do corante e, conseqüentemente, um gradiente entre a superfície e o interior da fibra. Por fim, a difusão-fixação consiste na penetração do corante através das regiões acessíveis da fibra, bem como na fixação do corante na fibra por meio de ligações de hidrogênio, interações iônicas, forças de Van der Waals ou ligações covalentes propriamente ditas (QUADROS, 2005; CARVALHO, 2007).

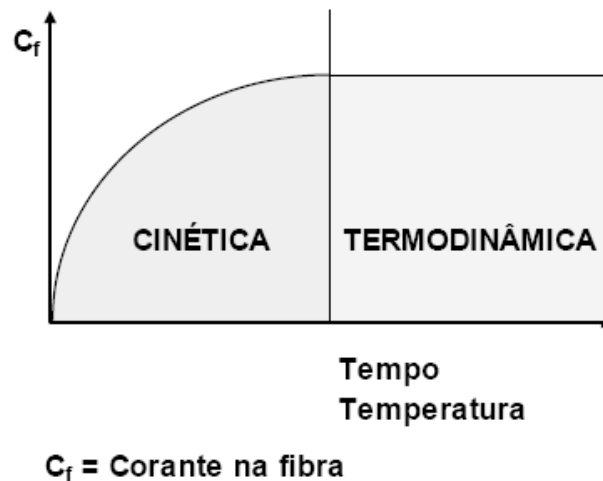


Figura 1 - Fases do tingimento (Fonte: PICOLLI, 2008)

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

Após a fase cinética, o tingimento entra então em equilíbrio com o banho corante remanescente que o envolve. Esta constitui a fase termodinâmica. Nesta fase o sistema passa de um estado de alto coeficiente energético para outro que apresenta menor energia. As moléculas de corante tendem a se distribuir sobre o volume máximo disponível e, para reduzir esse volume, então, é necessária uma força externa, que “confine” as moléculas. Esta força provém de fatores tais como a temperatura, eletrólitos, produtos auxiliares e o pH presente no banho de tingimento (CARVALHO, 2007).

Em termos práticos, quando o corante se difunde na fibra, há a temperatura ideal. Esta difere de acordo com a classificação do corante e da fibra. O tempo também é importante. Se o tempo for insuficiente para difusão completa do corante na fibras, podem ocorrer baixo rendimento e problemas de solidez de cor nos tecidos tingidos. O pH do banho de tingimento, alterado pela adição de álcalis e ácidos,

influencia na velocidade e rendimento em que o corante se direciona para a fibra (SALEM, 2000).

### 2.5.1 Fibras têxteis

As fibras têxteis a serem tingidas são divididas em dois grupos: fibras naturais e manufaturadas, também conhecidas como fibras químicas (Figura 2) (BASTIAN; ROCCO, 2009). Dentre as fibras naturais mais consumidas no Brasil estão o algodão, lã, rami, seda.

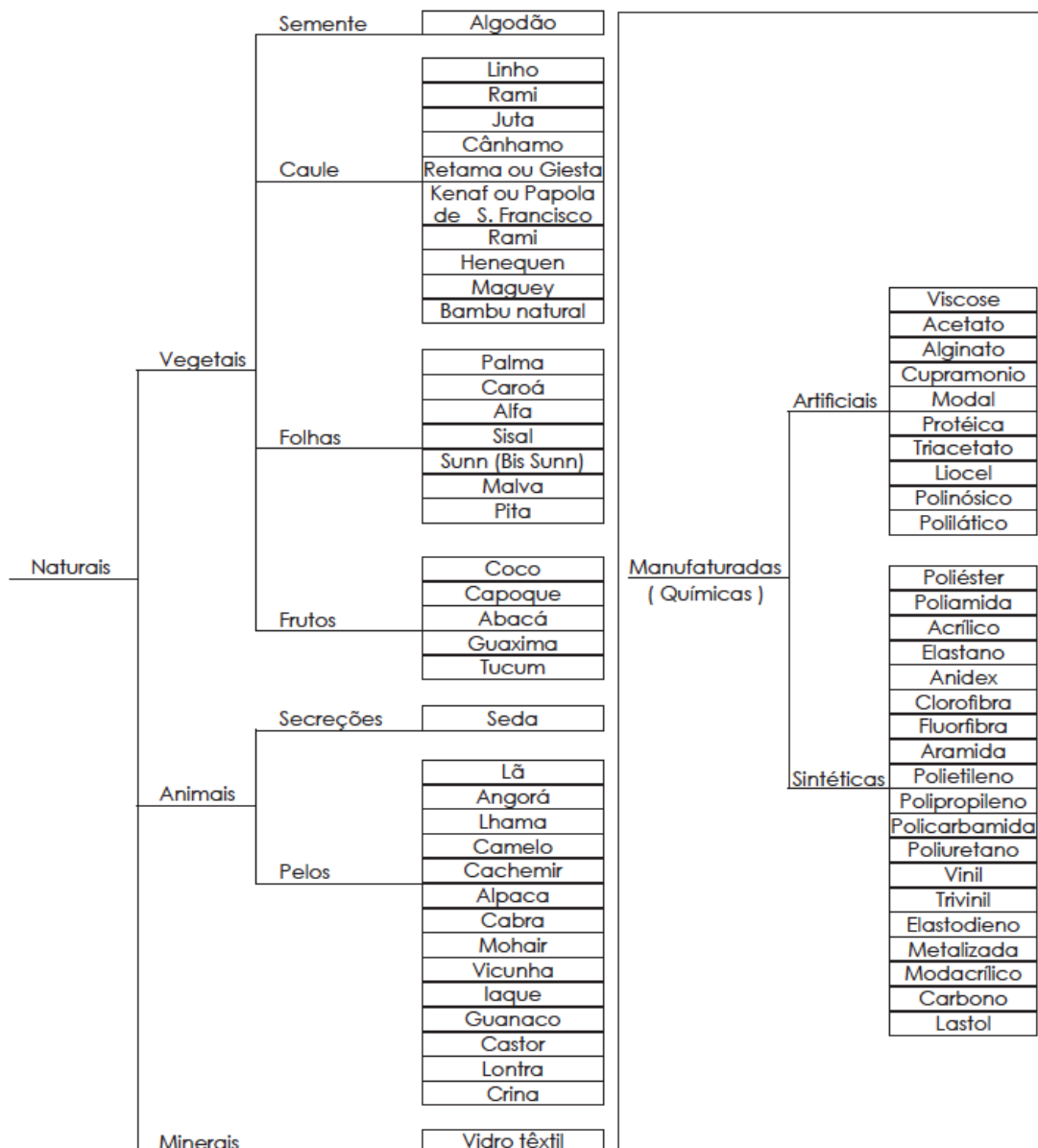


Figura 2 – Divisão das fibras têxteis em naturais e manufaturadas

(Fonte: Sinditêxtil apud BASTIAN; ROCCO, 2009)



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

A constituição química do algodão é formada por celulose, que é um polissacarídeo de cadeia longa e alto peso molecular (Figura 3), sendo o composto orgânico mais comum encontrado na natureza. A celulose encontra-se ligada a diversas outras substâncias, sendo a mais comum a lignina, além de gomas, resinas, gorduras, ceras e pigmentos e possui regiões cristalinas e amorfas. Estas regiões amorfas possuem características, em relação às regiões cristalinas como baixa resistência à tração, vazios e porosidade que permitem a absorção de umidade e de corantes, bem como maior elasticidade e alongamento (SALEM, 2000). O algodão possui em torno de 70 % de cadeias cristalinas e 30 % de regiões amorfas. Apesar do seu alto grau de cristalinidade, a orientação é baixa e forma ângulo com a fibra (COLLIER; TORTORA, 2001 apud PICCOLI, 2008).

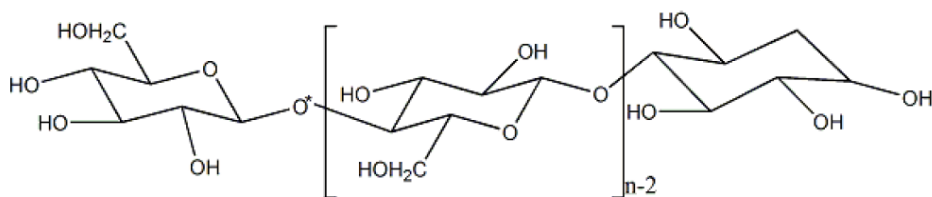


Figura 3- Cadeia de celulose de algodão (Fonte: DING, 213)

Fibras celulósicas naturais têm regiões amorfas e cadeias cristalinas orientadas paralelamente. As áreas amorfas, se comparadas com as estruturas cristalinas das fibras possuem baixa resistência à tração, e se as estruturas cristalinas forem orientadas, a resistência aumenta ainda mais. Contudo, as áreas amorfas contribuem com a absorção de umidade e de corantes, por terem maior espaço entre as moléculas. Além disto, fibras amorfas possuem maior elasticidade e alongamento se comparadas com fibras de cadeias cristalinas orientadas. No

tingimento de fibras celulósicas os corantes penetram pelas regiões amorfas (SALEM, 2000).

A lã é uma fibra proteica cuja maior parte das proteínas pertencem às queratinas. As fibras de lã crescem em folículos na pele de ovelhas (JONES; TUCKER, 1998 apud RIPPON, 2013). No processo de tingimento, a água penetra nas fibras e as faz inchar. Isto interrompe as cadeias, em formato de hélice, facilitando a penetração das moléculas de corante na fibra. A lã pode ser tingida com corantes classificados com ácidos ou corantes mordentes. Os corantes ácidos são normalmente usados para o tingimento de fibras proteicas e poliamidas, isto é, nylon. Os corantes mordentes necessitam da presença de mordentes (tal como um sal metálico). Normalmente estes corantes contém grupos  $-OH$  ou  $-COOH$  os quais podem formar ligações com o íon de metal na fibra para criar uma molécula grande (MOZAFFARI-MEDLEY, 2003).

Do ponto de vista ambiental, apesar do fato de o algodão e a lã serem fibras naturais, sua produção e consumo causam problemas na saúde humana e ambientais. Como exemplo, destaca-se a quantidade de inseticidas e pesticidas utilizados no cultivo do algodão. Embora utilize 2,4 % da área total cultivada mundial, a cultura do algodão consome 24 % dos inseticidas e 11 % dos pesticidas no mundo o que se caracteriza hoje, como sendo um dos maiores impactos ambientais de toda a cadeia têxtil. Neste contexto, a produção de lã e algodão devem focar-se em fibras orgânicas, isto é, sem o uso de inseticidas, pesticidas, herbicidas, desfolhantes ou adubos sintéticos. A produção de algodão orgânico ainda é muito pequena (1 a 2 % da produção mundial de algodão), além de ser mais cara, menos produtiva e de menor qualidade, pois, a plantação acaba ficando sujeita às pragas. No entanto, ainda deve evoluir nos próximos anos (VANCONCELOS, 2008).

Atualmente as fibras sintéticas têm apresentado um aumento de consumo a nível mundial (Figura 4). Um dos polímeros mais comumente usados é o nylon. Esta foi a primeira fibra sintética a entrar para escala de produção em larga escala. As fibras de nylon são compostas de macromoléculas lineares cujas unidades estruturais estão ligadas pelo grupo  $-NH-CO-$ . As duas versões mais comuns são o nylon 66 (polihexametileno-adipamida) e nylon 6 ('polycaprolactam' em inglês, um nylon cíclico intermediário). A eficiência de seu tingimento é melhorado devido aos grupos  $-COOH$  e  $-NH_2$  que exibem características polares e hidrofílicas. A difusão de corante pela fibra está relacionada estreitamente a taxa de tingimento da mesma,

seu nível de tingimento através da migração do corante e pela solidez à lavagem dos corantes. Geralmente acredita-se que a difusão do corante é independente da concentração do mesmo, com alguma exceção (HEGDE; DAHIYA; KAMATH, 2004).

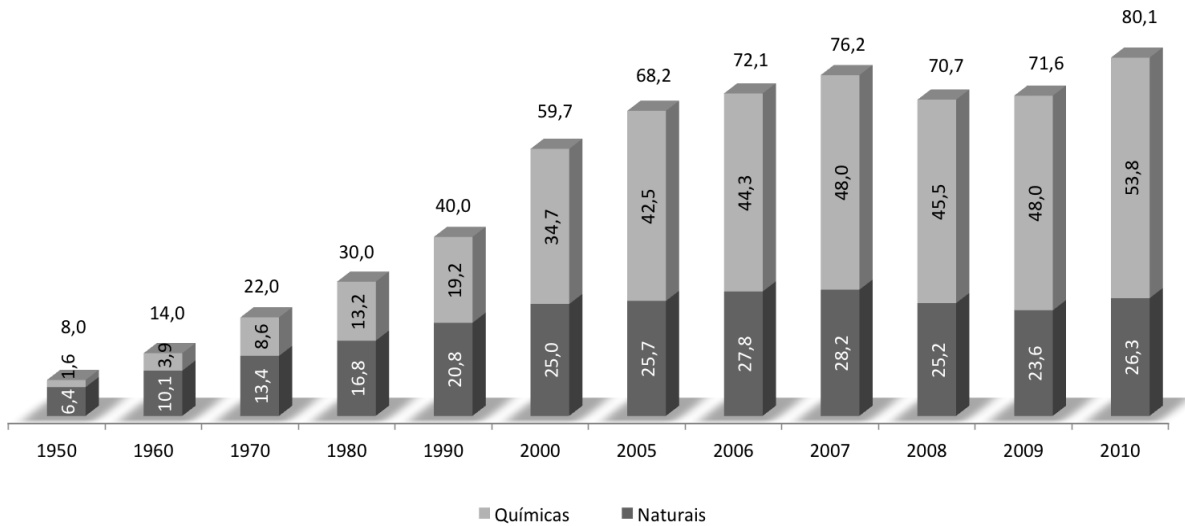


Figura 4 – Consumo mundial de fibras têxteis em milhões de toneladas  
(Fonte: IEMI, 2012)

## 2.6 Classificação dos corantes naturais têxteis

Geralmente os corantes naturais são classificados em três tipos no tingimento de tecidos. O primeiro tipo é classificado como corantes substantivos, os quais se ligam diretamente nas fibras têxteis durante o processo de tingimento das fibras, sem a necessidade de adição de um mordente (CENTENO, 2010). Estes corantes contêm um mordente embutido em sua composição. Estão incluídos neste tipo os extratos de chá (extraído de plantas como a *Camellia sinensis* L.), noqueira negra (extraído da árvore *Juglans nigra* L.) e casca de cebola (*Allium cepa* L.) (ARAÚJO, 2005).

O segundo tipo é definido como corantes tradicionais, os quais caracterizam a maior parte da família dos corantes naturais. Este grupo requer a formação de um complexo mordente-fibra para estabelecer uma conexão entre o corante-fibra. Alguns corantes conhecidos são a garança (extraídos da *Rubia tinctorum* L.) e cochonilha (extraído de fêmeas grávidas de pulgão da espécie *Kermes illici* L.), as quais contêm a estrutura de alizarina (FREEMAN; PETERS, 2000; ARAÚJO, 2005;

BHATTACHARYA; SHAH, 2006; VANKAR, 2007; RUDKIN, 2007; KAMEL; ABDELGHAFAR; EL-ZAWAHRY, 2011).

O terceiro tipo consiste nos corantes a tina. Certos corantes insolúveis encontram-se neste grupo, incluindo índigo (extraídos comumente de plantas do gênero *Indigofera*) e a púrpura de Tiro (extraído de moluscos do gênero *Murex*) que são tratados com álcalis e hidrosulfito de sódio para tornarem-se solúveis e poderem se difundir dentro da fibra (ARAÚJO, 2005; BHATTACHARYA; SHAH, 2006; VANKAR, 2007; RUDKIN, 2007).

Os corantes de fontes naturais podem ser caracterizados pela estrutura química (Figura 5). Os indigóides (estrutura 1) não tem precursores coloridos e convertem-se em corantes azuis ou púrpuras por meio de processos de fermentação ou oxidação (CORDY; YEH, 1984; FREEMAN; PETERS, 2000). As antraquinonas (estrutura 2), que abarca a maioria dos corantes vermelhos obtidos de plantas e insetos, como a garança e a cochonilha (FREEMAN; PETERS, 2000). Os flavonoides (estrutura 3), o que inclui o fustete (extraído da planta *Rhus cotinus* Scop.), o pau-brasil (extraído do cerne da madeira de *Caesalpineia echinata* Lam.) e o pau-campeche (extraído do cerne da madeira de *Haematoxilon campechianum* L.) (FREEMAN; PETERS, 2000; PARK; GATEWOOD; RAMASWAMY, 2005; ARAÚJO, 2005; VANKAR; SHANKER; VERMA, 2007).

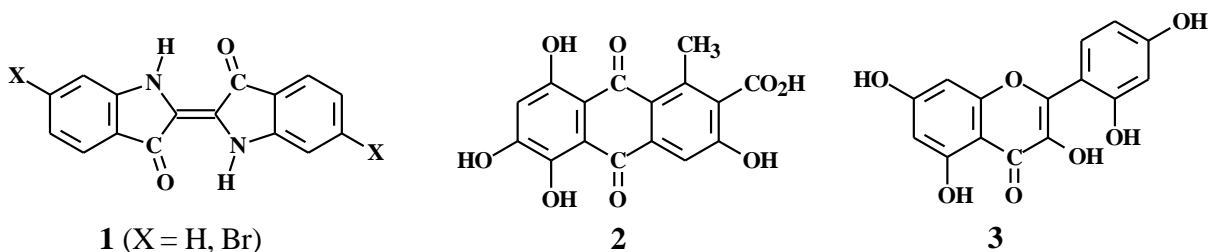


Figura 5 - Estruturas moleculares representativas dos corantes naturais têxteis

## 2.7 Colorimetria

A cor é um tema comum e unificador em diversas ciências. O estudo de suas origens, da percepção e de seus usos leva a encontrar astrônomos, químicos, médicos e conservadores de arte envolvidos com ela. Qualquer definição, sempre, peca por ser parcial e redutora (SEIXAS DE MELO; MELO; CLARO, 2006). Nesse

sentido, o tema foi focado na mensuração da cor e sua aplicação atual na indústria têxtil.

No caso de corantes, a cor é devido ao fato das substâncias absorverem, pelo menos parcialmente, a luz visível. De forma simplificada, a teoria eletrônica das cores dos corantes conclui que o que torna a cor mais intensa se encontra no tamanho da molécula (no caso desta ser constituída por ligações simples e duplas alternadas – conjugação), e a substituição de átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio por outros eletro-doadores ou aceitadores ou de efeito indutivo (NASSAU, 2001 apud SEIXAS DE MELO; MELO; CLARO, 2006).

Os olhos humanos são sensíveis à luz que fica na zona do visível, entre 400 e 700nm (Figura 6). Os olhos humanos não são capazes de ver ondas como ultravioleta (200 a 400nm), ou ainda no infravermelho (720 a aproximadamente 2000nm) (SEIXAS DE MELO; MELO; CLARO, 2006).

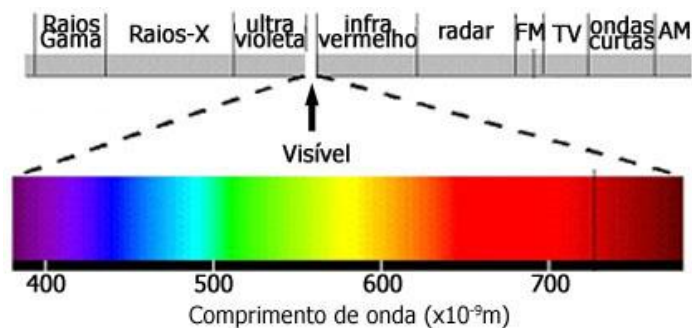


Figura 6 - Espectro eletromagnético

(Fonte: CENTRO DE CIÊNCIA DA EDUCAÇÃO, 2013)

As fontes luminosas foram padronizadas e hoje em dia todos os aparelhos para medição de cores seguem as normas estabelecidas pela CIE (Comission International d'Eclairage – 1931) razão pela qual seus resultados de medição podem ser comparados. As fontes padrão normalizadas pela CIE e que têm atualmente aplicação na medição de cores são a fonte padrão D65 (semelhante à luz do dia), a fonte padrão A, (semelhante à lâmpada de incandescência) e a fonte padrão C (semelhante à luz do dia, possuindo radiação ultravioleta e remissão na banda do azul). As radiações do iluminante, então, incidirão sobre o objeto, que absorverá parte das radiações, refletindo outra parte. Objetos não possuidores de luz própria e não translúcidos apenas poderão ter suas propriedades espectrais de cor definidas quando expostos à radiação de um iluminante.

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

Os valores tristímulus XYZ e o espaço de cor Yxy, formam a base do atual espaço de cores CIE. O conceito dos valores tristímulus está baseado nos três componentes teóricos da visão de cores, os quais estabelecem que o olho possui três receptores primários de cores (vermelho, verde e azul) e que todas as cores são misturas dessas três cores primárias.

Os valores tristímulus XYZ, são úteis na definição de uma cor, porém os resultados não podem ser facilmente interpretados. Em função disso, em 1976, a CIE especificou um espaço de cor para utilização de medição de cores em superfícies, o qual foi conhecido como espaço de cores CIE 1976 ( $L^*a^*b^*$ ) ou CIE LAB. Este espaço de cor proporciona então, uma representação tridimensional para a percepção do estímulo de cores em se posicionando cada cor num espaço tridimensional e permitindo a sua localização através de coordenadas:  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ . O eixo  $L^*$  representa a luminosidade de determina cor e varia entre zero (preto) e 100 (branco). As duas outras coordenadas  $a^*$  e  $b^*$  representam variações entre vermelho/verde e amarelo/azul, respectivamente (Figura 7) (KONICA MINOLTA SENSING, 1998; CARVALHO, 2007; HARDER; CANNIATA-BRAZACA; ARTHUR, 2007). Por meio do  $L^*$  é possível caracterizar a intensidade de cor dos tecidos tingidos, sendo útil na comparação visual (BECHTOLD; MAHAMUD-ALI; MUSSAK, 2006).

Se dois pontos no espaço representando dois estímulos são coincidentes, então a diferença de cores entre os dois estímulos é zero. Conforme aumenta a distância entre os dois pontos no espaço, é assumido que a diferença de cor percebida entre os estímulos representa aumentos correspondentes. O valor da diferença na cor entre dois estímulos é, portanto, a distância Euclidiana ( $\Delta E^*$ ) entre os dois pontos no espaço tridimensional (Figura 8). O  $\Delta E^*$  é calculado através da eq. 1 (KONICA MINOLTA SENSING, 1998).

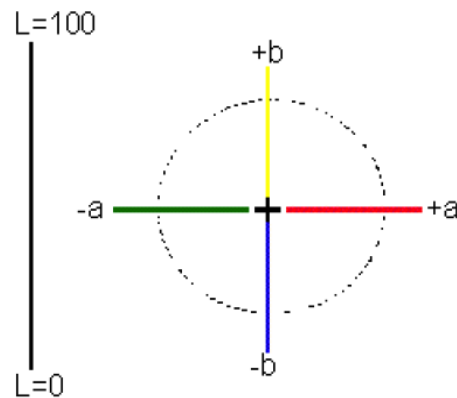


Figura 7 - O eixo  $L^*$  representa a luminosidade e varia de zero a 100, o eixo  $a^*$  varia de verde a vermelho e o eixo  $b^*$  varia do azul ao amarelo  
(Fonte: KONICA MINOLTA SENSING, 1998)

O  $\Delta E^*$ , para comparação de cores, mostra-se simples para ser aplicável no contexto industrial, facilitando a comparação de tratamentos distintos de tingimento, ao invés de tomar as propriedades de cor  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  separadamente.

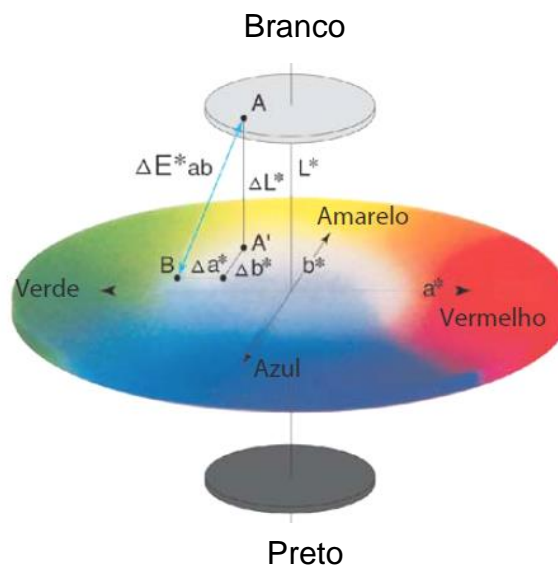


Figura 8 - Distância euclidiana ( $\Delta E^*$ ) entre dois pontos no espaço tridimensional.  $\Delta E^*$  é o valor da diferença entre dois pontos  
(Fonte: KONICA MINOLTA SENSING, 1998)

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

em que:

$$\Delta L^* = L^* (\text{cor padrão}) - L^* (\text{cor a ser comparada});$$

$$\Delta a^* = a^* (\text{cor padrão}) - a^* (\text{cor a ser comparada});$$

$$\Delta b^* = b^* (\text{cor padrão}) - b^* (\text{cor a ser comparada}).$$

## 2.8 Solidez de cor dos corantes naturais

A solidez de cor refere-se a resistência à perda de cor do tecido tingido por exposições à luz, água, alvejante, suor e outros usos finais (VANKAR, 2007) podendo levar à degradação da cor (VALDEPERAS MOREL; SANCHES MARTÍN, 2005). A solidez de cor de um material tinto depende da natureza do tingimento, do material têxtil, do processo de tingimento usado e do tratamento ao qual o material tingido é sujeito. O mesmo material tingido pode reagir diferentemente em função de vários tratamentos como lavagem, luz, fricção, entre outros (RODRIGUES, 2007).

A preocupação com a solidez de cor dos tecidos provém de tempos antigos. Por exemplo, a madeira do pau-brasil (*Caesalpinia echinata* Lam.) foi usada como matéria-prima para obter o corante vermelho para tingir tecidos na Europa. Observou-se a degradação da cor do tecido tingido com pau-brasil por vários fatores, tais como ar, umidade, calor, contato com metais e variações diversas de pH (BUENO, 2002).

Por outro lado, mesmo pelo fato do pau-brasil ter sido considerada uma “tintura menor”, isto é, não apresentava boas características de solidez de cor, esse corante foi utilizado largamente durante os séculos XVI até XIX (ARAÚJO, 2005). As características positivas deste corante foram sua versatilidade, obtendo-se diversas tonalidades pelas variações do pH do banho de tingimento, e seu baixo custo em relação às “tinturas maiores”. Além disso, para reduzir custo das receitas de tingimento com “tinturas maiores”, o pau-brasil, esteve presente em quase todas as receitas de escarlate, carmim, violetas, misturado aos outros corantes (BUENO, 2002).

Estudos na busca de novas fontes de corantes naturais, tem se deparado com limitações no aspecto da solidez, notadamente à luz.

A estrutura química da molécula de um corante é dividida em duas partes: o esqueleto principal (cromóforo) e os grupos substituintes (auxócromos). Em geral, o esqueleto parece determinar a solidez média à luz de um corante, enquanto os grupos substituintes, usualmente alteram as propriedades de cor à luz de um corante particular dentro de uma classe em aspectos secundários. A simetria da molécula de corante também pode afetar a resistência do corante à luz. Geralmente moléculas simétricas exibem maior solidez de cor à luz, que as assimétricas (CRISTEA; VILAREM 2006).



O tamanho da molécula dos corantes também é um fator que influencia a solidez à luz. Moléculas grandes de corante resultam em um tingimento com maior solidez que moléculas menores (ARAÚJO, 2005; CRISTEA; VILAREM 2006).

O estado físico do corante é geralmente mais importante do que a estrutura química. Quanto mais finamente disperso o corante está dentro da fibra, mais rapidamente ele irá desbotar. Fibras tingidas com grandes agregados de corante apresentam mais solidez à luz, uma vez que uma área menor de superfície do corante é exposta ao ar e à luz (CRISTEA; VILAREM 2006).

A solidez à luz de uma fibra tingida geralmente aumenta com o aumento da concentração de corante, devido ao aumento no tamanho médio das partículas submicroscópicas que os corantes formam na fibra (GILES, 1965).

Outros fatores relacionados à fibra e ao uso de mordentes também afetam a solidez de cor à luz. A estrutura química e as características físicas da própria fibra podem influenciar no processo de desbotamento ser de natureza oxidativa, no caso das fibras celulósicas, ou redutivas, para as fibras proteicas (CUMMING; GILES; McEACHACHRAN, 1956; GILES; McKAY, 1963).

A solidez à luz de um mordente depende do mordente e do método de aplicação do mesmo, porque diferentes complexos corantes metálicos são formados, os quais podem diferir em sua estabilidade à luz e também porque o metal pode ter um efeito catalisador positivo ou negativo sobre a degradação fotoquímica do corante (GUPTA, 1999; CRISTEA; VILAREM, 2006). Em estudos citados por Giles e McKay (1963), lacas formadas pela combinação de corantes mordentes ácidos ou corantes diretos em algodão com metal, ou corantes básicos com complexos inorgânicos ácidos, causam importante agregação das partículas no tingimento. Isso pode explicar a melhora da solidez de cor à luz das lacas.

A fonte de iluminação é importante durante o processo de desbotamento. Corantes fugitivos desbotam principalmente por radiação visível enquanto corantes com alta solidez, desbotam principalmente com radiação UV (CRISTEA; VILAREM, 2006). O uso de filtro UV pode prover proteção aos corantes naturais (PADFIELD; LANDI, 1966).

Contaminantes atmosféricos como dióxido de enxofre, óxido de nitrogênio e ozônio, são conhecidos por reagir com os corantes mesmo na ausência de luz. Substâncias que não são corantes podem influenciar na solidez de cor à luz, como o pós-tratamento de seda com ácido tânico, que melhora a solidez de cor na maioria

dos corantes naturais. Outras substâncias como amido e goma, aceleram o desbotamento (GUPTA, 1999; CRISTEA; VILAREM, 2006).

As condições de testes para determinação de solidez de cor são especificadas em diferentes padrões, incluindo a International Organization for Standardization (ISO) e American Association of Textile Chemists and Colorists (AATCC) (KNUTSON, 1982 apud DING, 2013).

O grau de alteração da cor nas amostras de tecidos é frequentemente avaliado usando a escala 1 a 5, a qual refere-se a “grande alteração” a “cor inalterada”, respectivamente (Tabela 1). Os efeitos da exposição à luz, lavagem e fricção podem ser determinados por análises colorimétricas valores de  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  e  $\Delta E^*$ .

A quantificação da alteração da cor e da transferência da cor ao tecido testemunha é avaliada e expressa em números de solidez, mensurados a partir da comparação visual do corpo-de-prova testado e o tecido original, com base nas escalas cinzas AATCC que variam entre 5 e 1, havendo também valores numéricos intermediários, como 4-5, 3-4 e assim por diante (ABNT, 2006a). Geralmente, esses itens exibindo solidez de cor equivalente as classes 1 e 2 são considerados não aceitáveis pelo ponto de vista do consumidor (MIZOGUCHI; NEVES; CRESPIM, 2000).

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

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

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

contraste (desbotamento e resistência) correspondendo a um índice numérico de solidez de cor (Figura 9) (ABNT, 2006b). A alteração de cor que ocorre num ensaio pode ser também qualificada em termos de uma alteração de luminosidade (mais clara, mais escura), em saturação (mais vermelha, mais amarela) ou qualquer combinação dessas características (MIZOGUCHI; NEVES; CRESPIM, 2000).

A avaliação para manchamento ou transferência de cor é tão importante quanto o teste original para mudança de cor. Peças de vestuário estão normalmente em contato com outros itens durante o uso ou lavagem. A migração de cor de um item para o outro (como de forro de casaco para camiseta, de calças para tapeçaria, de roupas de dormir, para roupa de cama etc.) podem resultar em um artigo inutilizável. A escala de manchamento consiste de pares de brancos nominais e fatias de cor cinza representando, cada uma, a diferença na cor ou contraste correspondendo a um índice numérico para manchamento (MIZOGUCHI; NEVES; CRESPIM, 2000; ABNT, 2006c).

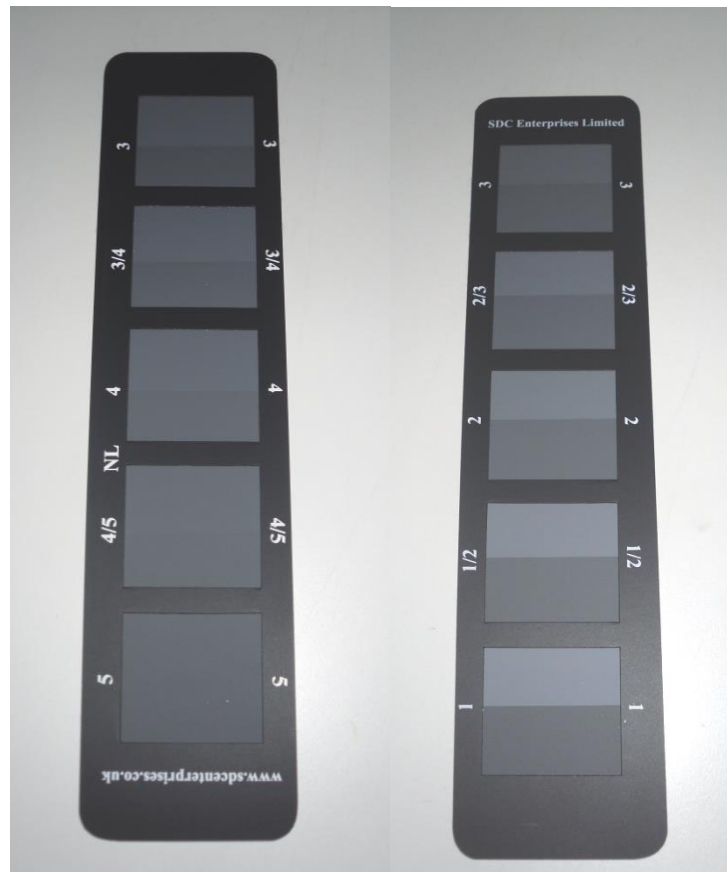


Figura 9 – Escala cinza de alteração de cor

## 2.9 Resíduos como fonte de corante natural

Um conceito promissor para produção de corantes naturais com baixo custo específico envolve o uso de diferentes fontes para extração de corantes naturais: i) produzidos diretamente do produtor que são bastante caros, mas não disponíveis em outras fontes; ii) uso de sub-produtos baratos, de outras atividades agrícolas e silviculturais, por exemplo, casca da indústria de madeira ou folhas abundantemente disponíveis, como eucalipto; iii) uso de corantes contidos em resíduos, isto é, liberados da indústria de alimentos e bebida sem custos (BECHTOLD et al., 2006).

Visto que a produção de corantes naturais diretamente do produtor resulta em substancial alto custo específico por quilo de material vegetal e por grama de material tintorial/corante), novas estratégias são requeridas para estabelecer processos comerciais técnicos e comercialmente competitivos (BECHTOLD et al., 2006).

Assim, uma das questões abordadas quando se trata de fontes de corantes naturais é o aproveitamento de resíduos. A valorização e minimização de resíduos são estratégias dos modelos de gestão baseadas na “Produção mais Limpa” que busca maior sustentabilidade nos sistemas produtivos, mediante redução no consumo de energia, do uso racional dos recursos e da redução dos impactos ambientais negativos (ULIANA, 2005).

Conforme a Norma Brasileira de Resíduos Sólidos (ABNT, 2004) a classificação de resíduos sólidos envolve a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem, de seus constituintes e características, e a comparação destes constituintes com listagens de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido. A classificação do resíduo quanto a periculosidade e composição química é indicada na norma. A finalidade dessa caracterização permite embasar o processo de decisão em relação ao gerenciamento do resíduo. Além disso, este processamento permite o licenciamento do resíduo para fins de uso futuro, notadamente no caso dos resíduos perigosos.

Resíduos não manejados adequadamente podem causar problemas ambientais como poluição de solo, ar, lençol freático e degradação da paisagem (NOLASCO, 2000 apud ULIANA, 2005)

A Política Nacional de Resíduos Sólidos incentiva a valorização, reutilização, reciclagem entre outros dos resíduos passíveis para tal, de modo a evitar danos ou

riscos à saúde pública e à segurança e a minimizar os impactos ambientais adversos (BRASIL, 2010).

Em termos de uso de resíduos como corantes naturais, pesquisas avaliaram sua aplicação na indústria têxtil.

Um estudo avaliou antocianinas obtidas a partir de diferentes variedades de casca de uva, visando o uso desses resíduos como corante natural para tingimento têxtil. Foram obtidos tecidos tingidos com nuances vermelhas e violetas com boa solidez de cor à lavagem. Entretanto, a limitada solidez de cor à luz indicou que é necessário melhoramento nesse aspecto para cumprir os requerimentos da indústria têxtil (BECHTOLD; MAHMUD-ALI; MUSSAK; 2007b).

Outro estudo avaliou resíduos da indústria alimentícia e de bebidas. Foram usados como fontes de corantes naturais: frutos prensados, resíduos de destilação de licores e de cascas de processamento de vegetais. Os autores encontraram que os materiais tiveram potencial como corantes naturais e algumas cores atingiram os requisitos de propriedades de solidez de cor aceitáveis pela indústria, entretanto, a solidez de cor à luz necessita de otimização devido aos baixos níveis encontrados (BECHTOLD et al., 2006).

### 2.9.1 Resíduos madeireiros

No simples e pequeno objeto artesanal ou no mais sofisticado produto industrial, a madeira se faz constantemente presente no cotidiano das pessoas. Sua disponibilidade, frente a ampla existência de fontes de fornecimento, somada às tradições culturais, às tecnologias de transformação e à competitividade econômica, colocam a madeira no rol dos produtos essenciais básicos mais consumidos no mundo. Com isso, globalmente, ao menos 30 % das funções nominadas para as florestas são consideradas como de produção de madeira. Considerando-se as populações dos países social e economicamente mais desenvolvidos, o que se apresenta mais visivelmente em relação ao uso da madeira é o leque dos chamados produtos fibrosos, principalmente ligados aos componentes da construção civil, habitação, de móveis e do papel, em seus variados tipos (BRITO, 2013).

O processamento mecânico da madeira gera resíduos que permanecem sem utilização definida, sendo descartados ao final da produção. As formas mais comuns de destinação dos resíduos é a queima a céu aberto dos restos de madeira, painéis

e da serragem (AZEVEDO, 2009). A disposição inadequada destes resíduos pode causar problemas ambientais como a poluição do solo, ar, lençol freático, visual, além de alguns ocuparem grandes áreas ao serem descartados.

O rendimento médio de resíduos gerados em serrarias no desdobro de uma tora é de 47,7 %. Neste contexto, constata-se o uso cada vez mais corrente destes resíduos para energia (BORGES et al., 1993). Não desprezando o potencial de aproveitamento dos resíduos para este fim, é importante ampliar o leque de oportunidades, buscando outras formas de aplicação, destacando-se entre eles, a possibilidade de remoção e aproveitamento dos extrativos contidos na madeira.

O termo “extrativo da madeira” engloba um grande número de compostos, os quais podem ser extraídos da madeira por meio de solventes orgânicos, tais como metanol, diclorometano, acetona e outros. Sua remoção não causa danos à estrutura fibrosa da madeira, pois não tomam parte essencial na formação estrutural da madeira, sendo assim denominados componentes acidentais da madeira. Os extrativos são responsáveis por características peculiares presentes em cada madeira como odor, sabor, resistência ao ataque dos insetos e cor (BROWING, 1963). O fato de apresentarem cor e serem facilmente removidos da madeira torna-as substâncias de interesse na obtenção de corantes naturais para tecidos e alimentos. Outra oportunidade refere-se aos fármacos e sua utilização como medicamentos, bem como para cosméticos.

Rossi et al. (2013b) avaliaram o efeito da remoção dos extrativos solúveis em água quente (ESAQ) das madeiras de quatro espécies florestais: jatobá (*Hymenaea courbaril* L.), ipê (*Tabebuia* sp. Gomes ex DC.), pau-brasil (*Caesalpinia echinata* Lam.) e cedroarana (*Cedrelinga catlanaeformis* (Ducke) Ducke). Após mensuração do poder calorífico, antes e depois da remoção dos ESAQ, os autores concluíram que sua retirada não apresentou impactos expressivos sobre o poder calorífico nos resíduos das madeiras. Portanto, para as espécies estudadas, o uso energético dos resíduos pode ser conduzido mesmo após o aproveitamento de seus ESAQ. Este resultado motiva o uso dos extrativos resultantes da madeira e seus resíduos como fonte de corantes naturais e seu posterior aproveitamento para geração de energia.

Diversos estudos foram desenvolvidos avaliando resíduos madeireiros como corantes naturais para aplicação têxteis nos Laboratórios de Química, Celulose e Energia – LQCE, ESALQ/USP.

Resíduos de espécies florestais usadas em serrarias apresentam potencial de serem utilizados como fonte para obtenção de corantes naturais para aplicação em tecidos e em papel. Além disso, os autores afirmam que os corantes naturais obtidos, possuem uma ampla gama de tonalidades e solidez de cor à luz e à lavagem, aceitáveis à indústria têxtil (ROSSI; POLESSI; BRITO, 2004; ROSSI; BRITO, 2006).

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

### 2.9.2 Resíduos de *Eucalyptus*

O eucalipto é uma espécie arbórea que se destaca devido à extensão de sua área plantada nas regiões de clima tropical, tendo como maiores referências o Brasil, Índia, África do Sul, Portugal, Angola, Espanha e China. O Brasil tornou-se o maior produtor mundial de eucalipto destacando-se, como principal razão, seu potencial edafo-climático. Os principais produtores brasileiros são os estados de Minas Gerais, São Paulo e Bahia (ALVES, 2005). A área plantada atualmente é de aproximadamente 5,1 milhões de hectares. Estima-se que existam aproximadamente 600 serrarias destinadas ao desdobro de madeira de plantios florestais, que juntas produziram 9,2 milhões de m<sup>3</sup> de madeira serrada por ano e reflete uma taxa de crescimento média anual de 1 % (ABRAF, 2011, 2013).

O gênero *Eucalyptus* ou eucalipto pertence à família Myrtaceae e possui como centro de origem a Austrália e regiões próximas ao Timor, Indonésia, Papua Nova Guiné, Molucas, Java e sul das Filipinas, ou seja, uma faixa compreendida entre latitudes 9° N e 44° S. Este gênero compreende mais de 700 espécies, várias das

quais são de grande importância econômica (ELDRIDGE, 1993; UDOVICICI et al, 1995 apud ALVES 2005).

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

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

O eucalipto também tem sido avaliado como corante natural de tecidos e apresentou resultados aceitáveis de solidez de cor à luz em pesquisas, sendo comprovado seu potencial como corante natural têxtil.

Ali, Nisar e Hussain (2007) avaliaram as propriedades de tingimento do corante natural extraído da casca de *Eucalyptus camaldulensis* e tingido em algodão. Os resultados da alteração da cor na avaliação de solidez à lavagem foi de 4, com base na escala cinza. A alteração de cor sob efeito da luz resultou em índice 5, indicando propriedades de solidez de cor de médias a boas. Mesmo assim, eles sugeriram o aprimoramento das propriedades de solidez de cor em futuros trabalhos, mediante adição de mordentes ou outra técnica para melhoramento da solidez de cor.

Rungruangkitkrai et al. (2013) avaliaram a extração de resíduos de folhas de *Eucalyptus* e sua aplicação em lã, usando técnicas de pad-bath e pad-dry. As solidez de cor encontradas à luz, à lavagem e à fricção foram de razoáveis a boas. Adicionalmente eles determinaram que o fator de proteção UV de tecidos tingidos com o corante foi excelente. Neste caso os autores optaram por utilizar sulfato de



ferro como mordente nos tingimentos como forma de obter cores escuras de cinza e castanho e aumentar a proteção UV devido a maior absorção destes raios por cores escuras.

O uso de resíduo aquoso de eucalipto como corante natural para tingimento têxtil em algodão já foi demonstrado viável no estudo de Rossi (2010). O corante originado era proveniente de um resíduo no processo de destilação das folhas de eucalipto para produção industrial de óleo essencial. O extrato aquoso negro gerou tons beges e marrons em algodão. Nas avaliações de alteração de cor sob efeito da lavagem doméstica, a classificação com base da escala cinza foi de 3-4 para o banho de tingimento em concentrações de corante de 10 e 50 %, cuja porcentagem foi baseada na massa de tecido. Os resultados de manchamento do tecido multifibra resultaram em índices de solidez de cor maiores que 4 em ambas as concentrações do corante nos tecidos. A classificação de solidez de cor à luz obtida foi 2-3 e 3, nas concentrações de corante de 10 e 50 %, respectivamente.

## 2.10 Composição química da madeira de eucalipto

Compostos acidentais são extraídos da madeira sem alterar a estrutura fibrosa do tecido madeireiro. Também chamados de extrativos, são componentes depositados no lume das células e em outros espaços vazios e tem baixo peso molecular. Nas espécies de *Eucalyptus*, representam de 4 a 8 % da massa seca da madeira (SJÖSTRÖM, 1992 apud VITAL; PEREIRA; CARREIRA, 2013). Eles podem influenciar nas características que diferem uma madeira de outra, como por exemplo, o brilho, resistência ao ataque de microorganismos o odor, a cor etc. O fato de apresentarem cor e poderem ser facilmente removidos da madeira tem colocado os extrativos como substância de interesse para obtenção de corantes naturais. Além disso, a remoção desses extrativos é facilmente obtida por ação de água ou solventes orgânicos neutros, como etanol, diclorometano e tetracloreto de carbono.

Os principais tipo de extrativos são terpenoides e esteroides, gorduras, ceras e substâncias fenólicas, incluindo estilbenos, lignanas, taninos e flavonoides. Os extrativos agem como intermediário no metabolismo das árvores, como reserva de energia e como mecanismo de defesa (SJÖSTRÖM, 1992 VITAL; PEREIRA; CARREIRA, 2013).

O gênero *Eucalyptus* possui polifenóis variando de 10 a 12 %, sendo os principais componentes eriodictiol, naringenina, quercetina, ramazina, rametina e toxifolina, ademais dos taninos dos quais alguns possuem cor (ALI; NISAR; HUSSAIN, 2007). Nas folhas de eucalipto sabe-se que elas contém cerca de 11 % de taninos como componentes prioritários, tais como o ácido gálico e ácido elágico e, dentre os componentes de menor quantidade, encontram-se flavonoides como a quercetina e rutina (CADAHIA; CONDE GARCIA-VALLEJO, 1997).

Flavonoides, ou pigmentos polifenólicos, são amplamente presentes em plantas. A rutina (3,3', 4', 5-7-pentahidroxi-flavona-3-ramanoglucosídeo) e a quercetina (3,3', 4', 5-7-pentahidroxila-flavona) são compostos fenólicos derivados de substituições do grupo hidroxila em uma flavona cromófora (MONGKHOLRATTANASIT et al., 2011).

Taninos são polifenóis complexos presentes na maioria das espécies de plantas. São propostos para desempenhar papéis fundamentais nas defesas químicas das espécies de plantas. Eles são convencionalmente divididos em moléculas de taninos condensados e hidrolisáveis. Taninos condensados têm um núcleo flavonóide como estrutura fundamental, e os taninos hidrolizáveis são os ésteres de glucose de ácidos gálico e elágico, formados a partir do chiquimato, onde os grupos hidroxila do açúcar são esterificados com os ácidos fenólicos (MÄRMELÄ, 2002; MONTEIRO; ALBUQUERQUE; ARAÚJO, 2005; PIZZI 1993 apud PAES; DINIZ; MARINHO, 2006). Taninos hidrolisáveis são considerados maiores fatores de risco para a saúde de animais. Espécies de madeira diferem em seu teor de tanino tanto qualitativa como quantitativamente (MÄRMELÄ, 2002).

Largamente encontrados no reino vegetal, os taninos condensados ou proantocianidinas são polímeros de flavon-3-ol e/ou flavan-3,4-diol, produtos do metabolismo do fenilpropanol. Possuem massa molecular entre 500 a 3.000 Daltons. As proantocianidinas, assim denominadas provavelmente pelo fato de, ao se degradarem, apresentarem pigmentos avermelhados da classe das antocianidinas, como cianidina e delfinidina, apresentam uma rica diversidade estrutural, resultante de padrões de substituições entre unidades flavânicas, diversidade de posições entre suas ligações e a estereoquímica de seus compostos. Na planta, as proantocianidinas são responsáveis pela adstringência dos frutos e defesa contra pragas, se ligando às proteínas digestivas dos insetos. As análises de isolamento, identificação e complexação para determinação de taninos, em geral, são bastante

complexas devido à sua grande variabilidade, alta reatividade de suas subunidades com materiais oxidativos e complexação com macromoléculas (MONTEIRO; ALBUQUERQUE; ARAÚJO, 2005).

Os taninos são encontrados na casca, madeira, folhas, botões florais, sementes e raízes, e normalmente em altos níveis constitutivos do peso seco das plantas. São geralmente solúveis em água (JULKUNEN-TIITTO; HÄGGMAN, 2009). São compostos muito reativos quimicamente, formando pontes de hidrogênio, intra e intermoleculares. Um mol de taninos pode-se ligar a 12 mols de proteínas. Estes compostos são facilmente oxidáveis, tanto por enzimas vegetais específicas, quanto por influência de metais, como cloreto férrico, o que ocasiona o escurecimento de suas soluções (MONTEIRO; ALBUQUERQUE; ARAÚJO, 2005). Devido a tal propriedade de oxidação há estudos voltados para avaliar o potencial antioxidante destes compostos (AMAKURA et al., 2002; 2009).

Os tratamentos da madeira por aquecimento tornaram-se métodos comuns de mudar a cor e propriedades da madeira. O aquecimento provoca mudanças na composição química da madeira, tais como a formação de furanos. O efeito do tratamento térmico nos extrativos tratados com aquecimento não foram estudados (MÄRMMELÄ, 2002).

Os compostos resultantes do processo de geração do resíduo de vaporização de *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden são facilmente extraídos com água e possuem coloração. Devido a madeira ter passado por um processo de aquecimento, a identificação de substâncias presentes no resíduo é um desafio.

### 2.10.1 Análises químicas

As análises de isolamento, identificação e complexação para determinação de taninos, em geral, são bastante complexas devido à sua grande variabilidade, alta reatividade de suas subunidades com materiais oxidativos e complexação com macromoléculas (MONTEIRO; ALBUQUERQUE; ARAÚJO, 2005).

Dentre formas de identificação de moléculas encontra-se a análise por hidrólise. Em termos gerais, a hidrólise é definida como uma transformação química na qual uma molécula orgânica, RX, reage com água, resultando na formação de uma nova ponte covalente com OH e a ruptura de uma ponte covalente com X (na

molécula original). A reação é o deslocamento de X por OH<sup>-</sup>, eq. 2 (HARRIS, 1981; MILL; MABEY, 1988 apud NEILSON, A.H.; ALLARD, 2012).



A hidrólise é um exemplo de larga classe de reações referentes ao deslocamento nucleofílico no qual um nucleófilo (uma espécie de elétron que contém um par de elétrons não compartilhado) ataca um átomo hidrofílico (um elétron com o centro de reação deficiente). Processos hidrolíticos envolvem muitos tipos de mecanismos de reações que podem ser definidas pelo tipo de centro de reação (ou seja, o átomo que transporta o grupo, X) onde a hidrólise ocorre. O mecanismo de reação encontrado frequentemente são substituição direta ou indireta nucleofílica e adição-eliminação nucleofílica. Hidrólises de substâncias químicas orgânicas podem ocorrer em sistemas aquáticos, biológicos e microambientes associados com solo e sedimentos (NEILSON, A.H.; ALLARD, 2012).

Adicionalmente a hidrólises neutras, há reações hidrolíticas que são sensíveis a catálise ácida ou básica, isto é catálise por H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup>, respectivamente. A cinética da hidrólise necessita levar em conta o potencial da H<sub>2</sub>O de se dissociar. Mesmo em pH 7, em que a concentração de H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup> é apenas 10<sup>-7</sup> M, específicas catálises ácidas e básicas podem acelerar a cinética da hidrólise. Catálises ácidas e básicas ocorrem, pois os íons H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup> possibilitam um mecanismo que é energeticamente mais favorável. Em catálises ácidas é provável que H<sup>+</sup> forneça uma reação de menor energia pela retirada da densidade dos elétrons do átomo carregando o grupo, X, tornando mais suscetível o ataque do nucleófilo pela água (NEILSON, A.H.; ALLARD, 2012).

Outro método que auxilia nas análises de extratos naturais é a cromatografia em camada delgada (CCD), principalmente a líquido-sólido. Esta consiste na separação dos componentes de uma mistura pela migração diferencial sobre uma camada delgada de adsorvente retido sobre uma superfície plana. É uma das técnicas de separação mais amplamente utilizadas em laboratórios relacionados à Química de Produtos Naturais (Fitoquímica), análises orgânicas e organometálicas (SANTOS et al. 2007).



### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 Origem do resíduo

A coleta do resíduo líquido do processo de tratamento da madeira de eucalipto por vapor foi realizada junto à empresa Depinus, localizada em Curiúva, Paraná.

Dentre os produtos principais da empresa, destinados ao mercado europeu, encontram-se vigas, laminas e painéis colados, decks, batentes e guarnições, a partir de toras de *Eucalyptus grandis* fornecidas pela Klabin S.A. Os produtos são certificados pelo Forest Stewardship Council (FSC). O FSC é uma organização internacional sem fins lucrativos que visa o manejo florestal responsável das florestas no mundo (FSC-US, 2013).

Estima-se que seja gerado nessa empresa cerca de 2.500 litros do resíduo por mês, resultante da produção de 600 m<sup>3</sup> de madeira serrada em condições normais. Outras duas empresas localizada em Telêmaco Borba (PR), distante 46 quilômetros de Curiúva, e que realizam o mesmo processo de tratamento de madeira por vapor, totalizam uma geração de mais 2.500 litros do resíduo. Mensalmente, na região, as três empresas gerariam um volume estimado de 5.000 litros do mesmo resíduo (informação verbal<sup>3</sup>).

No processo de tratamento por vapor, a madeira serrada é submetida a uma vaporização, à temperatura de até 90 °C em câmara fechada em um total de 36 horas por ciclo, definido por cada nova pilha de madeira (Figura 10). Este processo faz que a madeira tenha sua cor uniformizada, em tom de vermelho a rosado, incluindo a parte do alburno, que originalmente possui tonalidades cinza ou branca. A cada 3 ou 4 ciclos a água começa a ficar enegrecida escura e com a formação de um lodo no fundo do tanque. O líquido e o lodo foram designados neste estudo como sendo o resíduo líquido (Figura 11).

Para que o processo de vaporização da madeira continue a ter uma eficiência continuada, é necessário que realizar um processo de limpeza do tanque que consiste no esgotamento da água, já totalmente escura, e higienização do lodo do fundo do tanque e da serpentina.

---

<sup>3</sup> BOT, P.R. Depinus Ind. e Com. de Madeiras de Pinus Ltda.

Após esgotamento do tanque da câmara de vaporização, o resíduo é bombeado para reservatórios de plástico de 1.000 litros e posteriormente descartado no solo de um terreno da empresa (Figura 12). Todo o resíduo que não é bombeado, pois se precipita no fundo dos canais localizado nas laterais da câmara, passa por 3 tanques de sedimentação e filtragem. A água resultante é descartada na tubulação de água pluvial da empresa.

No processo de limpeza e drenagem do tanque, o lodo e o líquido que constituem o resíduo são carregados em conjunto e bombeados para os reservatórios de plástico. A mistura do líquido e lodo são sempre os mesmos, sendo que é possível manter o padrão do material gerado. A madeira serrada após a vaporização segue para secagem artificial em estufas. Em termos de frequência de geração do resíduo, não há sazonalidade e o mesmo é sempre gerado na empresa em condições normais, exceto por uma pequena redução da geração do resíduo em agosto e setembro, devido ao mercado em que a empresa atua na Europa (informação verbal<sup>4</sup>).

No que concerne o uso do resíduo de eucalipto do presente estudo, mesmo que a empresa não possua ainda laudo sobre a classificação do resíduo, de acordo com a Norma Brasileira de Resíduos Sólidos (ABNT, 2004) o resíduo líquido poderia ser classificado como Classe II-A, embora uma classificação mais detalhada deste resíduo necessite ser realizada no futuro. Neste sentido, seu uso é incentivado, segundo a Política Nacional de Resíduos Sólidos, com intuito de evitar danos à saúde humana e impactos ao ambiente.

---

<sup>4</sup> BOT, P.R. Depinus Ind. e Com. de Madeiras de Pinus Ltda.



Figura 10 – Câmara para tratamento da madeira com vapor



Figura 11 – Resíduo formado no local da câmara onde há a resistência elétrica que aquece a água, armazenado pelo período de uma semana<sup>5</sup>.

---

<sup>5</sup> Os pontos brancos são fungos que cresceram sobre o resíduo





Figura 12 – Local de descarte do resíduo. No local de descarte nota-se que o solo apresenta coloração enegrecida, porém sem supressão da vegetação.

### 3.2 Coleta do material

O material foi coletado na empresa Depinus em agosto de 2012. Durante este mês o resíduo foi armazenado em um tambor plástico com capacidade de 40 litros na empresa. Após a coleta, o material foi enviado aos Laboratórios Integrados de Química, Celulose e Energia (LQCE), na Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” (ESALQ/USP), em Piracicaba, São Paulo, onde a pesquisa foi iniciada.

### 3.3 Análise das propriedades físico-químicas do resíduo

A análise do resíduo foi realizada em duas etapas. A primeira delas consistiu em uma avaliação simples, com intuito de conhecer algumas características do resíduo e avaliar sua estabilidade. Após a confirmação do potencial do resíduo para tingimento têxtil, deu-se prosseguimento à segunda etapa da avaliação, visando aprofundar o conhecimento de suas características e a prospecção das substâncias nele presentes, responsáveis pela cor.

A primeira etapa foi realizada no LQCE/ESALQ/USP, consistindo na determinação do teor de sólidos totais, pH e cor do resíduo. Foram separadas três amostras do resíduo para as análises.

O teor de sólidos totais foi determinado mediante secagem das amostras do resíduo em estufa a  $103\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$ , segundo a eq. 3.

$$TST = \left( \frac{m_2}{m_1} \right) \times 100 \quad (3)$$

em que:

TST = sólidos totais, em porcentagem;

$m_1$  = massa inicial, em gramas;

$m_2$  = massa final, em gramas.

A determinação do teor de taninos condensados (TTC) foi realizada empregando-se o método Stiasny citado por Paes, Diniz e Marinho, 2006. O pH foi mensurado utilizando-se um pHmetro. A medição de cor foi conduzida mediante o uso da colorimetria, pelo método CIELAB, utilizando-se espectrofotômetro. O resíduo não foi filtrado evitando assim perdas de substâncias antes da análise. As condições de operação do equipamento foram: varredura de 400 a 700nm, iluminante CIE (D65) e ângulo do observador de  $10^{\circ}$ .

Decorrido um mês da primeira avaliação, o teor de sólidos totais, o pH e a cor do resíduo foram novamente determinados. Devido à alteração de odor do material, provavelmente, devido à ação de microorganismos, o congelamento a  $-6^{\circ}\text{C}$  foi usado como medida preventiva para conservação do resíduo, até a etapa de tingimento.

Uma segunda etapa de análises físico-química foi então programada para ser realizadas no College of Textile, da North Carolina State University, em Raleigh, nos Estados Unidos. Devido as restrições de transporte via correio, apenas materiais secos podem ser transportados de um país para outro. Para este fim, uma amostra do material foi descongelada e colocada em estufa a  $103\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$  em recipiente de porcelana. Após a secagem completa da água, o material foi retirado do recipiente com auxílio de uma espátula. A granulometria do resíduo em pó foi homogeneizada em um pilão. O pó foi armazenado em frasco de vidro vedado sob refrigeração.

Como forma de avaliar o efeito da transformação do resíduo original em pó, este último passou pelas análises da primeira etapa, com exceção de que as avaliações foram feitas apenas uma vez.

Para preparar o resíduo em forma de pó para as análises da primeira etapa, foi preparada uma solução de 10 % em água destilada. Levou-se a solução em manta aquecedora por 10 minutos, sem agitação. Para início das análises, a solução foi deixada para esfriar até temperatura constante.

Na segunda etapa, foram realizadas avaliações em cromatografia de camada delgada com a finalidade de auxiliar a identificação de substâncias presentes no resíduo em pó. Para efeito comparativo, compostos químicos padrões normalmente encontrados em extratos de vegetais foram também avaliados. Foram usados ácido elágico, ácido tânico, quercetina e rutina, com 95 % de pureza.

Usando soluções concentradas do resíduo e dos padrões, foram também realizadas avaliações em cromatografia de camada delgada. Utilizou-se na fase móvel uma mistura de compostos A e B, na proporção 4:1. O composto A continha 30 % do eluente B, 70 % água destilada e 0,05 mol de fosfato de amônio monobásico. O composto B continha acetronitrila e 0,025 mol de brometo de amônio tetra butil. A placa de sílica gel, na qual foram aplicadas as amostras, foi fase reversa (RF-18) de 5x10 cm, com revelador fluorescente UV no comprimento de onda de 254nm.

As amostras aplicadas na sílica foram soluções concentradas de 50 g/L diluídas em água destilada, para as amostras do resíduo de eucalipto em pó e ácido tânico e em dimetilformamida para as amostras de rutina, ácido elágico e quercetina.

Uma segunda amostra do resíduo de eucalipto foi aplicada na placa após hidrólise ácida proposta por Markham (1982), com algumas modificações. Uma amostra de 0,5 g do resíduo de eucalipto foi diluída em 25mL de uma solução de 2N de ácido clorídrico e metanol, na proporção 1:1. A solução foi levada a ebulição durante 1 hora em destilador Soxlet. Em seguida, a solução foi evaporada em rotavapor até a secagem, e seu conteúdo dissolvido completamente em solução mínima de metanol e água, 1:1. A seguir a solução foi aplicada em cromatografia de camada delgada de placa de celulose, usando como eluente uma solução de 15 % de ácido acético em metanol, a fim de verificar se a amostra teria sofrido hidrólise e identificar o açúcar o qual o flavonoide está ligado.

### 3.4 Aplicação do resíduo como corante natural

A aplicação dos corantes naturais a partir de plantas ou resíduos é, de acordo com a literatura, realizada na forma de extrato aquoso em têxteis.

O uso do corante em forma de pó é também justificável, já que a indústria têxtil emprega os corantes sintéticos nesta forma. Além disso, a forma em pó pode facilitar o transporte, devido ao menor volume das embalagens dos corantes.

Além disso, devido a parte das avaliações físico-químicas contemplarem o resíduo em forma de pó, fez-se necessário verificar o efeito do tingimento com esta forma de aplicação.

No presente estudo, duas formas de aplicação do resíduo em tecidos foram propostas, uma em pó e outra em que o mesmo foi usado em sua forma original, denominada a partir de agora “in natura”. O resíduo em pó foi obtido conforme descrição do item 3.3.

### 3.5 Aplicações do resíduo em têxteis

As análises de aplicações dos corantes naturais foram realizadas no Laboratório Têxtil da Escola de Artes Ciências e Humanidades (EACH), da Universidade de São Paulo, em São Paulo.

#### 3.5.1. Tingimento de algodão

O processo de tingimento realizado com o corante natural foi dirigido ao uso mínimo de substâncias químicas necessárias a atribuição da cor aos tecidos e fixação corante no produto final. Esta decisão foi tomada visando facilitar o tratamento do efluente. De acordo com as demandas atuais da indústria têxtil que se aplicam no conceito de “Produção mais Limpa” (BASTIAN; ROCCO, 2009), foi proposto um tingimento com menor adição possível de substâncias necessárias para o tingimento, visando reduzir a quantidade de poluentes no efluente têxtil do corante natural.

Nas avaliações iniciais, a malha de algodão 98 % e 2 % de elastano foi escolhida como substrato (Figura 13). O método utilizado foi baseado em Rossi et al. (2012a) (Figura 14).

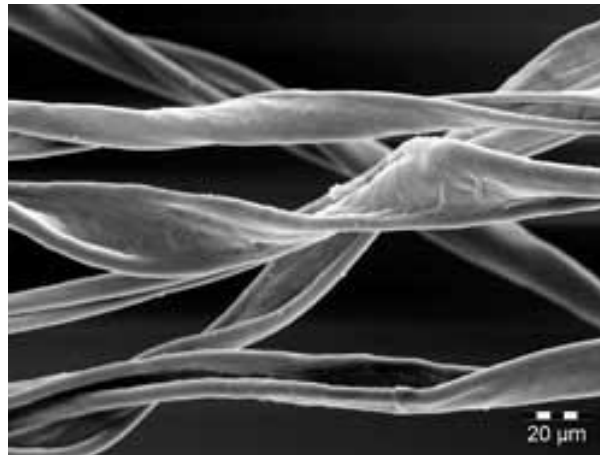


Figura 13 - Microscopia eletrônica de varredura fibra de algodão, 630 vezes o tamanho natural (Fonte: INTERNATIONAL FORUM FOR COTTON PROMOTION, 2007)

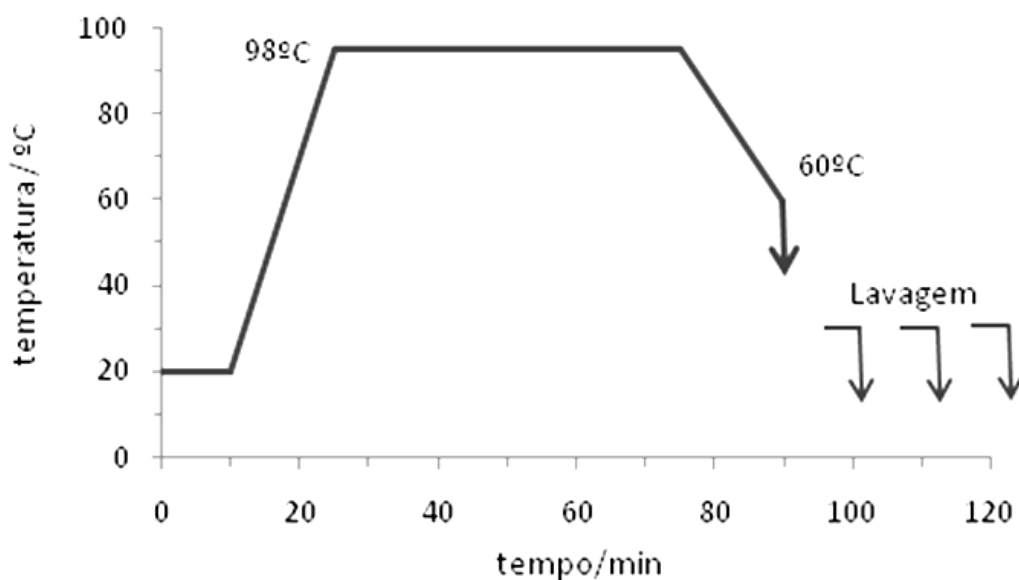


Figura 14 - Curva de tingimento com corantes naturais (Fonte: ROSSI et al. (2012a))

Utilizou-se a relação de banho 1:10, isto é, a cada grama de tecido, a solução de banho foi de 10 mL. O tingimento foi realizado por método de esgotamento em equipamento tipo HT, com aquecimento por infravermelho. O cloreto de sódio foi utilizado no banho de tingimento na concentração de 20 g/L, conforme proposto por Rossi (2010), em que foi comprovado que a substância possui um efeito de

incrementar o brilho e intensidade da cor nas amostras tingidas com corante obtida a partir de resíduo efluente de folhas de eucalipto.

O banho de tingimento foi composto por resíduo e cloreto de sódio. A adição de todos os compostos do banho de tingimento foi realizada no início do banho de tingimento. A indústria têxtil denomina este tipo de tingimento como “all in”.

Após o tingimento, os tecidos foram lavados com solução de 1 g de sabão neutro por litro de água destilada, conforme indicações de Rossi et al. (2012b). Os autores encontraram grande alteração nas amostras submetidas à lavagem doméstica, indicando que os tecidos tingidos com o resíduo podem ser sensíveis a variações de pH. Adicionalmente, corantes que não reagiram com a fibra podem interferir nas avaliações de solidez causando grandes alterações na cor na primeira lavagem. Assim, foi sugerido um tratamento alcalino após o tingimento, visando reduzir alterações de cor no uso posterior do vestuário pelo consumidor.

A massa de corante adicionada para realização dos tingimentos foi baseada em Rossi et al. (2012a), segundo a eq. 4:

$$mr = \frac{cr \times mt}{TST} \quad (4)$$

em que:

mr = massa do resíduo líquido a ser aplicado no tecido (g);

cr = concentração do resíduo líquido a ser aplicada no tecido (%);

mt = massa do tecido (g);

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

No curso do presente trabalho, a “cr” é apresentada como referência da quantidade adicionada de resíduo antes do processo de tingimento. No entanto, esta concentração não representa a quantidade de corante que foi absorvida e tingiu o tecido. Na aplicação do resíduo em forma de pó, a determinação da massa do produto no banho de tingimento foi realizada mediante o uso da eq. 5.

$$mr = \frac{cr \times mt}{100} \quad (5)$$

em que:

mr = massa do resíduo em pó a ser aplicado no tecido (g);

cr = concentração do resíduo em pó definida a ser aplicada no tecido (%);

mt = massa do tecido (g);

Ao se preparar a solução de tingimento, o resíduo na forma de pó teve que ser levado à ebulição por 10 minutos em manta aquecedora para tornar-se solúvel. Entretanto, a solubilidade total do resíduo não foi completa. Mesmo assim, todo o resíduo foi incluso na solução de banho de tingimento, incluindo a parte que não foi solubilizada, visando evitar que se perdesse material potencialmente corante em um procedimento como uma filtração, por exemplo.

Conduziu-se também a análise para avaliar a quantidade de resíduo em pó que não foi solubilizada no banho de tingimento. Para tanto, preparou-se uma solução de banho de tingimento tal como descrita no parágrafo anterior, que, em seguida, foi filtrada em funil de Buckner, com um papel de filtro cuja massa era conhecida. O papel de filtro com o resíduo foi levado a estufa a vácuo por 24 horas a 40°C. O papel de filtro foi então colocado em dessecador e, em seguida, sua massa foi quantificada. A porcentagem de resíduo em pó não solubilizado na solução de banho de tingimento foi determinada de acordo com a eq. 6. Foram realizadas 3 repetições.

$$pri = \frac{(mrf - mp) \times 100}{mri} \quad (6)$$

em que:

pri = porcentagem do resíduo insolúvel, em forma de pó, insolúvel no banho de tingimento (%);

mrf = massa do resíduo final, em forma de pó, insolúvel no banho de tingimento, medida após secagem na estufa (g);

mp = massa do papel de filtro seca conhecida (g);

mri = massa do resíduo inicial usada para preparação da solução de banho de tingimento (g).

Após o tingimento, os tecidos tingidos foram secos em máquina de secar na função “baixa temperatura” por 30 minutos.

### 3.5.2 Avaliações das variáveis de tingimento

As malhas de algodão foram submetidas à uma série de avaliações visando o estudo das variáveis relacionadas ao tingimento: concentração do resíduo no tecido, forma de aplicação do resíduo, em pó e “in natura”, tempo, temperatura, pH do banho de tingimento e adição de sais metálicos. Todos os tingimentos a seguir foram conduzidos segundo o item 3.5.1, alterando-se a variável escolhida para ser estudada.

Inicialmente, as duas formas de preparação do resíduo foram aplicadas nas malhas de algodão, pó e “in natura”. As concentrações de resíduo (cr) utilizadas foram: 0,1; 0,2; 0,5; 1; 5; 10; 15; 20 e 22 %. Duas repetições foram realizadas para cada concentração de resíduo.

As avaliações subsequentes foram realizadas usando-se “cr” igual a 10 %. O resíduo “in natura” foi a forma selecionada para a aplicação do resíduo nas malhas.

Os tempos analisados no tingimento, quando atingida a temperatura de 98 °C, foram 0, 15, 30, 50 e 70 minutos. Para cada variável de tempo, foram realizadas duas repetições. No momento em que o tempo avaliado era atingido, dois recipientes eram retirados e o restante dos recipientes contendo as amostras continuavam na máquina, até o final do processo de tingimento.

A variável temperatura foi avaliada tingindo-se as malhas em temperatura máxima de 40, 60, 80 e 98 °C. Duas repetições foram realizadas para cada temperatura.

As análises para verificar o efeito do pH no banho dos tingimentos foram realizadas ajustando-se o pH do banho de tingimento para 3, 5, 7, 8 e 12. Os banhos de tingimento foram ajustados ao pH ácido adicionando gotas de uma solução concentrada de ácido cítrico. O pH básico dos banhos foi ajustado usando-se uma solução concentrada de hidróxido de sódio. Foram realizadas duas repetições para cada variação de pH.

O efeito da adição dos sais metálicos, ou mordentes, nos tingimentos foi realizada adicionando-se em um banho sulfato de alumínio e potássio (alúmen) e,



em outro banho, o sulfato de ferro. A quantidade de sal metálico adicionada foi de 5 g/L de banho, de acordo com Rossi (2010). Os mordentes foram adicionados no início do banho de tingimento juntamente com o sal e o resíduo, constituindo o tingimento “all in”. Foram realizadas duas repetições para cada sal metálico usado.

Após secos, as propriedades de cor dos tecidos tingidos  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  foram mensuradas em espectrofotômetro, de acordo com as condições descritas no item 3.3.

### 3.5.3 Tingimento de lã e nylon

A fim de ampliar a aplicação do resíduo em têxteis, foi realizada uma avaliação de afinidade do corante para com outras fibras. Para tanto, foi usado um tecido multifibras e o processo de tingimento, conforme descrito no item 3.5. Após o tingimento, as fibras de lã e nylon contidas no tecido multifibras (Figura 15) foram escolhidas para a continuidade das avaliações.

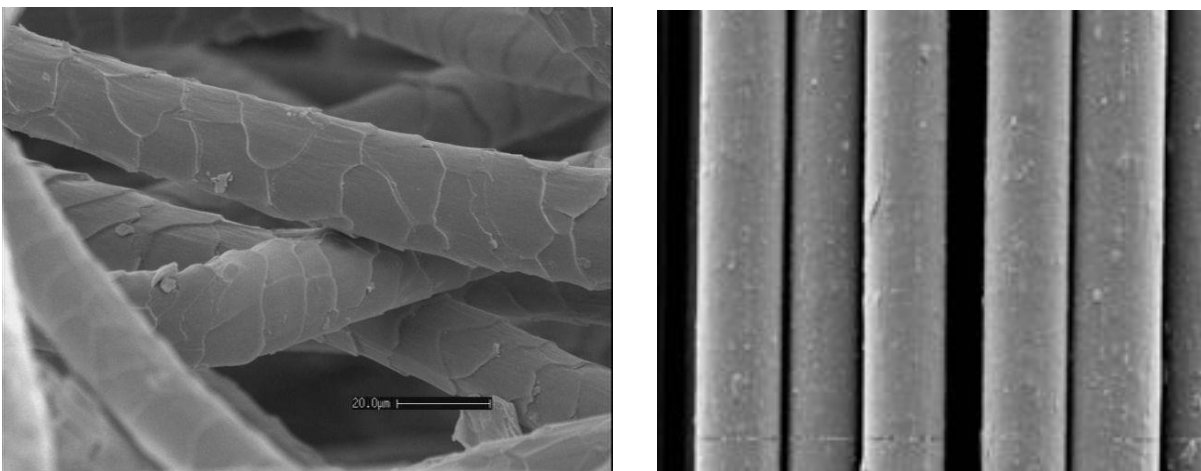


Figura 15 – Microscopia eletrônica de varredura de fibras de lã (à esquerda) e nylon 6.6 (à direita) em escala de 20  $\mu\text{m}$   
(Fontes: BWF, 2010; NYONY, 2011)

Foram tingidas malhas de nylon 6.6 e tecidos 100 % lã com o resíduo “in natura” de acordo com o procedimento descrito no item 3.5.1 para tingimento de algodão, em três concentrações (cr), 1, 10 e 20 %, para comparação com os tingimentos com as malhas de algodão nestas mesmas concentrações. Os resultados dos tingimentos com o resíduo com estas três fibras têxteis, nestas três concentrações, foram subsequentemente direcionados para as avaliações de solidez de cor à lavagem doméstica, à luz e fricção.

Visando avaliar o efeito de todos os tratamentos de tingimentos realizados com o resíduo, as diferenças entre as médias dos resultados de medições espectrofotométricas dos tecidos tingidos,  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , foram determinadas por Análise de Variância (ANOVA) com intervalo de confiança de 95 %, seguido de comparações múltiplas das médias (teste de Tukey).

### 3.6 Avaliações de solidez de cor

#### 3.6.1 Avaliação de solidez à lavagem doméstica

As análises de solidez de cor à lavagem foram realizadas na empresa Golden Química, em São José dos Campos, São Paulo. A norma utilizada foi ABNT/NBR ISO 105-C06, que contempla o método AIS de solidez à lavagem doméstica (ABNT, 2010).

Os índices de solidez de cor à lavagem foram obtidos por meio do software “OnColor” do espectrofotômetro localizado no Laboratório Têxtil da EACH.

#### 3.6.2 Avaliação de solidez à luz

As avaliações de solidez de cor à luz foram realizadas no College of Textiles, na North Carolina State University (NCSU), em Raleigh, Carolina do Norte, Estados Unidos, tendo como base a norma da AATCC Método de Teste 16-2004 (Opção 3), usando padrões de condições de Miami, Flórida.

A exposição foi realizada em “wheaterometer” arco de lâmpada de xenônio e filtro de boro silicato nas seguintes condições: irradiação de  $55 \text{ W/m}^2$ , umidade relativa de 50 %, temperatura do corpo negro de  $63^\circ\text{C}$  e temperatura na câmara de  $30^\circ\text{C}$ .

Para avaliação da cor, os corpos de prova foram mensurados em espectrofotômetro X-Rite, obtendo-se os valores de  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  em condições descritas no item 3.3.

### 3.6.3 Avaliação de solidez à fricção

As avaliações de solidez de cor à fricção foram realizadas no College of Textiles, na North Carolina State University (NCSU), em Raleigh, Carolina do Norte, Estados Unidos, usando um “crockmeter”, seguindo a norma da ABNT/NBR 105-X12 (ABNT, 2007).

As avaliações dos tecidos foram realizadas seguindo a norma ABNT 2006b, da escala cinza de manchamento.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Avaliações do resíduo

Os resultados das avaliações físico-químicas no resíduo líquido, isto é “in natura”, apresentados na Tabela 2, revelam um extrato aquoso com um pH ácido, de coloração castanha escura e com cerca de 1 % de taninos condensados. Comparado com o resíduo obtido das folhas de eucalipto relatado por Rossi et al. (2012a), o resíduo deste estudo contém um teor de taninos de cerca de 1,5 vezes maior e 50 % menos sólidos totais.

Tabela 2 - Análises físico-químicas do resíduo, in natura e em pó, a partir do tratamento por vapor de madeira de eucalipto. O resíduo in natura foi avaliado nos meses de setembro e outubro, enquanto o resíduo em pó apenas uma vez

Análise	Resíduo in natura		Resíduo em pó*
	Setembro	Outubro	
pH	5,6	5,9	6,1
Teor de sólidos totais (%)	2,2	2,2	0,9
Teor de taninos condensados (%)	0,90	0,96	0,34
Cor L*	24,3	24,5	24,5
a*	0,4	0,4	0,2
b*	0,2	0,2	0,4
Solubilidade no banho de tingimento (%)	-	-	19,8

\* Solução 10%

O resíduo em “in natura” permaneceu relativamente estável nas avaliações do mês de setembro e outubro. As avaliações do resíduo em pó, em solução 10 %, demonstra que o mesmo apresenta pH e cor muito próximos ao pH do resíduo “in natura”. Os valores dos teores de sólidos totais e de taninos condensados encontrados na solução do resíduo em pó foram menores que a metade da porcentagem encontrada no resíduo “in natura”. Isto mostra que o efeito de secagem do resíduo para em pó teve um efeito de alterar sua composição em termos dos teores de sólidos totais e de taninos condensados em relação ao resíduo “in natura”. Já as características de pH e cor praticamente se mantiveram inalteradas.

O resultado da avaliação de solubilidade do resíduo em pó apresentada no item 3.5.1 revelou que 19,8 % do resíduo é insolúvel em água, mesmo após o preparo do banho de tingimento durante 10 minutos de aquecimento em ebulição. Desse modo, a partir da quantidade de resíduo inicialmente colocado no banho de tingimento, cerca de 20 % da massa inicial não foi solubilizada na solução.

A estabilidade da composição, demonstradas pelos resultados das avaliações do resíduo “in natura” dois meses após sua geração incentivam seu uso pela indústria têxtil. Além disso, por não ter sazonalidade e sua geração ser contínua em condições de operação normal da indústria madeireira geradora, seu aproveitamento é favorecido como fonte de matéria-prima para a indústria têxtil.

No âmbito da logística e transporte para o aproveitamento do resíduo por parte de indústrias têxteis, o resíduo gerado em Curiúva e Telêmaco Borba poderia ser direcionado ao pólo têxtil de Cianorte, que se localiza entre 200 a 250 quilômetros das indústrias geradoras.

Cianorte é conhecida como a “Capital do Vestuário”. Cerca de 60 % do que a cidade arrecada é proveniente da indústria de confecção que possui mais de 450 confecções, ultrapassa 600 grifes e mais de 300 lojas a pronta entrega, produzindo cerca de 60 milhões de peças por ano, gerando aproximadamente 30 mil postos de trabalho que empregam mais da metade da população de Cianorte e região, direta ou indiretamente. Está entre os dez municípios que mais geram empregos no Estado do Paraná (PORTAIS DA MODA, 2014).

A figura 16 apresenta a placa de celulose de cromatografia de camada delgada (CCD). Como a hidrólise parece ter ocorrido parcialmente, Markham (1982) sugere que o glicosídeo ligado ao resíduo seja um glicuronídeo.

A figura 17 apresenta os resultados dos espectros do resíduo, antes e após a hidrólise ácida. Existe uma diferença entre os espectros, e isto realmente comprova que houve uma mudança no resíduo após a hidrólise ácida.



Figura 16 - Placa de celulose de cromatografia de camada delgada (CCD) ilustrando a amostra de resíduo antes da hidrólise (à esquerda) e após a hidrólise ácida (à direita)

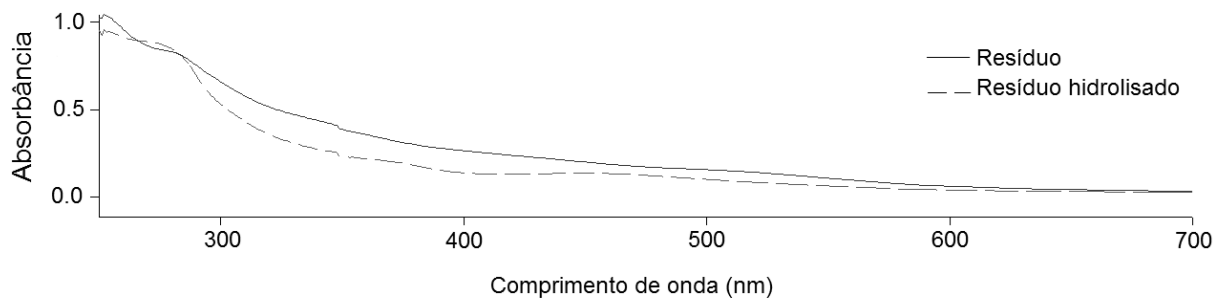


Figura 17 - Espectro UV-VIS das amostras de resíduo antes e após hidrólise ácida

A avaliação da hidrólise ácida foi útil para que, em estudos futuros, seja possível o isolamento e identificação da molécula responsável pela cor do resíduo e nos tingimentos.

A figura 18 apresenta a placa de CCD, cujos padrões foram aplicados juntamente com as amostras de resíduo, antes e após a hidrólise ácida. O ácido tânico atingiu, visualmente, o mesmo ponto de retenção que as amostras de resíduo, antes e após a hidrólise. Isto pode ser um grande indicativo que o resíduo possa ser o mesmo composto que o ácido tânico. Segundo Soares (2001), uma coincidência da comparação do tempo de retenção do composto com o dos padrões entre o analito e o padrão significa que o analito talvez seja o mesmo composto que o padrão. Caso negativo pode-se afirmar que não é. Assim, pode-se afirmar que possivelmente o resíduo é composto de ácido tânico, sem que quercetina, rutina e ácido elágico estejam presentes.

O conhecimento mais detalhado da composição do resíduo ajudaria a compreender as formas de ligação química do corante na fibra no processo de tingimento. Por exemplo, Mongkholrattanasit et al. (2011) avaliaram o comportamento de tecidos de lã e algodão tingidos com extrato de folhas de *Eucalyptus camaldulensis*. Eles propuseram que a ligação do corante com a fibra pode ser explicada devido aos taninos serem capazes de se conectarem com macromoléculas de celulose pelos grupos carboxílicos (-COOH) e hidroxílicos (-OH) que os taninos contém. Os mesmos autores afirmam que quercetina e rutina tem menor afinidade à celulose que os taninos.

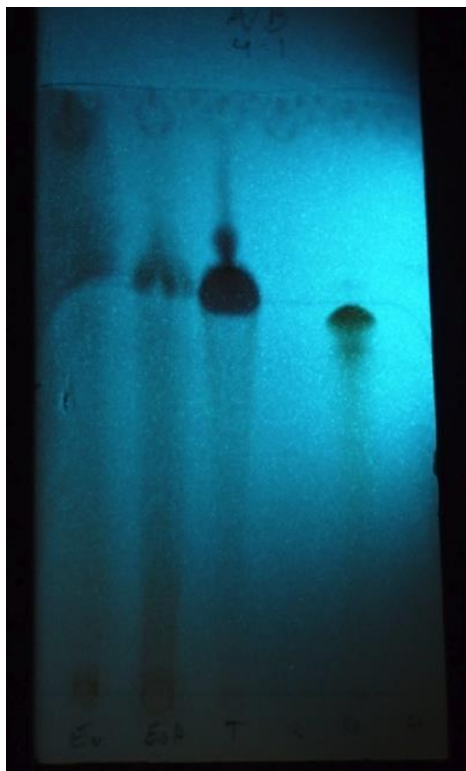


Figura 18 - Placa de sílica gel de cromatografia de camada delgada (CCD) ilustrando, da esquerda para direita: a amostra de resíduo antes da hidrólise, após a hidrólise, ácido tânico, rutina, quercetina e ácido elágico. Rutina e ácido elágico não são visíveis

#### 4.2 Determinação do efeito das variáveis de tingimento

As figuras 19 a 22 apresentam os resultados do efeito das variáveis de tingimento: concentração do resíduo e forma de aplicação em pó e “in natura” na cor dos tecidos tingidos de algodão.

Forma de Aplicação	Concentração de resíduo aplicado (%)								
	0,1	0,2	0,5	1	5	10	15	20	22
In natura									
Pó									

Figura 19 - Efeito da concentração de resíduo aplicado nas malhas de algodão, na forma de pó e “in natura”, sobre amostras de tecidos tingidos

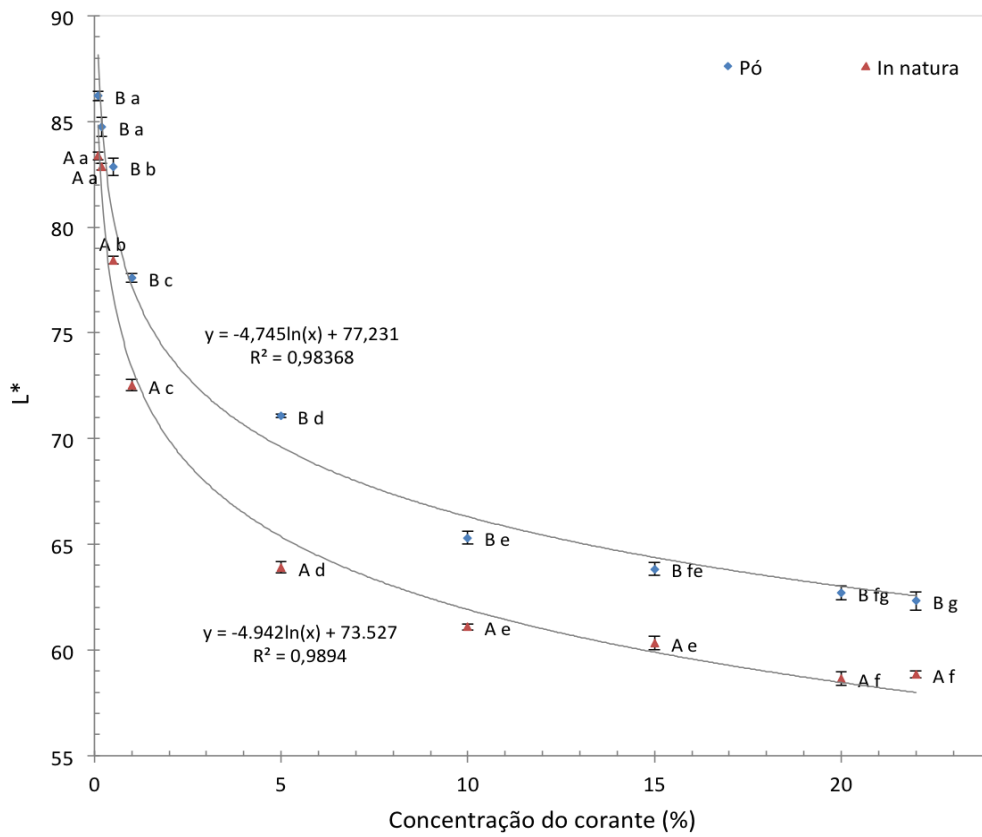


Figura 20 - Efeito da concentração de resíduo aplicado nas malhas de algodão, na forma de pó e “in natura”, sobre a propriedade de cor L\*

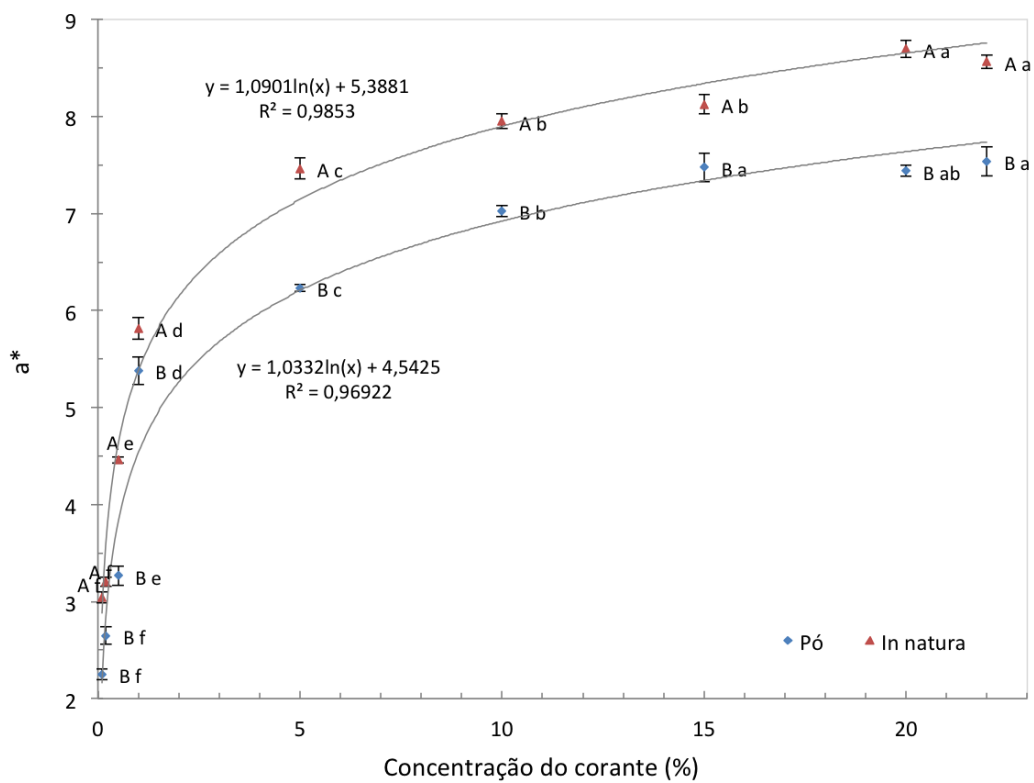


Figura 21 - Efeito da concentração de resíduo aplicado nas malhas de algodão, na forma de pó e “in natura”, sobre a propriedade de cor a\*



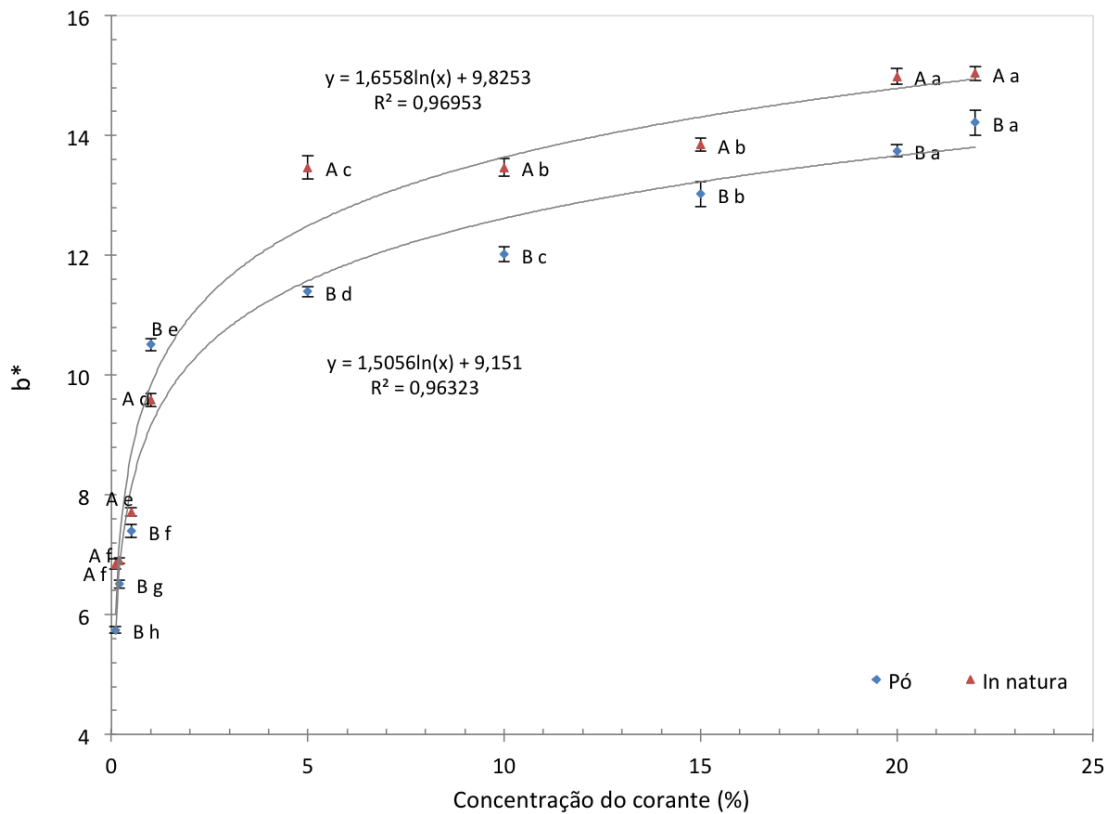


Figura 22 - Efeito da concentração de resíduo aplicado nas malhas de algodão, na forma de pó e “in natura”, sobre a propriedade de cor b\*

Visualmente, (Figura 19) quanto maior a concentração do resíduo aplicado, maior é a intensidade de cor, indicada pelos valores de L\* decrescentes. As propriedades da cor a\* e b\* apresentam um aumento de seus valores em concentrações mais elevadas. É possível notar que o resíduo “in natura” apresentou melhores respostas nos resultados das propriedades de cor L\*, a\* e b\* em relação ao pó.

Nas Figuras 20 a 22, a forma de aplicação do resíduo em pó difere estatisticamente no intervalo de 95 % de confiança do resíduo “in natura”. A letra maiúscula A representa esta diferença, para o resíduo “in natura” e B, para o resíduo em pó.

Em termos de aplicação na indústria têxtil, os resultados das figuras 20 a 22 apontam uma alternativa para economizar resíduo e reduzir o desperdício do banho de tingimento nos efluentes da indústria têxtil. Para os tingimentos que resultaram e, malhas de algodão tingidas com cores estatisticamente iguais, sugere-se utilizar o tratamento cuja concentração de resíduo (cr) aplicado na fibra foi menor. Por exemplo, os tratamentos que utilizam “cr” de 0,2 % e 22 % podem ser substituídos

pelos de “cr” de 0,1 e 20 %, respectivamente, posto que se utiliza menores quantidades de resíduo para obter a mesma cor.

Os resultados das cores nas malhas tingidas com resíduo “in natura” apresentaram menores valores de  $L^*$  e maiores valores de  $a^*$  e  $b^*$  em todas as “cr”, em relação à cor das malhas cuja aplicação do resíduo em pó (Figura 20). Em função destes resultados, pode-se obter uma correlação de tingimentos entre as duas formas de aplicação do resíduo. Por exemplo, se aplicado o resíduo em pó com “cr” de 15 %, a mesma intensidade de cor ( $L^*$ ) pode ser obtida aplicando-se o resíduo “in natura” na “cr” de 5 %. Isto levaria novamente a uma economia de resíduo no tingimento, e reduziria também as quantidades de resíduo no efluente têxtil, reduzindo desperdício e energia utilizada no tratamento dos efluentes.

Além disso, a utilização do resíduo “in natura” ao invés de pó reduziria o processamento do resíduo, já que não haveria necessidade do processo de secagem do resíduo “in natura” até a forma de pó.

A menor intensidade de cor, representada pelos valores de  $L^*$  no tingimento com resíduo na forma de pó, poderia ser explicada como consequência da solubilização parcial do resíduo no banho de tingimento, no valor de 19,8 %, segundo os resultados apresentados no item 4.1.

Apesar desta insolubilidade estar mais evidente no resíduo em pó, é provável que estas substâncias estejam suspensas no resíduo “in natura”, mesmo que visualmente imperceptíveis. Isto explica por que depois de um tempo após deixar o resíduo em repouso verifica-se a formação de um precipitado ao fundo através do recipiente transparente, o qual o resíduo “in natura” esta embalado. E talvez isto explique porque grande parte do banho de tingimento, mesmo após o procedimento de coloração dos tecidos ainda permaneça colorido.

Mencione-se que, para aplicação do resíduo “in natura”, este necessita ser agitado, já que, como avaliada a solubilidade do resíduo em pó no item 3.5.1, 19,8 % de sua composição pode ser formada por substâncias insolúveis em água em condições de pH e temperatura normais.

No banho de tingimento, a parte não solubilizada possivelmente apresenta características mais similares a um pigmento que a um corante, ou seja, não sendo capaz de reagir quimicamente com a fibra têxtil. Nesse sentido, a parte não solubilizada no banho de tingimento poderia necessitar de um agente químico dispersante. Segundo Salem (2000), um agente dispersante é capaz de carregar o

pigmento do banho até o tecido.

Outro ponto que pode explicar o menor rendimento do resíduo em pó é a possibilidade das partículas não solubilizadas do resíduo agirem como interferente no movimento até a fibra da parte do resíduo que foi completamente solubilizada no banho. Se este for o caso, a filtração do extrato a partir do resíduo em pó antes do preparo do banho de tingimento é um processo necessário. Nesta pesquisa procurou-se estudar o material sem o processo de filtragem para evitar perder substâncias potencialmente corantes no filtro.

Uma outra explicação possível dirige-se ao efeito do aquecimento no resíduo “in natura”. Para ser transformado em pó, o resíduo “in natura” passou por um aquecimento que pode ter causado alterações em sua composição química em relação ao resíduo “in natura”. Hemiceluloses e saponinas são facilmente extraíveis em água e, uma vez que o extrato foi oxidado com o aquecimento, perdem-se as ligações com os grupos hidroxílicos (-OH) e, mesmo com a re-condensação, estas substâncias deixam de ser hidrolisáveis. A soma destas alterações pode ser um fator que contribuiu para a alteração entre as malhas de algodão tingidas o resíduo “in natura” e o pó.

É necessário lembrar que desde extraído da madeira, o extrativo na câmara de aquecimento provavelmente tenha sofrido alterações, em relação à composição dos extrativos original presente na madeira. Märmelä (2002) aponta que o efeito do tratamento térmico nos extrativos tratados com aquecimento não foi ainda estudado. Neste sentido, não há conhecimento na literatura que apoie uma explicação conclusiva para as alterações que ocorreram do extrativo da madeira original até a formação do resíduo.

Dando continuidade às aplicações do resíduo nas malhas de algodão, selecionou-se o resíduo na forma “in natura” por ter maior intensidade de cor, bem como valores superiores de  $a^*$  e  $b^*$ , em relação à cor das malhas tingidas com o resíduo na forma de pó. A concentração de resíduo escolhida para as avaliações seguintes foi aquela que resultou em uma coloração média. Selecionou-se a “cr” de 10 %, com base nos valores de  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , já que não diferem estatisticamente de cr igual a 15 %, mas difere das concentrações mais altas “cr” igual a 20 e 22 % que produzem cores mais fortes.

As figuras 23 a 26 apresentam o efeito do tempo nos tingimentos de tecidos de algodão com o resíduo “in natura” na “cr” igual a 10 %.

O aumento do tempo de tingimento na fase termodinâmica apresentou crescente intensidade de cor ( $L^*$ ) dos tecidos tingidos (Figura 23).

Em todos os tempos estudados houve variação estatística da intensidade de cor,  $L^*$ . Possivelmente, um tingimento mais longo que 75 minutos ainda teria o efeito de aumentar a intensidade da cor. Em termos de aplicação industrial, isto implica que o tingimento com o resíduo pode gerar diferentes intensidades de cores quando o tingimento for conduzido em diferentes tempos.

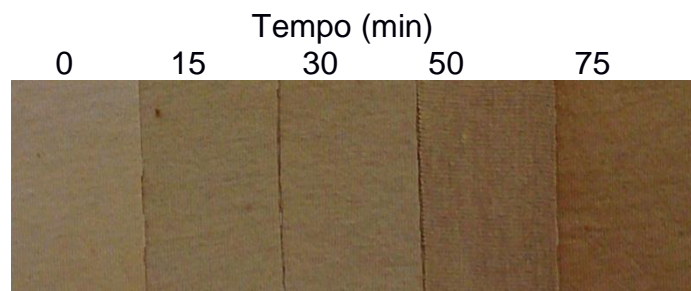


Figura 23 – Efeito do tempo nas malhas de algodão tingidas com resíduo

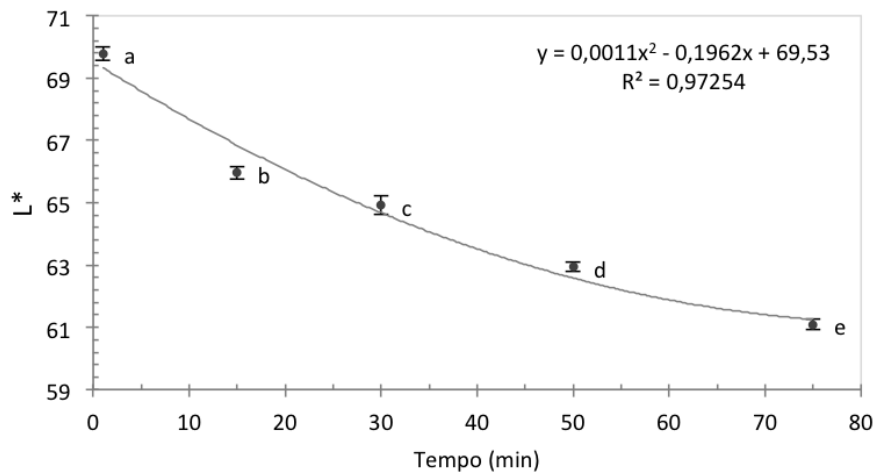


Figura 24 – Efeito do tempo na fase termodinâmica na propriedade de cor  $L^*$  das malhas tingidas

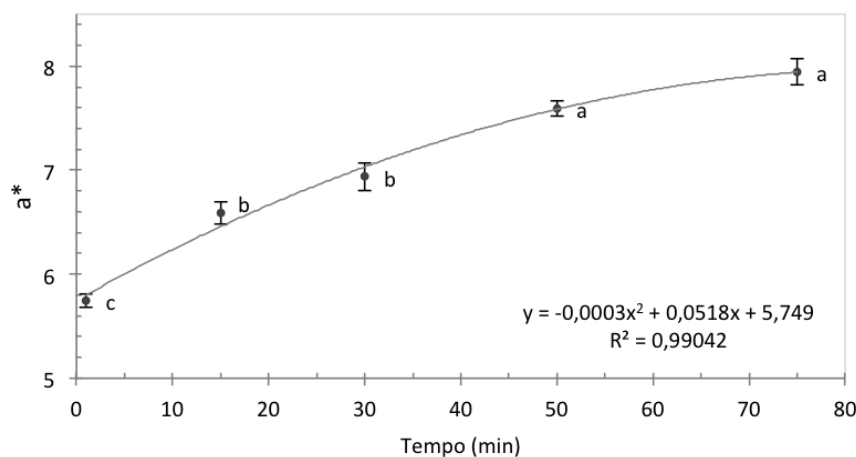


Figura 25 - Efeito do tempo na fase termodinâmica na propriedade de cor  $a^*$  das malhas tingidas

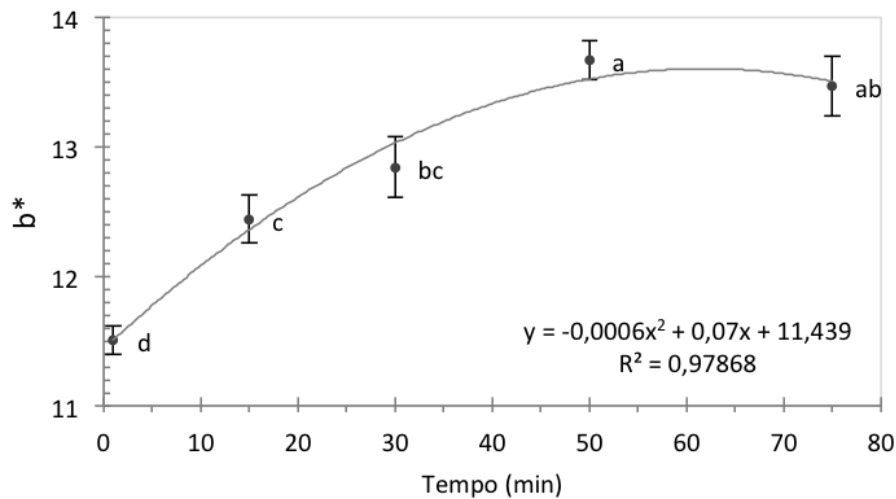


Figura 26 - Efeito do tempo na fase termodinâmica propriedade de cor b\* das malhas tingidas

Visualmente (Figura 23), os valores de a\* e b\* também se alteram durante o processo de tingimento. A cor das malhas parece refletir mais vermelho com o aumento do tempo do tingimento na fase termodinâmica.

Para a\*, (Figura 25) não houve variação estatística entre o tempo de 15 e 30 minutos e entre 50 e 75 minutos. Assim, além de 50 minutos já não há variação em a\* nos tecidos tingidos indicando que, para esta propriedade de cor, a variável tempo atingiu seu limite em 50 minutos.

Para b\*, (Figura 26) os valores da cor das malhas tingidas chegaram ao limite no tempo de 50 minutos, os quais diferiram estatisticamente dos valores de b\* obtidos nos demais tempos aplicados.

Em termos gerais, estes resultados são úteis para possíveis ajustes na cor do tingimento na indústria têxtil.

Para estudos futuros, para atingir o ponto ótimo nos componentes de cor, L\* e a\*, recomenda-se o estudo de tempos na fase termodinâmica maiores que 75 minutos. Porém, não há indicativos na literatura que avaliou processos de tingimento por esgotamento com corantes naturais (BECHTOLD et al., 2003; 2006; BECHTOLD MAHAMUD-ALI; MUSSAK, 2007b), tempos superiores a 60 minutos de tingimento na fase termodinâmica.

Nas figuras 27 a 30 estão apresentados os resultados do efeito da temperatura nas malhas de algodão tingidas com o resíduo “in natura” usando “cr” de 10 %.

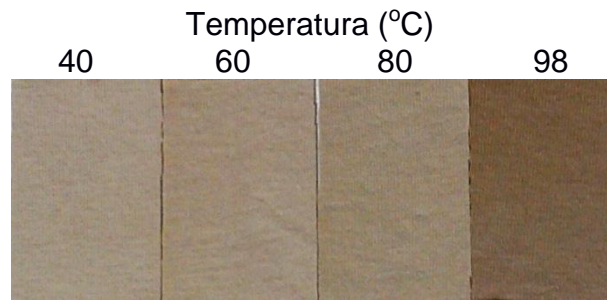


Figura 27 - Efeito da temperatura de tingimento na cor das malhas tingidas com resíduo

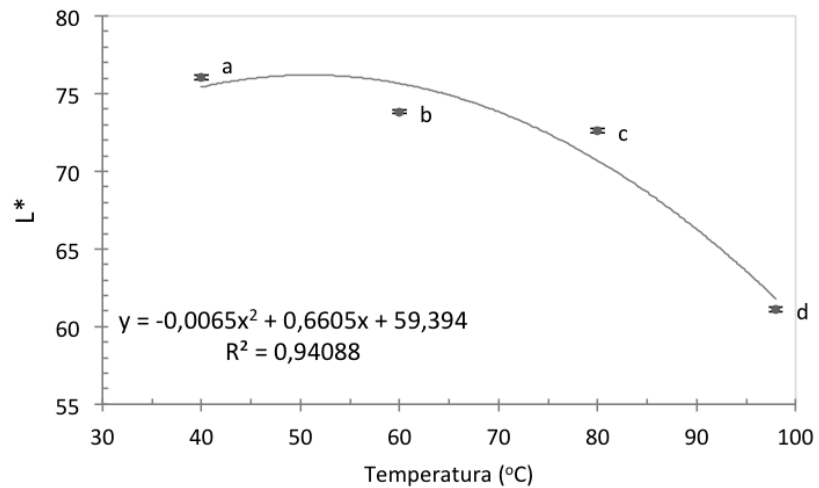


Figura 28 - Efeito da temperatura de tingimento na propriedade de cor L\* das malhas tingidas

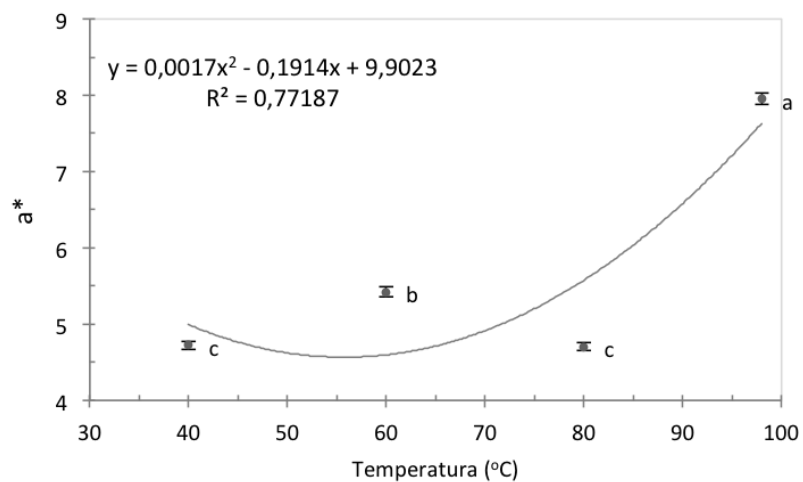


Figura 29 - Efeito da temperatura de tingimento na propriedade de cor a\* das malhas tingidas

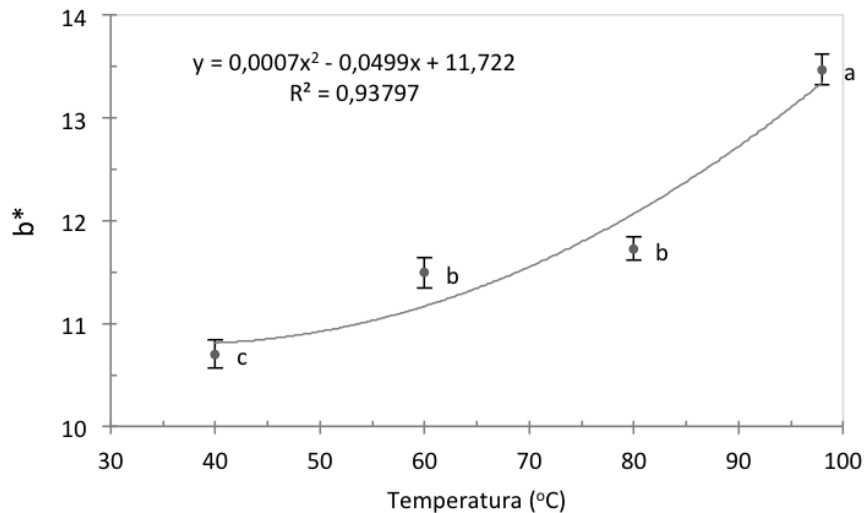


Figura 30 - Efeito da temperatura de tingimento na propriedade de cor b\* das malhas tingidas

Visualmente, (Figura 27) o efeito da temperatura no tingimento com o resíduo foi evidente. Em temperaturas mais altas, a cor das malhas de algodão tingidas se torna mais intensa e o rendimento do tingimento foi mais eficiente. A temperatura de 98 °C destacou-se, mostrando que é necessário se atingir a ebulição para o tingimentos das malhas nas condições avaliadas. Autores como Bechtold et al. (2003 e 2006) e Bechtold, Mahamud-Ali e Mussak (2007a) também utilizam temperaturas de ebulição, 95 °C, para tingir tecidos com corantes naturais em tingimento por esgotamento.

A temperatura no tingimento das malhas de algodão, da mesma forma que as avaliações do efeito do tempo, influenciou o aumento da intensidade da cor, L\*. Entre todas as temperaturas avaliadas, os valores de L\* diferiram estatisticamente (Figura 28).

As alterações da propriedade de cor a\* em relação à temperatura não é evidente. De acordo com a Figura 29, a propriedade de cor a\* não apresentou correlação com a variável temperatura, o que é apontado pela curva de tendência que melhor se ajustou nos resultados. O R<sup>2</sup> foi de 0,772. É importante salientar que o R<sup>2</sup> varia entre zero e um. Evidentemente, quanto mais próximo da unidade for o R<sup>2</sup>, tanto maior será a validade da regressão.

Quanto maior a temperatura, o tecido tende a ficar com a coloração mais amarelada. A propriedade de cor b\* representa esta relação (Figura 30). Os valores de b\* diferiram estatisticamente para as temperaturas 40 e 98 °C. As temperaturas de 60 e 80 °C tiveram as médias de b\* estatisticamente iguais.

As figuras 31 a 34 apresentam os resultados do efeito do pH no banho de tingimento nas malhas de algodão tingidas com o resíduo in natura usando "cr" de 10 %.

As propriedades de cor  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  apresentam correlação com a variável de pH do banho. Visualmente, (Figura 31) o pH no banho do tingimento, de neutro a básico, tende a reduzir a intensidade de cor nas malhas de algodão tingidas. As cores parecem refletir menos o amarelo ( $b^*$ ) e mais o vermelho ( $a^*$ ), em pH mais básicos.

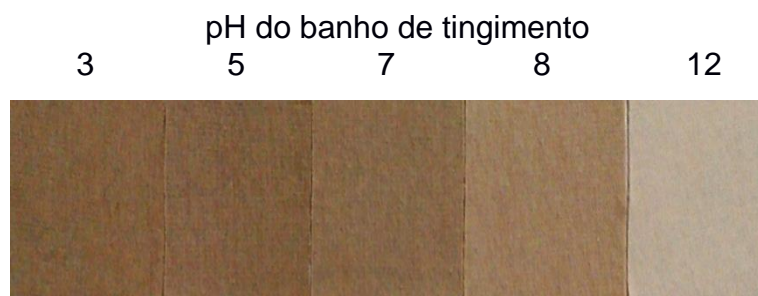


Figura 31 - Efeito do pH do banho de tingimento na cor das malhas de algodão com resíduo

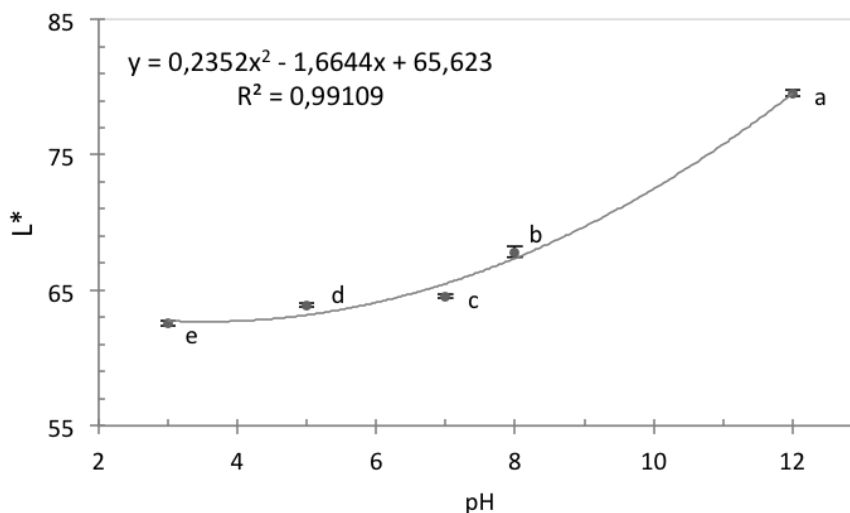


Figura 32 - Efeito do pH do banho de tingimento na propriedade de cor  $L^*$  das malhas de algodão com resíduo

A propriedade de cor  $L^*$  (Figura 32) dos tecidos tingidos apresentou uma redução de intensidade da cor, do pH ácido ao básico, indicados pelos maiores valores de  $L^*$  aproximando-se de 100.



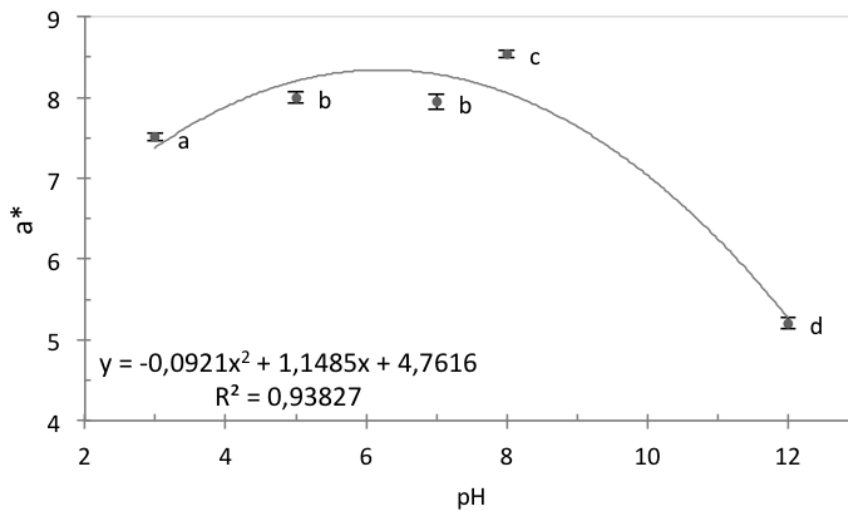


Figura 33 - Efeito do pH do banho de tingimento na propriedade de cor a\* das malhas de algodão com resíduo

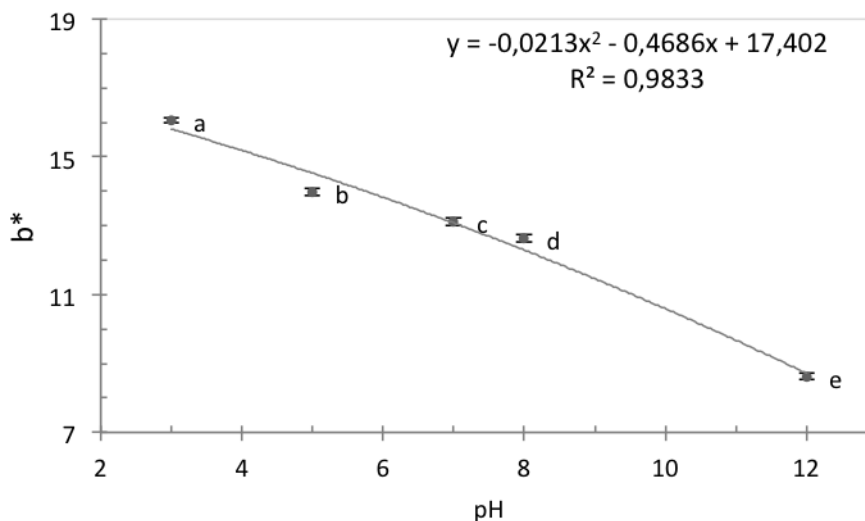


Figura 34 - Efeito do pH do banho de tingimento na propriedade de cor b\* das malhas de algodão com resíduo

A propriedade de cor a\* (Figura 33) apresentou aumento significativo do componente vermelho até pH 8, com queda no pH 12. Provavelmente, alguma reação com a molécula responsável pela cor ocorreu e, esta reação refletiu na luz visível, com a consequente redução do componente a\* da cor.

Já a propriedade de cor b\* (Figura 34) apresenta diminuição de valor, à medida que pH torna-se de neutro a básico, o que comprova que o tecido reflete cada vez menos a cor amarela.

Os resultados da variação do pH do banho de tingimento indicam que o resíduo se comporta como um corante ácido, o qual é indicado para tingimento de lã e nylon.

Assim, como ocorreu com os resultados das avaliações das variáveis

anteriores, as alterações do pH podem ser úteis na indústria têxtil como um método de auxílio na correção de cor dos tecidos tingidos, visando obter reprodutibilidade, bem como corrigir nuances dos tecidos tingidos com o resíduo estudado.

As figuras 35 e 36 apresentam os resultados das avaliações dos tecidos tingidos com e sem mordentes, empregando-se os sais metálicos de sulfato de alumínio e potássio (alúmen) e do sulfato de ferro, no banho de tingimento com o resíduo “in natura” usando “cr” de 10 %.



Figura 35 - Efeito da adição de mordentes, sulfato de alumínio e potássio (alúmen) e sulfato de ferro, na cor dos tecidos tingidos com o resíduo

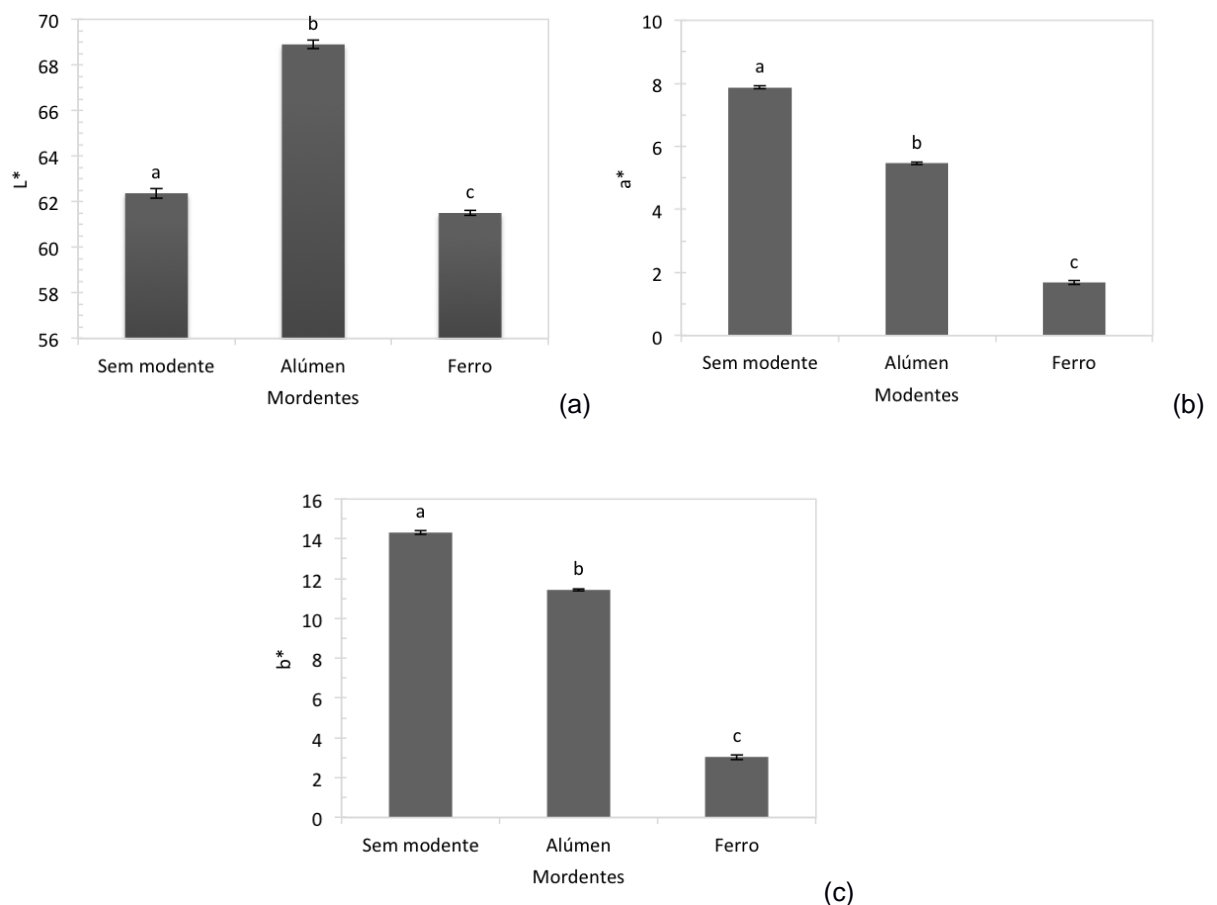


Figura 36 - Efeito da adição de mordentes, sulfato de alumínio e potássio (alúmen) e sulfato de ferro, nas propriedades de cor L\* (a), a\* (b) e b\* (c) nos tecidos tingidos com resíduo

De acordo com a figura 35, pode-se notar que a adição de mordentes tem um efeito na alteração da nuance dos tecidos, notadamente no caso do sulfato de ferro, que gera cor cinza, a qual difere das cores anteriormente obtidas com o resíduo sem mordente. Isto demonstra uma vantagem do corante natural a partir do resíduo de eucalipto, que pode gerar duas nuances diferentes em tecido de algodão. Rossi (2010) já havia obtido o mesmo resultado a partir de resíduo efluente obtido das folhas de eucalipto.

Os três tratamentos com e sem mordente diferiram estatisticamente nas propriedades de cor  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  (Figuras 36 a, b e c).

As cores obtidas nos tecidos tingidos com o alúmen não diferiram das cores que podem ser obtidas sem o auxílio do mordente. As nuances dos tecidos tingidos com adição de alúmen, apresentando valores de  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  ao redor de 70, 6 e 12, respectivamente, podem ser obtidas pela alteração das outras variáveis de tingimento. Por exemplo, o tingimento com concentração de resíduo entre 5 % e 10 %, mediante a aplicação do resíduo aplicado na forma de pó, atingiria quase os mesmos resultados. Assim, se evitaria o uso de uma substância a mais no banho de tingimento, já que o aumento de substâncias no banho influenciam negativamente no tratamento de efluentes.

#### 4.3 Tingimento de lã e nylon

A figura 37 apresenta o tecido multifibras tingido com o resíduo “in natura”. Por avaliação visual, nota-se que as fibras que apresentaram o melhor tingimento, foram a lã e o nylon.

Prosseguiram-se os experimentos de tingimento têxtil aplicando-se o resíduo em tecidos de lã, nylon e algodão em três “cr”, 1, 10 e 20 %. Os resultados das propriedades de cor  $L^*$   $a^*$   $b^*$  são mostrados na figura 38 a 40. A cor dos tecidos tingidos estão apresentados na figura 41. As propriedades de solidez de cor à lavagem, à luz e fricção estão nas Tabelas 3 a 5.

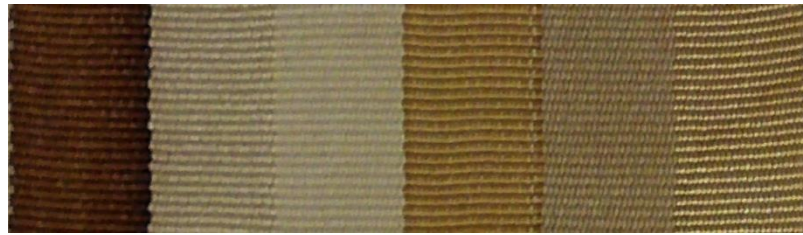


Figura 37 - Tecido multifibra tingido com o resíduo "in natura". Da esquerda para a direita estão as fibras: lã, acrílico, poliéster, nylon, algodão e acetato

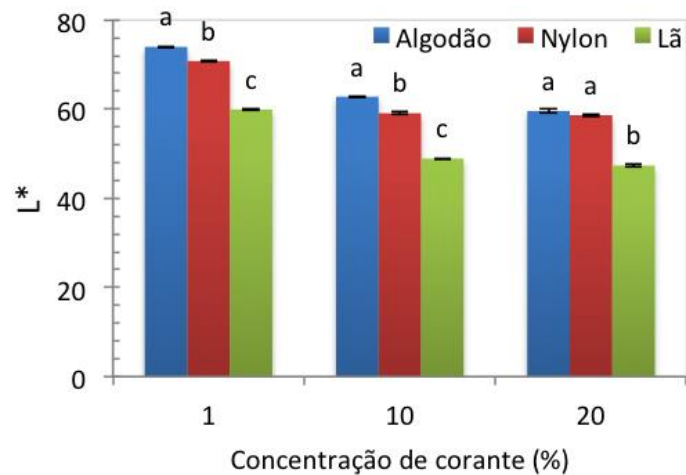


Figura 38 – Valores de L\* para malhas de algodão e nylon e tecidos de lã tingidos em função da concentração do resíduo

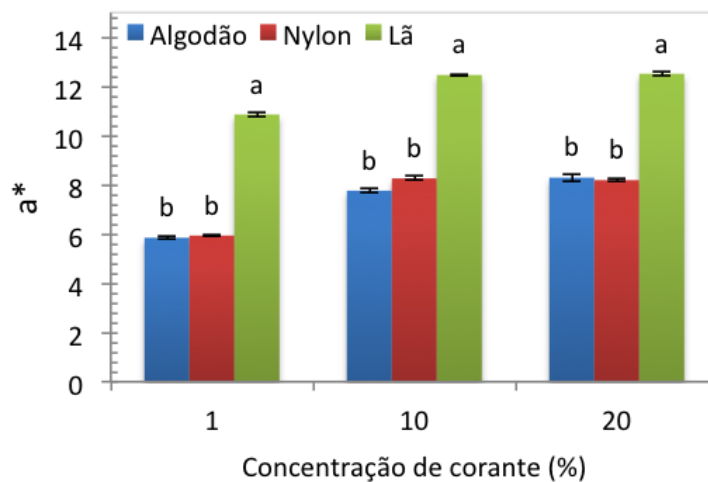


Figura 39 – Valores de a\* para malhas de algodão e nylon e tecidos de lã tingidos em função da concentração do resíduo

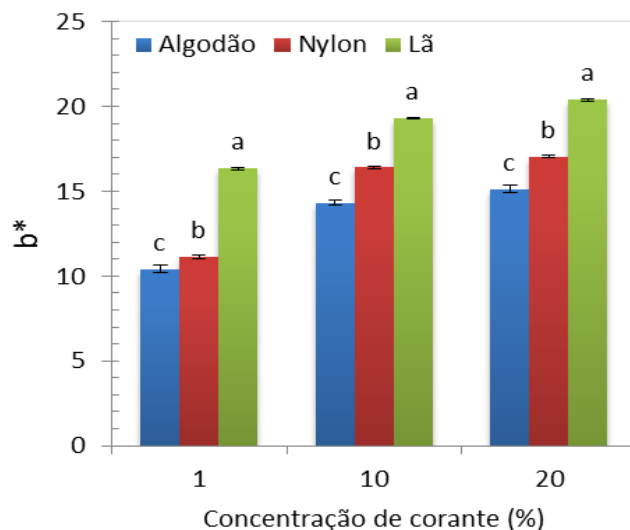


Figura 40 – Valores de  $b^*$  para malhas de algodão e nylon e tecidos de lã tingidos em função da concentração do resíduo

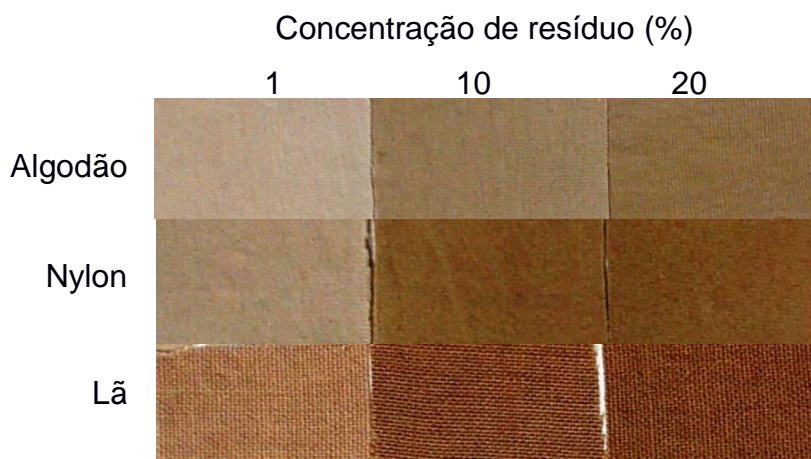


Figura 41 – Malhas de algodão e nylon e tecidos de lã tingidos em função da concentração do resíduo aplicado nos tecidos

Os tecidos tingidos apresentaram, em geral, tons amarelado, marrom e bege. Os resultados  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  (Figuras 38 a 40) mostraram que o resíduo de eucalipto possui mais afinidade à lã do que nylon e algodão, provavelmente, devido ao caráter iônico inerente da lã.

Conforme indicam os autores Monteiro, Albuquerque e Araújo (2005), um mol de taninos pode-se ligar a 12 mols de proteínas. Sendo este resíduo composto por taninos, isto explica a maior afinidade à lã, uma fibra proteica.

Em geral, os tecidos tingidos de lã apresentaram cores mais intensas, com valores de  $L^*$  menores e valores de  $a^*$  e  $b^*$  maiores do que os alcançados nas malhas de algodão e nylon. Isto pode inclusive reforçar o comportamento do resíduo como um corante ácido, que normalmente são os corantes indicados para tingimento

de lã e nylon. Em estudos futuros, a avaliação de adição de ácido no tingimento em lã e nylon é justificável, com base nos resultados obtidos neste estudo.

Estatisticamente (Figuras 38 a 40), o tecido de lã apresentou propriedades de cor de L\*, a\* e b\* superiores aos tecidos de nylon e algodão, principalmente nas propriedades de cor a\*. Nesta propriedade de cor, a\*, os valores apresentados dos tecidos tingidos foram estatisticamente iguais em nylon e em algodão, nas três concentrações de resíduo.

Os resultados de L\*, a\* e b\* também mostram que o resíduo possui uma grande gama de intensidades de cor em diferentes concentrações, embora as cores basicamente sejam semelhantes.

#### 4.4 Avaliações de solidez de cor dos tecidos tingidos

As tabelas 3 a 5 apresentam os resultados de solidez de cor dos tecidos de lã e malhas de algodão e nylon tingidas nas “cr” de 1, 10 e 20 %.

A alteração de cor a lavagem dos tecidos revelou excelentes classificações para nylon, entre 4,5 e 5. A lã ofereceu classificações entre 4-5 e 3. Já as alterações de cor em algodão foram consideradas aceitáveis, com classificações entre 3 e 4.

Tabela 3 – Solidez de cor à lavagem doméstica baseada na ABNT NBR ISO 105-C06 AIS (2007)

Tecido	Concentração de resíduo aplicado (%)	Alteração de cor*	Manchamento das fibras adjacentes**					Lã
			Acetato	Algodão	Nylon	Poliéster	Acrílico	
Algodão	1	4	5	5	5	5	5	4-5
	10	3	5	4-5	4-5	5	5	5
	20	3	5	4-5	5	5	5	4-5
Lã	1	3	5	5	5	5	5	5
	10	4-5	5	4-5	5	5	5	5
	20	4-5	5	4-5	5	5	5	5
Nylon	1	5	5	5	5	5	5	5
	10	4-5	5	4-5	5	5	5	4-5
	20	4-5	5	5	5	5	5	4-5

\* Escala cinza de alteração: 1 = grande alteração solidez e 5 = cor inalterada.

\*\* Escala cinza de manchamento: 1 = grande transferência e 5 = não houve transferência.

Tabela 4 – Solidez de cor à luz com base no método da AATCC 16-2004 (Opção C)

Tecido	Concentração de resíduo aplicado (%)	Alteração de cor* Exposição (horas)					
		5		10		20	
		$\Delta E^*$	Nota	$\Delta E^*$	Nota	$\Delta E^*$	Nota
Algodão	1	6,8	2-3	9,6	2	4,3	1-2
	10	3,8	3	5,6	2	6,5	1-2
	20	3,2	3	3,6	3	9,4	2
Lã	1	4,8	3	6,2	2-3	8,9	1-2
	10	2,5	4	3,7	3	6,0	2
	20	1,9	4	2,2	3-4	3,2	2-3
Nylon	1	5,7	2-3	10,1	2	11,6	1-2
	10	2,0	4	4,5	2-3	7,9	1-2
	20	1,0	4-5	1,8	4	5,1	2-3

\* Escala cinza de alteração: 1 = grande alteração solidez e 5 = cor inalterada.

Para algodão e nylon, a menor concentração de resíduo resultou em melhor resistência à lavagem. Para a lã, o oposto ocorreu. Isto pode ser explicado pela influência do substrato nas propriedades de cor à lavagem. Isso pode ser um indicativo que a lã foi a única fibra na qual houve ligação química dos taninos com as proteínas.

Bechtold et al. (2003) estudaram aplicações de corantes naturais em lã e linho em tingimentos por esgotamento, porém não explicaram os efeitos das fibras têxteis nos tingimentos e propriedades de solidez. Bechtold et al. (2006) tampouco explicam em seus tingimentos de lã com corantes naturais a influência que as fibras têm sobre as cores e propriedades de cor dos tecidos, porém eles propõem que em estudos futuros isto seja avaliado. Portanto, atualmente não há estudos que possam elucidar esta questão.

Em termos de manchamento do tecido multifibra, as classificações foram superiores a 4,5 para todas as fibras, indicando excelente solidez ao manchamento. Os resultados mostraram níveis adequados de solidez para os tingimentos obtidos, a partir de resíduo de eucalipto, compreendendo lã e malhas de algodão e nylon.

Os resultados de solidez de cor à luz mostraram, em geral, baixa resistência à luz para todos os tecidos tingidos, no nível de exposição de 20 horas. Segundo Cristea e Vilarem (2006), corantes que desbotam principalmente por radiação visível são denominados fugitivos. Assim, pode-se considerar que o resíduo avaliado no presente trabalho age como um corante fugitivo.

Para estudos futuros, encorajam-se ações para a melhoria da solidez de cor à luz para os tecidos tingidos com o resíduo aqui estudado. Sem tal ação, poderia

haver limitações do seu uso e, em se tratando desse tema, existem propostas na literatura para tal.

Cristea e Vilarem (2006) avaliaram a aplicação de moléculas absorventes de UV e antioxidantes para melhorar a solidez de cor à luz de corantes naturais. A vitamina C e ácido gálico foram os mais efetivos aditivos para a otimização da solidez de cor do corante “lírio dos tintureiros” (extraído a partir de *Reseda luteola*), índigo e garança nos tecidos tingidos. Oda (2005) estudou arilsulfonatos de níquel como retardadores do processo de degradação em poliamida tingida com corantes sintéticos. A fotodegradação foi suprimida, notavelmente, em presença dos sais de níquel, enquanto a adição de absorventes de UV e estabilizadores convencionais proporcionaram uma pequena retardação do processo de desbotamento. Além disso, o autor avaliou a atividade microbiológica na presença dos sais de níquel, mostrando que os mesmos foram considerados seguros, do ponto de vista da saúde humana e meio ambiente.

Porém é necessário avaliar de forma dialética a adição de substâncias sintéticas nos tingimentos com corantes naturais. Os autores Bechtold et al. (2003) e Bechtold, Mahamud-Ali e Mussak (2007a) apontam que o conceito e uso dos corantes naturais atualmente está intrinsecamente relacionado a diversos aspectos da sociedade envolvendo a sustentabilidade, produtos verdes e ecológicos, além de nichos específicos de mercado. Caso o nicho de mercado em que o tecido tingido com corante natural a partir do resíduo de eucalipto aceite a utilização de agentes auxiliares no tingimento que sejam sintéticos, em prol do aumento das propriedades de solidez de cor do corante natural à luz, é aceitável o uso de substâncias sintéticas. Porém, a utilização de substâncias sintéticas no tingimento com o resíduo deve ser analisada caso a caso.

As avaliações de solidez de cor à fricção revelaram índices de fricção a seco dos tecidos tingidos maiores do que os resultados de abrasão à úmido. Isto ocorreu para os tecidos de lã e malhas de algodão. Destaque deve ser dado ao algodão, que apresentou solidez a fricção a seco excelente, com índice 5, em todas as concentrações do resíduo. Quanto à fricção a úmido, o índice de manchamento foi mais baixo nas maiores concentrações de resíduo em todos os tecidos. Uma possível explicação para este fato seja a baixa difusão das moléculas de corante dentro da fibra, devido ao seu grande tamanho (BURKINSHAW; KUMAR, 2008). Isto revela que o depósito do resíduo na fibra têxtil pode estar ocorrendo na periferia da



fibra. Assim, as moléculas de resíduo acabam se ligando umas às outras em maiores concentrações ao invés de se ligarem a fibra, resultando em menor solidez à fricção.

Tabela 5- Solidez de cor à fricção com base na ABNT NBR ISO 105-X12 (2007)

Tecido	Concentração de resíduo aplicado (%)	Manchamento*	
		Seco	Úmido
Algodão	1	5	4-5
	10	5	3-4
	20	5	2-3
Lã	1	4-5	3
	10	4	2
	20	3	1-2
Nylon	1	4-5	4-5
	10	4	4
	20	3	4

\* Escala cinza de manchamento: 1 = grande transferência e 5 = não houve transferência.

Como ordem de discussão geral dos resultados, pode-se concluir que o resíduo é classificado conforme Centeno (2010) descreve como um corante substantivo. O resíduo se ligou diretamente as fibras têxteis durante o processo de tingimento das fibras, sem a necessidade de adição de um mordente. Desta forma, não há necessidade de usar sais metálicos nos tingimentos, a menos que seja requerida uma alteração de nuance do tecido tingido, como foi o caso da aplicação do sulfato de ferro.

Em relação às cores obtidas a partir do resíduo, considerando todos os tingimentos, em geral, são consistentes com o que Liles (2002) descreveu: são cores pré-misturados por natureza e que possui beleza adicional, pois se originam de seres vivos. Além disso, Rudkin (2007), Kamel, Abdelghaffar e El-Zawahry (2011) citam que as cores suaves dos corantes naturais são bastante coerentes com a moda de hoje, o que também está em consonância com as cores obtidas nos tingimentos com o resíduo.

Levando-se em conta possíveis aplicações práticas, pode-se afirmar que, os tons de marrom e bege dos tecidos tingidos com o resíduo de eucalipto aqui estudado apresentam um potencial amplo para aplicações em produtos finais, tais como: lingerie, roupa íntima masculina, decoração, cama, mesa e banho, indumentária e acessórios de moda. Esses tons estão frequentemente presentes nas escalas de cores de todas as coleções de todas as marcas, sendo uma cor

básica destes segmentos de vestuário e têxtil.

É importante levar em conta que a pobre resistência à luz do corante natural limita o uso dos artigos finais para a fabricação de produtos em que esta característica não seja prioritária. Assim, usos como tecidos de cortinas e sofás não seriam adequados.

O uso do resíduo na indumentária e acessórios da moda, se adequa ao quesito e ser um tipo de artigo de cor neutra, podendo ser combinado com outras peças. Poderiam ser indicados usos de alto valor agregado dos artigos tingidos com este resíduo, tais como vestimenta social: ternos, calças sociais, jaquetas e echarpes. Em usos que apresentem maior contato com o corpo, como lingerie, roupa íntima masculina e produtos de cama, mesa e banho, o apelo do produto ser natural é também um fator de diferenciação e agregação de valor.

Um cuidado especial nos artigos tingidos com este resíduo deve ser considerado, devido a que as avaliações de lavagem doméstica não incluem o uso de alvejantes e cloro. Dessa forma, o uso destes agentes de limpeza deve ser evitado. Além disso, devido à limitada solidez de cor à luz dos tecidos tingidos com este resíduo, recomenda-se que os produtos tingidos devem ser secos à sombra.

Do ponto de vista da indústria têxtil, para atender as leis de proteção ao consumidor, uma etiqueta pode ser elaborada com instrução de lavagem, alertando sobre como deve ser tratada a peça e quais os resultados que ocorrerão caso não sejam seguidas tais instruções. Neste caso, a alteração de cor quando o tecido for submetido a ação de agentes de lavagem de pH diferente daquele indicado na etiqueta, não deve ser encarada como não conformidade, mas sim como característica intrínseca de uma peça que, realmente, foi tingida com um resíduo.



## 5 CONCLUSÃO

O resíduo líquido gerado no tratamento da madeira de eucalipto com vapor é uma fonte potencial de corante natural para o tingimento de tecidos de algodão, nylon e lã, sem o uso de sais metálicos tradicionais.

As análises do resíduo revelam ser um extrato aquoso com um pH ácido, de coloração castanha escura com teores de sólidos totais de 2,2 % e 0,93 % de taninos condensados. A avaliação da composição química do resíduo por cromatografia de camada delgada sugeriu a presença de ácido tânico.

O resíduo em forma de pó apresentou cor e pH similar ao resíduo líquido, ou “in natura” e teores de sólidos totais de 0,9 % e de taninos condensados de 0,34 %. O resíduo em pó ainda apresentou 19,8 % de sua composição insolúvel em água.

No que diz respeito às variáveis de tingimento estudadas, os resultados revelaram possibilidade de ampla variação das nuances dos tecidos tingidos.

A concentração do resíduo nas malhas de algodão tingidas resultaram em ampla gama de intensidades de cor.

A forma de aplicação do resíduo “in natura” apresentou melhores resultados do que o resíduo em forma de pó nas malhas tingidas com o resíduo.

Ocorreu crescente aumento na intensidade de cor das malhas tingidas em função do aumento do tempo do tingimento. O tempo de 50 minutos foi o limite para incremento dos valores das propriedades de cor  $a^*$  e  $b^*$  das malhas de algodão tingidas com o resíduo.

Houve um crescente aumento para a intensidade e da propriedade de cor  $b^*$  nas malhas de algodão tingidas com o resíduo, em função do aumento da temperatura de tingimento. Não houve correlação entre a propriedade de cor  $a^*$  e a temperatura de tingimento, considerando-se os intervalos avaliados.

O pH do banho de tingimento, de ácido a básico, influenciou na queda de intensidade da cor dos malhas tingidas e das propriedades de cor  $a^*$  e  $b^*$  das malhas de algodão tingidas com o resíduo. O estudo da variação do pH nos banhos de tingimento indicaram que o resíduo se comporta como um corante ácido.

A partir da adição de sais metálicos (mordentes), pode-se concluir que o sulfato de ferro é um agente que permite a obtenção de uma nuance completamente diferente das cores obtidas pelo uso do resíduo em malhas de algodão. A adição de sulfato de alumínio e potássio (alúmen) não resultou em variações de cor, em

comparação às obtidas com o resíduo.

O tingimento do tecido multifibra indicou grande afinidade do resíduo às fibras de lã e nylon. A cor dos tecidos de lã tingidos com o resíduo apresentaram superior intensidade de cor e valores de  $a^*$  e  $b^*$  em relação às das malhas de algodão e nylon. Esta última apresentou resultados de cor intermediários à lã e ao algodão.

Muito boa solidez de cor à lavagem foi obtida para os tecidos de lã e malhas de nylon e algodão tingidas com o resíduo. Em especial, os tecidos de nylon tingidos com concentração de resíduo a 1 %, apresentaram excelente solidez de cor à lavagem, tanto na alteração de cor da malha tingida como no manchamento do tecido multifibra.

Observou-se solidez de cor à luz típica dos corantes naturais, com as características de recomendações usualmente implicadas em seus usos. Diante dos fatos, concluiu-se que, em futuros estudos, seja avaliada a adição de agentes, preferencialmente a partir de matérias-primas de base florestal, que possam conduzir ao incremento dos valores à solidez de cor dos tecidos tingidos com o resíduo.

A solidez à fricção dos tecidos tingidos com o resíduo mostrou-se posicionada na escala de muito boa a excelente, notadamente para as malhas de algodão, as quais apresentaram os melhores resultados. A fricção a úmido dos tecidos tingidos apresentou menores índices de solidez de cor que a fricção a seco, para as malhas de nylon e algodão.

De uma forma geral, pode-se considerar que os resultados alcançados na pesquisa são suficientes, em relação a um mínimo necessário de definições de variáveis e ajustes, visando-se definir propostas de tingimentos, de acordo com as necessidades demandadas pela indústria têxtil.

## REFERÊNCIAS

ALI, S.; NISAR, N.; HUSSAIN, T. Dyeing properties of natural dyes extracted from *Eucalyptus*. **Journal of the Textile Institute**, Faisalabad, v.6, n. 98, p. 559-562, 2007.

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

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

AMAKURA Y.; YOSHIMURA M.; SUGIMOTO N.; YAMAZAKI T.; YOSHIDA T. Major constituents of the natural antioxidant *Eucalyptus* leaf extract for the evaluation of food additives. **Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry**, Osaka, v. 5, n. 73, p. 1060-1065, 2009.

ANTUNES, L.M.G.; ARAÚJO, M.C.P. Mutagenicidade e Antimutagenicidade dos principais corantes para alimentos. **Revista de Nutrição**, Campinas, v.13, n.2, p. 81-88, 2000.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS. **Anuário estatístico da ABRAF 2011**: Ano base 2010. Brasília, 2011. 130p.

\_\_\_\_\_. **Anuário estatístico da ABRAF 2013**: Ano base 2012. Brasília: 2013. 148p.

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

ARAÚJO, M.E. **Corantes naturais para têxteis**: da antiguidade para tempos modernos. Conservar Patrimônio. 2005. Disponível em: <<http://tramasdocafecomleite.files.wordpress.com/2009/06/corantes-naturais-e-texteis2.pdf>>. Acesso em: 20 nov. 2013.

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

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

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

\_\_\_\_\_. **NBR ISO 105-X12** – Ensaio de solidez da cor: Parte X-12: Solidez de cor à fricção, do Comitê Brasileiro de Têxteis e do Vestuário. Rio de Janeiro, 2007. 19p.

\_\_\_\_\_. **NBR ISO 105 C06** – Ensaio de solidez da cor: Parte C-06: Solidez de cor à lavagem doméstica e comercial. Rio de Janeiro, 2010. 9p.

AZEVEDO, P.S. Estratégias e requisitos ambientais no processo de desenvolvimento de produtos na indústria de móvel sob encomenda. 2009. Dissertação de Mestrado. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, SP.

BAMBUSA BRASIL. Disponível em: < <http://www.bambusabrasil.com.br/>>. Acesso em: 23 nov. 2013.

BASTIAN, E.Y.O.; ROCCO, J.L.S. **Guia técnico ambiental da indústria têxtil**. São Paulo: Cetesb, Sinditêxtil, 2009. 85p.

BRASIL. Lei n. 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm)>. Acesso em 4 mar. 2014.

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

BECHTOLD, T.; MUSSAK, R.; MAHAMUD-ALI, A.; GANGLBERGER, E.; GEISLER, S. Extraction of natural dyes for textile dyeing from colored plant wastes released from the food and beverage industry. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, Vienna, n. 86, p. 233–242, 2006.

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

\_\_\_\_\_. Anthocyanin dyes extracted from grape pomace for the purpose of textile dyeing. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, Dornbirn, n. 87, p.2589–2595, 2007b.

BHATTACHARYA, S. D., SHAH, A. K. Metal ion effect on dyeing of wool fabric with catechu. **Coloration Technology**, Baroda, v. 116, n.1, p. 10-12, 2006.

BORGES, A. S., CINIGLIO, G.; BRITO, J. O. Considerações energéticas e econômicas sobre resíduos de madeira processadas em serraria. 1993, Curitiba. In: 7º CONGRESSO FLORESTAL BRASILEIRO. **Anais...** Curitiba, 1993. p. 603–700.

BRITO, J.O. Energia da madeira. In: SANTOS, F.; COLODETTE, J.; QUEIROZ, J.H. **Bioenergia e biorrefinaria: cana-de-açúcar e espécies florestais**. Viçosa: Suprema Gráfica e Editora Ltda. 2013. cap. 10. p. 271-295.

BROWING, B.L. **The chemistry of wood**. Interscience. New York. 1963. 689p.

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

BURKINSHAW, S.M.; KUMAR, N. A tannic acid/ferrous sulfate after treatment for dyed nylon 6,6. **Dyes and Pigments**, Leeds, v.1, n.79, p. 48-53, 2008.

CARDON, D. Natural dyes today: why? 2007, Hyderabad. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM. WORKSHOP ON NATURAL DYES. **Anais...** Hyderabad: UNESCO, 2007. 194p.

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

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

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

CENTENO, S.A.; ROPRET, P.; del FEDERICO; SHAMIR, J.; JERSCHOW, A. Characterization of Al (III) complexes with hematein in artistic alum logwood inks. **Journal of Raman Spectroscopy**, New York, v.41, p. 445-451, 2010.

CENTRO DE CIÊNCIA DA EDUCAÇÃO. Lâmpadas Incandescentes: como funcionam? Disponível em: <<http://www.ced.ufsc.br/>>. Acesso em: 27 nov. 2013

CORDY, A.; YEH, K. Blue Dye Identification on cellulose fibers: Indigo, logwood, and prussian blue. **Journal of American Institute for Conservation**, Manhattan, v. 24, n.1, p. 33-39, 1984.

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

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

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



CUMMING J.W.; GILES, C.H.; McEACHACHRAN, A.E. A study of the photochemistry of dyes on proteins and other substrates. **Journal of the Society of Dyers and Colourists**, v.72, n.1, p.37-80, 1956.

DING, Y. **A Comparison of Mordant and Natural Dyes in Dyeing Cotton Fabrics**. 2013.129p. Thesis (Mestrado em Ciência) – Faculty of North Carolina State University, North Carolina State University, Raleigh, 2013.

ETNO BOTÂNICA. Disponível em: <<http://www.etno-botanica.com/>>. Acesso em: 23 nov. 2013.

FLÁVIA ARANHA. Disponível em: <<http://www.flaviaaranha.com/>>. Acesso em: 23 nov. 2013.

FLINT, I. Alternative (and safer) mordants for plant-based dyes. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM. WORKSHOP ON NATURAL DYES. 2007, Hyderabad. **Anais...** Hyderabad: UNESCO, 2007. 194p.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environment International**, Budapeste, v.30, p. 953-971, 2004.

FOREST STEWARDSHIP COUNCIL U.S. (FSC – US). Disponível em: <<https://us.fsc.org/>>. Acesso em: 20 nov. 2013.

FREEMAN, H.S.; PETERS, A.T. **Colorants for Non-Textile Applications**. Amsterdam: Elsevier Science, 2000. 636p.

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

GILES, C.H. The fading of colouring matters. **Applied Chemistry**, v.15, n.1, p.541-550. 1965.

GILES C.H, McKAY R.B. The light fastness of dyes: a review. **Textile Research Journal**. v.33, n.7, p.528-577, 1963.

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

GUPTA, D. Fastness properties of natural dyes. Part I: introduction and review of literature. **Coulourage**, v.46, n.7, p.35-38, 1999.

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

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

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

HEGDE, R.R.; DAHIYA, A.; KAMATH, M.G. Nylon Fibers. Disponível em: <<http://www.engr.utk.edu/mse/Textiles/Nylon%20fibers.htm>>. Acesso em: 26 nov. 2013.

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

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

INSTITUTO DE ESTUDOS E MARKETING INDUSTRIAL LTDA – IEMI. **Relatório Setorial da Indústria Têxtil Brasileira**. São Paulo, Brasil, v.1, n. 11, 2011. 160p.

\_\_\_\_\_. **Relatório Setorial da Indústria Têxtil Brasileira**. São Paulo, Brasil, v.1, n. 12, 2012. 160p.

JULKUNEN-TIITTO, R.; HÄGGMAN, H. Tannins and Tannin Agents. In: BECHTOLD, T; MUSSAK, R. **Handbook of Natural Colorants**. Local: John Wiley ISBN: 978-0-470-51199-2, 2009. chap. 12. p 201-217.

KAMEL, M.M.; ABDELGHAFAR AFIFY, F.; EL-ZAWAHRY, M.M. Eco-friendly dyeing of wool with a mixture of natural dyes. **Journal of Natural Fibers**, Cairo, v.8, n.4, p. 289-307, 2011.

KONICA MINOLTA SENSING **Comunicação precisa da cor**: controle de qualidade da percepção à instrumentação. Seoul, 1998. 53p.

LILES, J.N. **The art and craft of natural dyeing**: traditional recipes for modern use. Knoxville: The University of Tennessee Press, 1990. 222p.

MÄRMELÄ, P. **Polyphenols of hardwoods species**: Monitoring of wood dust exposure. 2002. 77 p. Thesis (Doutorado) – Faculty of Natural and Environmental Sciences, University of Kupio, Kupio, 2002.

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

\_\_\_\_\_. Estudo do potencial dos extrativos da madeira de *Eucalyptus* spp. como corante natural para tingimento têxtil. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE

INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 14., 2006, Piracicaba. **Resumos...** Piracicaba: ESALQ, 2006. 1 CD-ROM.

MOZAFFARI-MEDLEY, M. **Colour matching of dyed wool by vibrational spectroscopy**. 2003. 258 p. Thesis (Master of Applied Science) - School of Physical and Chemical Sciences, Queensland University of Technology, Queensland, 2003.

MONGKHOLRATTANASIT, R.; KRYSTUFEK, J.; WIENER, J.; STUDNICKOVA, J. Properties of wool and cotton fabrics dyed with *Eucalyptus*, tannin and flavonoids. **Fibers and Textiles in Eastern Europe**, v. 19, n. 2, 2011, p. 90-95.

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

MARKHAM, K.R. **Techniques of flavonoid identification**. Petone: Academic Press, 1982. 113p.

MIZOGUCHI, E; NEVES, J.D; CRESPIM, L. **Análise de solidez de cor em tecidos sujeitos a ensaios de lavagem com sabões em pó de diferentes propriedades**. Dez. 2000. Disponível em: <<http://www.geocities.ws/lcrespim/trabalhos/lavagem.PDF>>. Acesso em: 20 nov. 2013.

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

NEILSON, A.H.; ALLARD, A.S. **Organic Chemicals in the Environment: Mechanisms of Degradation and Transformation**. Oxon: CRC Press. 2012. 1047p.

ODA, H. New developments in the stabilization of leuco dyes: effect of UV absorbers containing an amphoteric counter-ion moiety on the light fastness of color formers. **Dyes and Pigments**, Osaka, v. 66, p.103-108, 2005.

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

PAES, J.B; DINIZ, C.E.F; MARINHO, I.V. Avaliação do potencial tanífero de seis espécies florestais de ocorrência no semi-árido brasileiro. **Cerne**, Lavras, v. 12, n. 3, p. 232-238, 2006.

PARK, J.H.; GATEWOOD, B.M.R.; GITA, N. Naturally Occuring Quinones and Flavonoid Dyes for Wool: Insect Feeding Deterrents. **Journal of Applied Polymer Science**, Manhattan, v.98, p.322-328, 2005.

PICCOLI, H.H. **Determinação do comportamento tintorial de corantes naturais em substrato de algodão**. 2008.189p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Florianópolis, 2008.

PORTAIS DA MODA. Como comprar em Cianorte. Disponível em: <<http://www.portaisdamoda.com.br/noticialnt~id~18239~n~a+moda+de+cianorte.htm>>. Acesso em 4 mar. 2014.

PROJETO VEREDAS. Disponível em: <[http://www.acasa.org.br/socio\\_ambiental\\_acao.php?id=2](http://www.acasa.org.br/socio_ambiental_acao.php?id=2)>. Acesso em: 23 nov. 2013.

PUNTENER, A.G.; SCHLESINGER, U. Natural dyes. In: FREEMAN, H.S.; PETERS, A.T. **Colorants for non-textiles applications**. Amsterdam: Elsevier Science, 2000. chap. 9, p. 382-455.

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

LEWIS, D.M.; RIPPON, J.A. **The coloration of wool and other keratin fibres**. Victoria: John Wiley, 2013. p.450.

RODRIGUES, E.C. Controle de qualidade em química têxtil: métodos práticos. Rio de Janeiro, SENAI/DN, SENAI/CETIQT, CNPq, IBICT, PADCIT, TIB, 1997. 228p. (Série Tecnologia Têxtil.)

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

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

ROSSI, T. Corantes Naturais: Fontes, Aplicações e Potencial para Uso da Madeira. **Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais**. Piracicaba, 15 jul. 2008. Disponível em: <<http://www.ipef.br/tecprodutos/corantes.asp>>. Acesso em 4 mar. 2014.

ROSSI, T. **Estudo do potencial de uso do resíduo efluente gerado da destilação do óleo de folhas de eucalipto (*Corymbia citriodora* (Hook) Pryor e Johnson 1976), como corante natural para tingimento têxtil de algodão**. 2009. 107p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.

ROSSI, T.; BRITO, J.S.; BITTENCOURT, E.B.; ALMEIDA, R.S.R.; FARIA, P.N.; DIAS, C.T.S. Resíduo efluente de eucalipto como extrato corante para o tingimento têxtil de algodão. **Redige**, Rio de Janeiro, v.3, p.1-17, 2012a.

ROSSI, T.; TRINDADE, N.; BRITO, J.O.; MAURÍCIO, M.C. Resíduo do tratamento por vapor em madeira de eucalipto como possível corante natural para tingimento de algodão. In: CONGRESSO FLORESTAL PARANAENSE, 4, 2012b. Disponível em: <[http://malinovski.com.br/CongressoFlorestal/Arquivos\\_HTML/4-Trabalhos-06.htm](http://malinovski.com.br/CongressoFlorestal/Arquivos_HTML/4-Trabalhos-06.htm)>. Acesso em: 3 dez. 2013.

ROSSI, T. Moda brasileira deve se desenvolver em nichos de mercado, diz consultora. **Epoch Times**. São Paulo, 22 jun. 2013. Seção Arte. Disponível em: <<http://www.epochtimes.com.br/moda-brasileira-deve-se-desenvolver-em-nichos-de-mercado-diz-consultora/>>. Acesso em: 3 dez. 2013a.

ROSSI, T.; DE MOURA, L.F.; TORQUATO, P.R.; BRITO, J.O. Effect of extractive removal on the calorific value of brazilian woods residues. **Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, El Monte, v. 7, n.4, p. 340-343, 2013b

ROWE, K.S.; ROWE, K.J. Synthetic food coloring and behavior: A dose response effect in a double-blind, placebo-controlled, repeated-measures study. **The Journal of Pediatrics**, Victoria, v.125, n.5, p.691–698, 1994.

RUDKIN, L. **Natural dyes**. London: A&C Black, 2007. 128p.

RUNGRUANGKITKRAI, N.; MONGKHOLRATTANASIT, R. WONGPHAKDEE, W.; STUDNICKOVA, J. Eco-friendly dyeing and UV protection properties of wool fabric using natural dye from Eucalyptus. **Research Journal of Textile and Apparel**, Tailândia, v. 17, n. 3, p.29-37, 2013.

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

SANTA CONSTÂNCIA. Disponível em: <<http://www.santaconstancia.com.br/>>. Acesso em: 23 nov. 2013.

SANTOS, M.; MÉGDA, J.; CRUZ, P.B.M; MARTINS, F.T. Um espalhador de baixo custo de fase estacionária em placas para cromatografia em camada delgada. **Química Nova**, Alfenas, v.30, n.7, 2007, p. 1747-1749.

SARAO, A. Pinturas rupestres ajudam a compreender nossos ancestrais. **Epoch Times**. São Paulo, 7 nov. 2013. Seção Cultura. Disponível em: <<https://www.epochtimes.com.br/pinturas-rupestres-ajudam-compreender-nossos-ancestrais/>>. Acesso em: 20 nov. 2013.

SEIXAS DE MELO; J.S.; MELO, M.J.; CLARO, A. As moléculas da cor na arte e na natureza. **Boletim da Sociedade Portuguesa de Química**, Lisboa, v.101, n. 1, p. 44-55, 2006.

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

SOARES, L.M.V. Como obter resultados confiáveis em cromatografia. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**. Campinas, v. 60, n.1, p. 79-84, 2001.

STENVILLE. Disponível em: <[www.stenville.com.br/](http://www.stenville.com.br/)>. Acesso em: 23 nov. 2013.

TAYLOR, G.W. Natural dyes in textile applications. **Review of Progress in Coloration and Related Topics**, Bristol, v.16, p. 53–61, 1986.

ULIANA, L.R. **Diagnóstico da geração de resíduos na produção de móveis: subsidies para a gestão empresarial**. 2005. 101 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

VANKAR, P.S.; SHANKER; R.; VERMA, A. Enzymatic natural dyeing of cotton and silk fabrics without metal mordants. **Journal of Cleaner Production**, Kanpur, v. 15, p. 1441-1450, 2007.

VANKAR, P.S. **Handbook on Natural Dyes for Industrial Applications**. Delhi: National Institute of Industrial Research, 2007. 472p.

VASCONCELOS, F.B. Estudo comparativo das características ambientais das principais Fibras Têxteis. **Química Têxtil**, São Paulo, v. 93, n.1, p.30-40, 2008.

VALDEPERAS MOREL, J.; SANCHES MARTÍN, J.R. **Problemas de tintorería**. São Paulo: Golden Química, 2005. 171p.

VITAL, B.R; CARNEIRO; A.C.O; PEREIRA; B.L. Qualidade da Madeira para fins energéticos. In: SANTOS, F.; COLODETTE, J.; QUEIROZ; J.H. **Bioenergia e biorrefinaria: cana-de-açúcar e espécies florestais**. Viçosa: Suprema Gráfica e Editora Ltda. 2013. cap. 12. p. 321-354.