

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
COORDENAÇÃO DE ENGENHARIA TÊXTIL
ENGENHARIA TÊXTIL

EVERTON ANTONIO DOS SANTOS

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA β -CICLODEXTRINA NO TINGIMENTO
DE POLIAMIDA COM CORANTE C.I. *DISPERSE YELLOW 211***

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

APUCARANA

2015

EVERTON ANTONIO DOS SANTOS

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA β -CICLODEXTRINA NO TINGIMENTO
DE POLIAMIDA COM CORANTE *DISPERSE YELLOW 211***

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como requisito parcial à
obtenção do título de Bacharel, em
engenharia têxtil, da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof.^a Ma. Dayane Samara de
Carvalho

APUCARANA

2015



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Apucarana
Curso de Engenharia Têxtil

Ata da Defesa

ATA DE DEFESA DO TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO – TCC

No dia **15** de **Junho** de **2015**, às **15:00** horas, nas dependências da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Apucarana, ocorreu a banca de apresentação de trabalho de conclusão de curso (TCC) intitulada: “**Estudo da influência da B-ciclodextrina no tingimento de poliamida com corante C.I. Disperse Yellow 211**” do(a) aluno(a) **Everton Antônio dos Santos** sob orientação do(a) professor(a) **Dayane Samara de Carvalho** referente ao TCC 2 do Curso de Engenharia Têxtil. A banca foi composta por **Fabricio Maestá Bezerra e Samira da Silva Mendes**.

A nota obtida foi _____ (_____), sendo considerado o(a) aluno(a)

() aprovado.

() aprovado desde que atendidas as recomendações mencionadas.

() não foi aprovado.

Apucarana, _____ de _____ de 20____.

Orientador

Banca 1

Banca 2

Assinatura do Aluno

Dedico este trabalho à minha família,
pelos momentos de ausência.

AGRADECIMENTOS

Certamente estes parágrafos não irão atender a todas as pessoas que fizeram parte desta importante fase de minha vida. Portanto, desde já peço desculpas àquelas que não estão presentes entre essas palavras, mas elas podem estar certas que fazem parte do meu pensamento e de minha gratidão.

Agradeço ao Prof. Me. Fabrício Maestá Bezerra e a minha orientadora Prof^ª. Ma. Dayane Samara de Carvalho pela sabedoria com que me guiou nesta trajetória.

Aos meus colegas de sala.

A Coordenação do Curso de Engenharia Têxtil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná pela cooperação.

Gostaria de deixar registrado também, o meu reconhecimento à minha família, pois acredito que sem o apoio deles seria muito difícil vencer esse desafio.

Enfim, a todos os que por algum motivo contribuíram para a realização desta pesquisa.

“No meio da confusão, encontre a simplicidade.
A partir da discórdia, encontre a harmonia. No
meio da dificuldade reside a oportunidade”
(EINSTEIN, Albert, 1937).

RESUMO

Santos, Everton Antonio. Estudo da Influência da β -Ciclodextrina no Tingimento de Poliamida Com Corante C.I *Disperse Yellow 211*. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso Bacharelado em Engenharia Têxtil - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2015.

No tingimento de artigos de poliamida é necessário uma alta concentração de produtos químicos, como por exemplo, os corantes, que acarretam a geração de uma elevada quantidade de efluente líquido tóxico. Assim, a redução do consumo destes produtos é de extrema importância, tanto para a indústria têxtil quanto para a sociedade e o ambiente. Com isto, a utilização de produtos que diminuam o consumo de corantes durante o tingimento se torna atraente. Dentro deste contexto, o objetivo geral desse trabalho foi investigar a influência da β -Ciclodextrina no tingimento de malha de composição 100 % Poliamida com corante C.I. *disperse yellow 211*. Para este fim, realizou-se os estudos cinético e de equilíbrio do tingimento da poliamida com e sem a utilização da β -Ciclodextrina. Contudo, pode-se evidenciar que é possível a formação de um complexo entre a β -Ciclodextrina e o corante C.I. *disperse yellow 21*, a qual proporcionou um processo de tingimento mais lento, ou seja, a β -Ciclodextrina agiu como agente de retardamento, podendo gerar como consequência a melhora da uniformidade do tingimento e aumento da afinidade do corante com a fibra. Outro ponto importante analisado foi que a presença de β -Ciclodextrina no banho de tingimento ocasionou o aumento da quantidade de corante adsorvido pela fibra, o que pode ajudar na diminuição de corante utilizado durante o processo. Além disso, as cinéticas de adsorção do tingimento sem e com a utilização da β -Ciclodextrina foram ajustados pelo modelo de pseudo-segunda ordem, enquanto que as isotermas foram ajustadas pelo modelo de Nernst.

Palavras-chave: Tingimento. Poliamida. Corante. Beta-Ciclodextrina.

ABSTRACT

Santos, Everton Antonio. Estudo da Influência da B-Ciclodextrina no Tingimento de Poliamida Com Corante C.I Disperse Yellow 211. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso Bacharelado em Engenharia Têxtil - Federal Technology University - Parana. Apucarana, 2015.

In the dyeing polyamide articles is required a high concentration of chemicals products, such as dyes, which results in the generation of a high amount of toxic effluent. Thus reducing the consumption of these products is of utmost importance both for the textile industry and for society and the environment. With this, the use of products that reduce the consumption of dyes during dyeing becomes attractive. In this context, the general goal of this study was to investigate the influence of β -cyclodextrin in the dyeing of knit composition 100% polyamide with dye C.I. disperse yellow 211. For this purpose, it was performed kinetic studies and the balance studies of the polyamide dyeing with and without the use of β -Cyclodextrin. However, it can shows that it is possible the formation of a complex between β -cyclodextrin and the dye CI Disperse Yellow 21, which gave a slower dyeing process, thus, the β -cyclodextrin acts as a retarding reagent, may produce the effect of improving uniformity of dyeing and dye affinity with the fiber. Another important point considered was that the presence of β -Cyclodextrin in the dyeing bath caused the increase of the amount of dye adsorbed by the fiber, besides a possible mechanism change in the process in which the isotherm obtained by dyeing without the use of β - cyclodextrin is set by the Freundlich's model and the isotherm data obtained with the use of β -cyclodextrin has been adjusted by the Nernst's model.

Keywords: Dyeing. Polyamide. Dye. Beta-Cyclodextrin.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Etapas do processo de tingimento.....	16
Figura 2 - Equação química da reação de polimerização de PA 6	24
Figura 3 - Equação química da reação de polimerização de PA 6.6	24
Figura 4 - Estruturas das ciclodextrinas mais utilizadas	25
Figura 5 - Estrutura química do corante Disperse Yellow 211.....	26
Figura 6 - Gráfico de Processo de Tingimento da PA com corante disperso	28
Figura 7 - Estrutura tridimensional do corante disperse yellow 211.....	31
Figura 8 - Cinética de adsorção sem inserção da β -CD	33
Figura 9 - Cinética de adsorção com inserção da β -CD	34
Figura 10 - Ajuste de modelos de isoterma à adsorção sem inserção de CD	36
Figura 11 - Ajuste de modelos de isoterma à adsorção com inserção de CD	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Corantes têxteis, suas características, tipo de fixação e aplicação em material têxtil.	22
Tabela 2 - Dimensões máximas longitudinais e transversais do corante.	31
Tabela 3 - Parâmetros da cinética de adsorção do corante com a PA sem inserção de β -CD.	34
Tabela 4 - Parâmetros da cinética de adsorção do corante com a PA com inserção de β -CD.	35
Tabela 5 - Parâmetros dos modelos de isoterma de adsorção sem inserção de CD	36
Tabela 6 - Parâmetros dos modelos de isoterma de adsorção com inserção de CD	38

LISTA DE ABREVIATURAS

Abs	Absorbância
C.I.	<i>Color Index</i>
CD	Ciclodextrina
CGtase	Ciclomaltodextrina-glucanotransferase
PA	Poliamida
α -CD	Alfa-Ciclodextrina
β -CD	Beta-Ciclodextrina
γ -CD	Gama-Ciclodextrina

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 OBJETIVOS	14
1.1.1 Objetivo Geral	14
1.1.2 Objetivos Específicos	14
2 REFERENCIAL TEÓRICO	15
2.1 TINGIMENTO	15
2.1.1 Cinética e Termodinâmica no Processo de Tingimento	16
2.1.2 Cinética de Adsorção	17
2.1.3 Isotermas de Adsorção	19
2.1.3.1 Isoterma de Nernst	19
2.1.3.2 Isoterma de Freundlich	20
2.1.3.3 Isoterma de Langmuir	20
2.1.4 Corantes	21
2.1.4.1 Corantes dispersos	22
2.1.5 Poliamidas	23
2.1.6 Ciclodextrinas	24
3 METODOLOGIA	26
3.1 MATERIAIS	26
3.1.1 Substrato Têxtil	26
3.1.2 Ciclodextrinas	26
3.1.3 Corante disperso	26
3.1.4 Metodologia analítica para os corantes	26
3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	27
3.2.1 Caracterização do corante disperso	27
3.2.2 Tingimento	27
3.2.2.1 Cinética de adsorção	27
3.2.2.2 Isoterma de adsorção	29
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CORANTE <i>DISPERSE YELLOW 211</i>	31
4.1.1 Interação entre β -CD e o corante	31
4.2 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	32
4.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	35
5 CONCLUSÕES	39
REFERÊNCIAS	40
APÊNDICE A	43

1 INTRODUÇÃO

A necessidade de criar novos processos e melhorar os já existentes, caracteriza-se como uma prática de extrema importância para que empresas se tornem sustentáveis sem comprometer a sua lucratividade. Diante disto, o uso adequado da água faz-se de grande importância, pois a indústria têxtil é uma das maiores geradoras de efluentes, devido à grande quantidade de água utilizada nos processos de beneficiamento, principalmente no tingimento. Estes efluentes quando não tratados corretamente, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental.

No tingimento de fibras sintéticas é utilizada elevada quantidade de produtos químicos auxiliares a fim de se obter um artigo têxtil sem barramentos, boa distribuição de cor e solidez. O uso destes produtos é potencializado para que se consiga cumprir as exigências mercadológicas e, conseqüentemente, ocorre o aumento da complexidade e carga de produtos no efluente têxtil, tornando-o mais poluente e caro para ser tratado conforme legislação.

Dentro deste contexto, a busca por processos limpos que ofereçam menos danos ao ambiente vem sendo apresentado por pesquisadores. Uma alternativa é o uso de ciclodextrinas (CD), produtos cíclicos da hidrólise enzimática do amido por alguns micro-organismos (LOFTSSON, 2002). Por serem de fonte renovável esse produto torna-se menos nocivo ao ambiente (VENTURINI, et al., 2008).

As três ciclodextrinas naturais existentes são a alfa (α -CD), beta (β -CD) e gama (γ -CD), compostas de seis, sete e oito unidades de D(+) glicopirranose, respectivamente, unidas por ligações α -1,4 glicosídios. Sua aplicação, mais especificamente no tingimento de têxteis, tem despertado interesse crescente, pois as CDs podem mudar as propriedades físico-químicas dos corantes, fazendo que se utilizem menor quantidade de produtos auxiliares para que se obtenha a cor desejada (LOFTSSON, 2002).

Além disso, no processo de tingimento as CDs formam complexos com corantes e podem ser utilizadas para melhorar a uniformidade dos tingimentos e dos processos de lavagem, que ocorrem com várias classes de corantes, variando de acordo com o tamanho da molécula do corante. Caso sejam cadeias longas, não se permitem a formação integral do complexo, no entanto, pode-se complexar de forma parcial (BHASKARA AMRIT, AGRAWAL e WARMOESKERKEN, 2011).

A utilização de CDs no tingimento de poliamida (PA) apresenta como vantagens a mudança na exaustão do banho, uniformidade da cor, efluente com menor carga de corante. Além disso, a presença desta no tingimento com corantes dispersos diminui a quantidade de moléculas de corantes livres no banho de tingimento, que pode proporcionar uma quantidade menor de corante necessário para chegar a mesma cor que seria obtida sem a utilização de CD (SANTOS, *et al.*, 2013).

Contudo, tendo em vista a preocupação com os descartes da indústria têxtil e analisando a potencialidade das CDs em melhorar características no processo de tingimento, o objetivo geral desse trabalho é investigar a influência da β -CD no tingimento de malha 100% Poliamida com corante C.I. *disperse yellow 211*.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

- O objetivo geral desse trabalho é investigar a influência da β -CD no tingimento de malha de composição 100% Poliamida com corante C.I. *disperse yellow 211*.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Estabelecer o tamanho da molécula do corante disperso com o auxílio de *software Avogadro*;
- realizar o tingimento de PA com corante C.I. *disperse yellow 211*;
- analisar a influência da β -CD na fase cinética e termodinâmica do tingimento;
- ajustar modelos cinéticos e de equilíbrio para descrever o processo de tingimento e seu respectivo processo;
- evidenciar os benefícios da utilização da β -CD no tingimento de PA.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 TINGIMENTO

Tingimento é uma modificação físico-química do substrato têxtil de forma que a luz refletida provoque uma percepção de cor, sendo que se difere conforme a escolha da fibra têxtil e a disponibilidade do corante para aplicação (SALEM, MARCHI e MENEZES, 2005).

Durante o processo de tingimento três etapas são consideradas importantes: a adsorção, a difusão e a fixação (SALEM, 2010). A adsorção é um processo de separação, na qual certos componentes de uma fase fluida são transferidos para a superfície de um sólido adsorvente (MCCABE *et al.*, 2001), ou seja, a operação de adsorção sólido-líquido explora a habilidade que certos sólidos têm de concentrar na sua superfície substâncias específicas de soluções aquosas (TREYBAL, 1980). O material inicial a ser adsorvido é o adsorvato enquanto que o material sólido, onde ocorre a adsorção, é chamado de adsorvente.

Já a difusão de corantes no interior de uma fibra pode ser descrita pela equação de Fick, dada pela equação (01) (SALEM, 2010).

$$\frac{ds}{dt} = -D \cdot A \frac{dc}{dx} \quad \text{Equação (01)}$$

em que: ds/dt é a velocidade de difusão; dc/dx é o gradiente de concentração; D é o coeficiente de difusão; e A é a área da fibra. O sinal negativo da equação origina um valor positivo do coeficiente de difusão, pois o gradiente de concentração é negativo, devido a concentração diminuir ao longo do eixo x , na direção da difusão. De maneira geral, sabe-se que os coeficientes de difusão são maiores para corantes com menor massa molar e para fibras com estruturas mais porosas e menos compactas (BROADBENT, 2001).

Já a forma de fixação da molécula do corante com as fibras geralmente acontece em solução aquosa e pode envolver basicamente quatro tipos de interações: ligação iônica, de hidrogênio, de Van der Waals e covalente (GUARATINI e ZANONI, 1999). A ligação iônica, pode ser definida como uma atração entre duas cargas nos átomos, a positiva e a negativa, que resulta da

transferência dos elétrons. Já a ligação de hidrogênio, está relacionada com a habilidade do hidrogênio em aceitar um segundo par de elétrons, em que ele é compartilhado entre dois átomos. No caso das forças de Van der Waals, representam a atração entre as moléculas de compostos a polares ou seja, quando as moléculas se aproximam suficientemente elas se atraem. E, por fim, a ligação covalente resulta do compartilhamento de elétrons dos átomos, formando forte ligação (SALEM, 2010).

Dependendo do tipo de ligação, o corante tem uma interação diferente com o substrato, por exemplo, interações fortes (ligações iônicas e covalentes) ou interações fracas (forças de Van der Waals e interação dipolo-dipolo), formadas entre as moléculas de corante e a superfície da fibra, as quais podem influenciar na solidez, uniformidade da cor entre outras características do tingimento (SALEM, 2010).

2.1.1 Cinética e Termodinâmica no Processo de Tingimento

O mecanismo de tingimento é bastante complexo, entretanto, esse conhecimento é que tem conduzido ao desenvolvimento de novos corantes, processos e produtos. O processo de tingimento pode ser separado em duas etapas, cinética e termodinâmica, conforme mostrado na Figura 1 (SALEM, 2010).

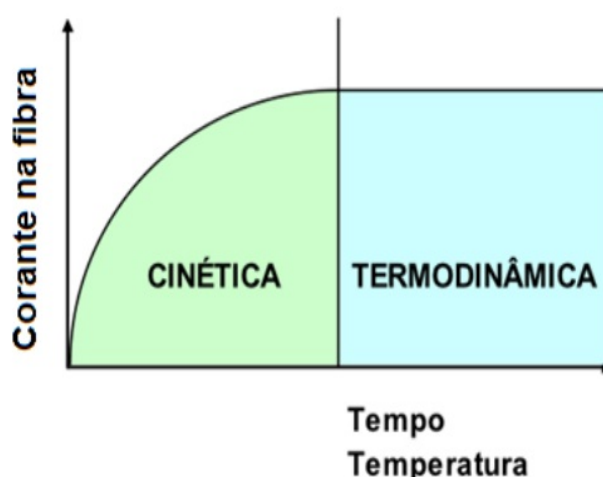


Figura 1 - Etapas do processo de tingimento
Fonte: SALEM, 2010

A fase cinética é a etapa em que se determina a velocidade de deslocamento do corante para a superfície da fibra, a sua velocidade de adsorção e de difusão dentro dela e as influências de concentração de corante, eletrólitos, pH, temperatura e relação de banho sobre essas velocidades. Nesta fase ocorre a transferência do corante do banho para a fibra, adsorção do corante na superfície da fibra e a difusão do corante para o interior da fibra. Já a termodinâmica é a etapa que estuda os fatores que motivam a fixação do corante na fibra e que são chamados de afinidade (SALEM, 2010).

2.1.2 Cinética de Adsorção

A cinética de tingimento deve ser criteriosamente representada em forma de uma curva que deve expressar o tempo de tingimento em função da quantidade adsorvida de corante no substrato em determinados tempos até atingir o equilíbrio, denominado de exaustão ou tempo de equilíbrio. Para estudar a cinética de adsorção são utilizados alguns modelos matemáticos.

Largergren, em 1898, propôs a equação cinética de pseudo-primeira ordem, desenvolvida para a adsorção em sistemas líquido-sólidos, baseando-se na capacidade de adsorção do sólido. Este modelo pode ser formulado a partir da equação (02) (LAGERGREN, 1898):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Equação (02)}$$

Em que: k_1 é a constante de velocidade; q_e e q_t (mgg^{-1}) são, respectivamente, as quantidades adsorvidas de corante no equilíbrio e em qualquer instante t . Integrando a equação (02), com a condição inicial $q_t = 0$, em $t = 0$, tem-se a seguinte equação não linear:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Equação (03)}$$

Neste caso, k_1 e q_e podem ser obtidos pelo gráfico q_t em função t , com ajuste não linear.

O modelo de pseudo-segunda ordem é baseado no pressuposto de que o passo limitante da velocidade do processo de adsorção pode ser por adsorção química envolvendo forças de valência por compartilhamento ou troca de elétrons entre adsorvente e adsorvato. A equação é expressa da seguinte forma (HO e MCKAY, 1998):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Equação (04)}$$

Sendo que q_t , q_e e t tem o mesmo significado que na expressão para o modelo pseudo-primeira ordem e k_2 é a constante de velocidade do modelo cinético de segunda ordem. Integrando a equação (04), com a condição inicial $q_t = 0$ em $t = 0$, tem-se:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad \text{Equação (05)}$$

Assim como para o modelo de pseudo-primeira ordem, k_2 e q_e podem ser obtidos pelo gráfico q_t em função t , com ajuste não linear.

Outro modelo de adsorção pode ser de um mecanismo de difusão intrapartícula muito lento, sendo a etapa de adsorção sobre a superfície interna um processo instantâneo. Neste caso, o processo de adsorção seria descrito por uma equação simplificada (AHMAD e RAHMAN, 2011):

$$q_{ta} = k_{ia} t^{\frac{1}{2}} + C \quad \text{Equação (06)}$$

sendo que q_{ta} e t tem o mesmo significado que para o modelo de pseudo-primeira ordem, k_{ia} é a constante de velocidade do modelo de difusão intrapartícula e C é a constante do modelo, que representa o efeito da camada limite, assim, quanto maior o valor de C maior a contribuição da camada limite na adsorção.

2.1.3 Isotermas de Adsorção

Se uma série de tingimentos é realizada nas mesmas condições, mas em diferentes concentrações iniciais de corante no banho, uma série de valores de C_e (concentração do corante no banho no equilíbrio) e q_e (quantidade de corante adsorvido pela fibra no equilíbrio) podem ser adquiridos e relacionados. Quando estes valores são plotados em função o outro em um gráfico, dá origem a uma isoterma de adsorção (ASPLAND, 1998).

Assim, como para a cinética, existem modelos de isotermas de adsorção que são fundamentais para descrever como o adsorbato (corante) interage com o adsorvente (substrato têxtil), de forma que, compreendendo a natureza da interação, seja possível realizar o melhor uso do adsorvente (DEBRASSI, 2011).

Alguns exemplos de modelos de isotermas são Nernst, Langmuir e Freundlich. Cada uma delas descreve o mecanismo de tingimento de uma determinada fibra com um corante respectivo.

2.1.3.1 Isoterma de Nernst

A equação de Nernst é semelhante à lei de Henry para gases e é estabelecida como:

$$q_e = KC_e \quad \text{Equação (07)}$$

Sendo que q_e e C_e expressam, respectivamente, as concentrações do corante na fibra (mgg^{-1}) e no banho de tingimento e K é o coeficiente de partição entre a fibra e o banho. A relação entre a concentração de corante na fibra e a concentração de corante na fase líquida é linear e finaliza exatamente no ponto de saturação da fibra. A adsorção descrita pela isoterma de Nernst mostra que o corante não interage fortemente com os sítios da superfície do adsorvente. Essa isoterma é característica do tingimento utilizando corantes dispersos (LADCHUMANANANDASIVAM, 2002).

2.1.3.2 Isoterma de Freundlich

Este tipo de isoterma é indicativo de forças de ligação não-iônicas, ou fracas, entre o corante e a fibra, tais como ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals. Normalmente representa o equilíbrio entre corantes diretos e fibras celulósicas (SALEM, 2010). A equação de Freundlich, estabelecida experimentalmente por Freundlich, em 1906, pode ser expressa por:

$$q_e = k_F C_e^{(1/n_f)} \quad \text{Equação (08)}$$

sendo q_e é a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio (mgg^{-1}); C_e é a concentração de corante no banho no equilíbrio (mgL^{-1}); k_F é a constante de Freundlich (Lmg^{-1}) relacionada à capacidade de adsorção; e n é o fator de heterogeneidade (FREUNDLICH, 1906).

2.1.3.3 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é utilizada para processos de adsorção monocamada em superfícies homogêneas, nas quais a adsorção ocorre em sítios específicos do adsorvente (LANGMUIR, 1918). O modelo possui vários pressupostos, dos quais o mais importante relacionado ao tingimento é a forte interação que ocorre entre corante e fibra (SALEM, 2010).

Esta isoterma mostra um valor de saturação aparente da fibra q_{max} (mgg^{-1}), ou seja, existe uma concentração de corante na fibra suficiente para formar uma monocamada sobre a superfície da mesma (ASPLAND, 1998). Essa isoterma pode ser expressada.

$$q_e = \frac{q_{max} C_e}{1 + k_L C_e} \quad \text{Equação (09)}$$

sendo q_e é a quantidade de corante adsorvida por massa de fibra no equilíbrio (mgg^{-1}); C_e é a concentração de corante no banho no equilíbrio (mgL^{-1}); k_L é a constante de equilíbrio de Langmuir (Lmg^{-1}), relacionada à energia livre de

adsorção e que corresponde à afinidade entre a superfície da fibra e o corante; q_{max} é a constante que representa a cobertura de corante em uma monocamada (mgg^{-1}), ou seja, a máxima adsorção possível (LANGMUIR, 1918).

2.1.4 Corantes

Os corantes são compostos orgânicos capazes de modificar a forma que a luz é refletida em substratos têxteis ou não têxteis, de forma que a cor seja relativamente resistente à luz e a tratamentos úmidos. Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química, como antraquinona, nitrofenol, nitrosfenol, azo, trifelilmetana, triazina, entre outros. Também podem ser classificados de acordo com o método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil (GUARATINI e ZANONI, 1999). Os principais grupos de corantes têxteis são classificados pelo modo de fixação e aplicação.

Na classificação que relaciona a aplicação, se tem os corantes reativos, corantes direto, corantes a cuba, corantes de enxofre, corantes dispersos etc., sendo que cada corante tem poder de tingir certo grupo de fibras. Na Tabela 1 é apresentada a relação entre corante e substrato, além de algumas características do corante.

Para Valldeperas, Lis e Navarro (2006) a diversidade de corantes pode ser justificada pelo fato de existirem várias fibras e a escolha do corante depender basicamente do tipo de fibra que se deseja tingir e das propriedades finais do produto.

Desta forma, a grande variedade de corantes deve ser levada em conta na hora da escolha para o processo de tingimento. Veríssimo (2003) destaca os fatores fundamentais para a escolha de um corante:

- propriedades de nivelamento (depende da máquina);
- solidez;
- compatibilidade entre corante e auxiliar;
- reprodutibilidade;
- estabilidade quanto à temperatura e ao pH;
- custo/valor de cor;
- penetração;

- homogeneidade;
- aumento do corante em cores escuras;
- tamanho de partículas;
- solubilidade;
- forma física;
- estabilidade de dispersão;
- disponibilidade e suprimento contínuo;
- armazenamento;
- estabilidade química.

Tabela 1 - Corantes têxteis, suas características, tipo de fixação e aplicação em material têxtil.

Corante	Característica	Tipo de fixação	Fibras
Ácido	Aniônico, altamente solúvel, pouco resistente à lavagem	Ligações iônicas	Poliamida e lã
Azóico	Coloidal após a reação com a fibra, insolúvel	Precipitação <i>in situ</i> do corante na fibra	Fibras celulósicas
Básicos	Catiônico, altamente solúvel	Ligações iônicas	Poliacrílica
Cuba	Coloidal após a reação com a fibra, insolúvel	Precipitação <i>in situ</i> do corante na fibra	Fibras celulósicas
Diretos	Aniônico, altamente solúvel, pouco resistente a lavagem	Ligações iônicas	Fibras celulósicas e PA
Disperso	Dispersão coloidal, muito pouco solúvel, resistente à lavagem	Impregnação coloidal e adsorção	Poliéster, poliamida, poliacrílica e acetato de celulose
Enxofre	Coloidal após a reação com a fibra, insolúvel	Precipitação <i>in situ</i> do corante na fibra	Fibras celulósicas
Pré-metálicos	Aniônico, baixa solúvel, bem resistente à lavagem	Ligações iônicas	Poliamida e lã
Reativos	Aniônico, altamente solúvel, bem resistente à lavagem	Ligações covalentes	Fibras celulósicas e lã

Adaptado Trotman (1975)

2.1.4.1 Corantes dispersos

Os corantes dispersos constituem uma classe de corantes insolúveis em água, aplicados em fibras hidrofóbicas por meio de suspensão. Durante o processo de tintura, o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa (GUARATINI e ZANONI, 1999).

Usualmente, o processo de tingimento com corante disperso ocorre na presença de agentes dispersantes com longas cadeias que, normalmente, estabilizam a suspensão do corante facilitando o contato entre o corante e a fibra hidrofóbica. Esta classe de corante tem sido utilizada principalmente para tingimento de fibras sintéticas, tais como: acetato celulose, poliéster, poliacrilonitrila e poliamida (GUARATINI e ZANONI, 1999).

2.1.5 Poliamidas

A poliamida foi a primeira fibra sintética a ser produzida industrialmente. Wallace Carothers, da empresa DuPont, teve êxito ao criar o Neoprene®, em 1930. Mas atingiu o seu ápice trinta anos depois, quando tornou conhecida a fórmula do polímero de poliamida (PEZZOLO, 2008).

A poliamida consiste em uma fibra química sintética, obtida principalmente a partir do petróleo, mas também do carvão mineral. No mercado trabalha-se com dois tipos de fibra de poliamida principalmente, a PA 6 e a PA 6.6. A principal e mais relevante diferença entre as duas está na absorção do corante, na qual durante o processo de tingimento a PA 6.6 tem maior absorção. Do ponto de vista químico, a maior diferença entre as duas poliamidas reside no fato, de que os grupos amida ao longo da cadeia estão dispostos de forma diferente nas duas fibras (ROSA, 2003).

A estrutura molecular desta classe de polímeros se caracteriza pela repetição de grupos funcionais amida ($-\text{CONH}-$) ao longo da cadeia polimérica intercalados por sequências de grupos metilenos ($-\text{CH}_2-$). Tais polímeros são denominados de poliamidas alifáticas, enquanto que as poliamidas que apresentam anéis benzênicos em suas unidades de repetição são poliamidas aromáticas. Podem-se classificar as poliamidas em dois grupos: (a) polímeros produzidos a partir da reação de policondensação entre diaminas e ácidos dicarboxílicos e (b) polímeros produzidos a partir da policondensação de aminoácidos (ARAÚJO, 2002). As Figuras 2 e 3 mostram a reação de polimerização das duas poliamidas de maior consumo no mercado.

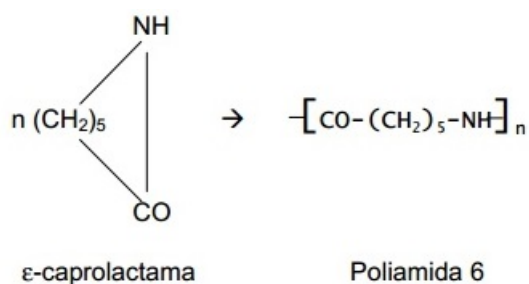


Figura 2 - Equação química da reação de polimerização de PA 6
 Fonte: ARAÚJO, 2002

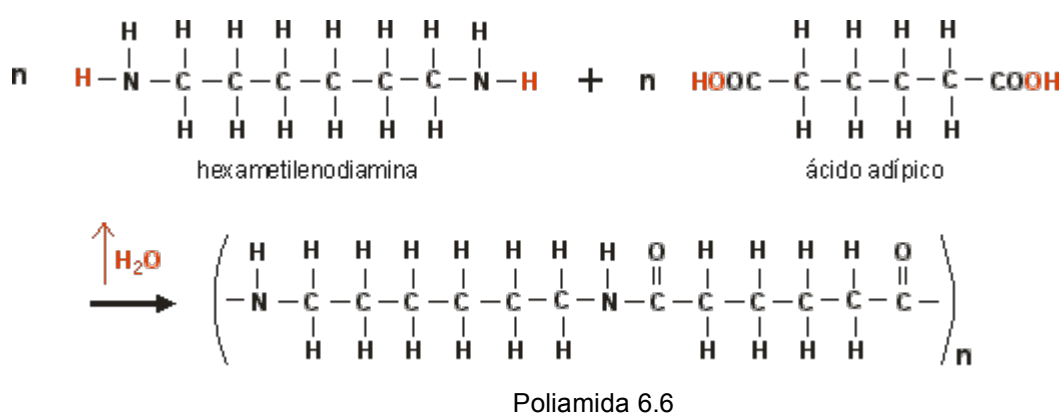


Figura 3 - Equação química da reação de polimerização de PA 6.6
 Fonte: ARAÚJO, 2002

A fibra de poliamida pode ser utilizada nos mais variados segmentos, sendo que seu alto desempenho proporciona leveza para lingerie, meias e roupas, bem como alta resistência para dispositivos de segurança, além de paraquedas, cordas, linhas, entre outras (ARAÚJO, 2002).

2.1.6 Ciclodextrinas

As ciclodextrinas (CDs) são obtidas pela reação de ciclização das cadeias lineares de amido pela enzima ciclomaltodextrina-glicanotransferase (CGTase). As CDs mais utilizadas na indústria são as alfa-ciclodextrina (α -CD), beta-ciclodextrina (β -CD) e gama-ciclodextrina (γ -CD), que possuem 6, 7 e 8 unidades de D-(+) - glicopiranoose, unidas por ligações α -1,4 glicosídios, com conformação cônica (MATIOLI, MORAES e ZANIN, 2000). A estrutura das ciclodextrinas são apresentadas na Figura 4.

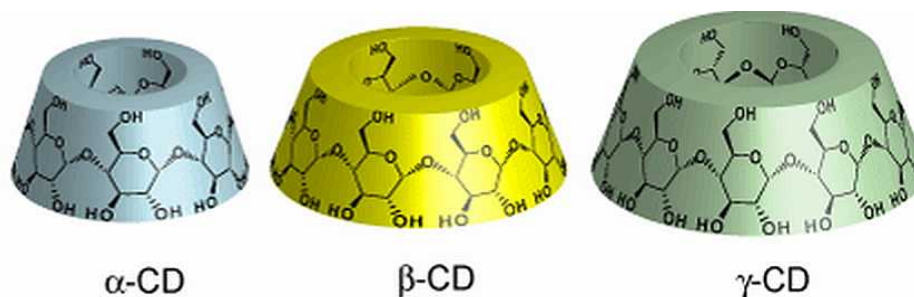


Figura 4 - Estruturas das ciclodextrinas mais utilizadas
Fonte: VONCINA e VIVOD, 2013

As ciclodextrinas apresentam cavidade hidrofóbica de dimensões médias (1,5 nm x 0,7 nm x 0,8 nm) e superfície hidrofílica, devido à presença de grupos OH. Esta estrutura permite a formação de complexos de inclusão estáveis, com grande diversidade de substâncias orgânicas, sais e halogênios (HEDGES, SHIEH e SIKORSKI, 1995). Harata (1985) mostra em seus estudos que a molécula pode ser complexada de maneira total ou parcial, cabendo a ciclodextrina o papel de molécula “hospedeira” ou receptora.

Em solução aquosa, a cavidade fracamente apolar da ciclodextrina é ocupada por moléculas de água que podem ser facilmente substituídas por moléculas “hóspedes”, menos polares que a água (MATIOLI, MORAES e ZANIN, 2000).

Dessa forma, há a possibilidade da utilização da β -ciclodextrina como agente hospedeiro da molécula de corante disperso. Savarino *et al* (2004) estudaram o efeito da metil- β -ciclodextrina no tingimento de fibras de poliamida, mostrando que ocorre formação de complexo entre a ciclodextrina e o corante, apresentando efeito positivo sobre a uniformidade e intensidade de tingimento.

Diante disto, nota-se que a CDs podem auxiliar no processo de tingimento de forma a melhorar o processo. Além disso, o conhecimento da cinética e termodinâmica do processo de tingimento de PA com corante C.I. *disperse yellow* 211, sem e com a utilização da CD, é de grande importância, pois nos permite analisar a influência desta no tingimento.

3 METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Substrato Têxtil

Em todos os testes realizados, foram utilizadas malha *Jersey* (100% Poliamida) prontas para tingir com gramatura de 236 gm⁻².

3.1.2 Ciclodextrinas

Foi utilizado nos experimentos β-Ciclodextrina, designada comercialmente como CAVAMAX W7, da empresa Sigma Aldrich.

3.1.3 Corante disperso

O corante disperso utilizado foi o C.I. *Disperse Yellow* 211. Este corante, tem fórmula molecular C₁₅H₁₂ClN₅O₄ e massa molecular de 361.75 (u) (World dye variety, 2014). A estrutura química do corante é apresentado na Figura 5.

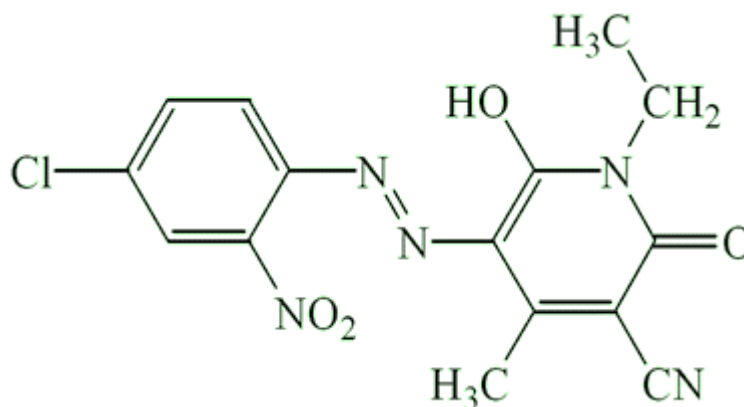


Figura 5 - Estrutura química do corante *Disperse Yellow* 211.
Fonte: World dye variety, 2014.

3.1.4 Metodologia analítica para os corantes

A determinação da concentração dos corantes nas alíquotas dos banhos de tingimento foi realizada por espectrofotometria no ultravioleta visível, utilizando-se

espectrofotômetro modelo UV-VIS Lambda 750 da PerkinElmer. O fundamento da técnica espectrofotométrica é a absorção de radiação eletromagnética na região ultravioleta e do visível por parte dos compostos coloridos de interesse. Para este fim, foi realizada a análise de varredura da solução de corante na faixa de comprimento de onda de 190 a 1100 nm, com intuito de determinar o comprimento de onda no qual o composto a ser quantificado absorve o máximo de radiação. A varredura foi realizada no espectrofotômetro UV-VIS Lambda 750 da PerkinElmer, com as soluções de corante preparadas com água destilada.

Uma vez determinado o comprimento de onda ideal para a quantificação, a variável absorbância (Abs) é relacionada com a concentração de corante de forma linear, segundo a lei de Beer, em determinadas faixas de concentração. Desta forma, construiu-se a curva de calibração do aparelho utilizando-se soluções com concentrações conhecidas, variando-as na faixa de 10 a 180 mg L⁻¹, no comprimento de onda no qual a absorção foi maior para as soluções de corante. Estudo espectrofotométrico do corante C.I. *Disperse Yellow 211* segue no Apêndice 1.

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.2.1 Caracterização do corante disperso

Com o intuito de analisar a estrutura tridimensional do corante em estudo, recorreu-se a cálculos computacionais por meio do *software* Avogadro. A partir da estrutura tridimensional é possível determinar o tamanho longitudinal e transversal da molécula.

3.2.2 Tingimento

3.2.2.1 Cinética de adsorção

O estudo cinético é importante para compreender a velocidade de deslocamento do corante para a fibra. Foram realizados 2 tipos de tingimento: tingimento utilizando β -CD e o tingimento sem a utilização de β -CD.

Para o tingimento sem a inserção de CD foram utilizadas vinte amostras de PA com massa de 1,25 g cada e concentração de corante C.I. *disperse yellow* 211 de 180 mg L⁻¹. O processo de tingimento foi realizado por esgotamento, na máquina KIMAK AT1-SW com relação de banho 1:20 (para cada grama de PA utilizou-se 20 mL de solução) utilizando como banho de tingimento solução aquosa contendo todos os produtos. A Figura 6 mostra o processo de tingimento utilizando o corante disperso com β -CD na temperatura de 90°C.

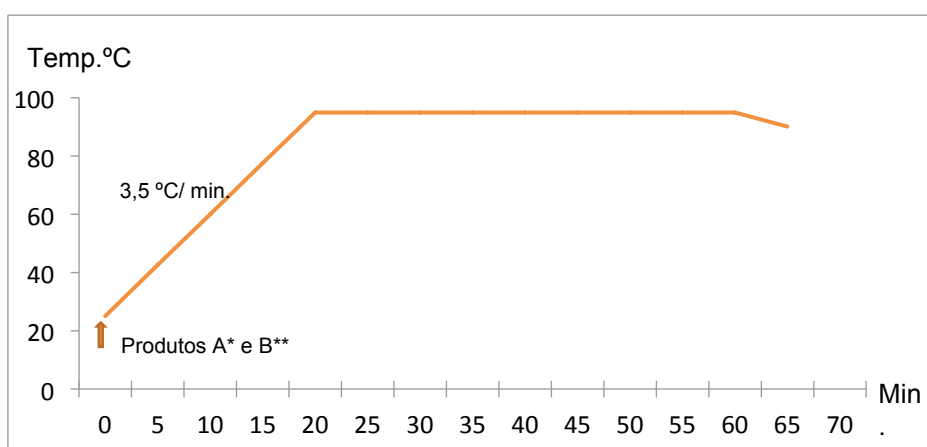


Figura 6 - Gráfico de Processo de Tingimento da PA com corante disperso

* β -CD, ** Corante Disperse Yellow 211

Fonte: Autor

As amostras foram retiradas da máquina com intervalos de tempo pré-determinados. A concentração de corante em cada banho restante foi determinada por meio da leitura da absorvância em espectrofotômetro, no comprimento de onda de 498 nm. Assim, determinou-se o tempo necessário para se atingir o equilíbrio entre a solução de corante e a fibra em questão.

A quantidade do corante adsorvido na fase adsorvente foi quantificada conforme a Equação 10

$$qt = \frac{V(C_i - C_t)}{m} \quad \text{Equação (10)}$$

sendo C_i a concentração inicial de corante (mg L⁻¹), C_t a concentração de corante no tempo estudado (mgL⁻¹), V o volume da solução de corante (L) e m a massa do adsorvente (g).

Para o tingimento com CD segue-se o mesmo procedimento descrito anteriormente, no entanto, com a inserção de CD feita no banho de tingimento (produto A). A quantidade de CD utilizada obedeceu razão molar de 1:1 (m:m) com relação a massa do corante disperso.

Os dados obtidos foram ajustados de acordo com os modelos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda e difusão intrapartícula com o auxílio do *software* Origin 8.5.1.

Os ensaios foram realizados no laboratório Têxtil III da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

3.2.2.2 Isoterma de adsorção

O estudo da fase de equilíbrio é importante para compreender como o adsorvato interage com o adsorvente, de forma que, compreendendo a natureza da interação, seja possível realizar o melhor uso do adsorvente e verificar a quantidade de moléculas livres de corante no banho. Foram realizados 2 tipos de tingimento para obter a isoterma, um utilizando β -CD e outro sem a inserção da mesma.

Para o tingimento sem a inserção de CD foram utilizadas vinte amostras de PA, com massa de 1,25 g cada, e soluções de corante com concentrações conhecidas, variando-as na faixa de 10 a 200 mgL⁻¹.

O processo de tingimento foi realizado por esgotamento, na máquina KIMAK AT1-SW, com relação de banho 1:20 (m:v), usando como banho de tingimento uma solução aquosa contendo todos os produtos descritos anteriormente em temperatura de 90 °C.

Após 60 min de agitação na máquina, as amostras foram retiradas do banho e a concentração de corante em cada banho restante foi determinada por meio da leitura da absorbância em espectrofotômetro, no comprimento de onda de 498 nm.

A quantidade do corante adsorvido no equilíbrio foi quantificada conforme a Equação 11

$$qe = \frac{V(C_i - C_e)}{m} \quad \text{Equação (11)}$$

sendo C_i a concentração inicial de corante (mgL^{-1}), C_e a concentração de corante no banho no equilíbrio (mgL^{-1}), V o volume da solução de corante (L) e m é a massa do adsorvente (g)

Para o tingimento com CD segue-se o mesmo procedimento descrito anteriormente, no entanto, também houve a inserção de CD no banho de tingimento. A quantidade de CD utilizada obedeceu razão molar de 1:1 (m:m) com relação a massa do corante disperso.

As isotermas foram obtidas pela relação entre a quantidade de corante adsorvida q_e (mgg^{-1}) na amostra de PA e quantidade de corante na solução no equilíbrio (mgL^{-1}),

Os dados obtidos foram ajustados de acordo com os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Nernst com o auxílio do software Origin 8.5.1

Os ensaios foram realizados no laboratório Têxtil III da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CORANTE *DISPERSE YELLOW 211*

A Figura 7 mostra a estrutura tridimensional da molécula do corante C.I. *disperse yellow 211*, a qual foi obtida com o auxílio do *software Avogadro*.

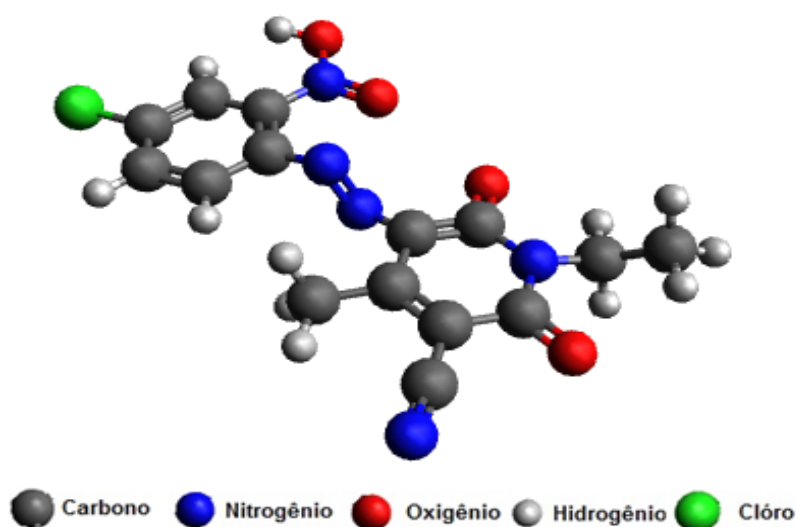


Figura 7 - Estrutura tridimensional do corante *disperse yellow 211*.
Fonte: Autor

Na tabela 2 são mostradas as dimensões máximas longitudinais e transversais do corante, as quais também foram obtidas com o auxílio do *software Avogadro*.

Tabela 2 - Dimensões máximas longitudinais e transversais do corante.

	Formula Molecular	Dimensões (Å)
Corante <i>disperse yellow 211</i>	C ₁₅ H ₁₂ ClN ₅ O ₄	Longitudinal: 12,11 Transversal _{máx} : 5,83

Fonte: Autor

4.1.1 Interação entre β -CD e o corante

Conforme estudo de Venturini *et al.* (2008), a formação do complexo de inclusão depende da compatibilidade entre o tamanho da cavidade da CD e da

dimensão da molécula a ser complexada. A formação de complexos de inclusão é possível com a incorporação completa ou parcial da molécula hóspede em distintas estequiometrias.

A molécula da β -CD possui forma assemelhada a um cone, com diâmetro superior e inferior da cavidade de 7,5 e 8,3 Å (SAENGER, 1998). Como apresentado anteriormente, a dimensão máxima transversal do corante é de 5,83 Å, o que é inferior ao diâmetro da cavidade β -CD, fator que pode facilitar a formação do complexo.

Outro fator importante levantado por Takahashi (1998) está relacionado com o tamanho longitudinal da molécula hóspede. Como a β -CD tem cone de aproximadamente 7,5 Å e a molécula de substrato é muito longa para se acomodar em uma cavidade, a sua outra extremidade também é responsável pela formação de complexo. Estudos feitos por Szejtli (1998) mostram que os complexos podem se formar nas seguintes relações (β -CD:substrato) 1:2, 2:1, 2:2, 3:1, 3:2 etc. Tendo mais de uma β -CD, o tamanho longitudinal não seria um agravante, mas vale ressaltar que para que haja a complexação integral, toda molécula deve ficar dentro da cavidade da ciclodextrina.

Diante disto, analisando o tamanho longitudinal da molécula do corante *disperse yellow* 211 (12,11 Å), pode-se concluir que a mesma é maior que a cavidade da β -CD. Entretanto, acredita-se que a molécula do corante possa ser complexada de maneira integral por mais de uma β -CD, devido todas suas dimensões serem compatíveis com as dimensões da β -CD.

4.2 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A curva cinética do tingimento sem a inserção de β -CD e os respectivos ajustes são mostrados na Figura 8.

Durante o tingimento as moléculas de corante permanecem em constante movimentação. Enquanto certa quantidade de moléculas de corante se transfere do banho para a fibra, sendo adsorvidas e difundidas, outras moléculas sucessivamente retornam para o banho ao serem dessorvidas da fibra, fenômeno esse conhecido por migração (CEGARRA e VALLDEPERAS, 1981).

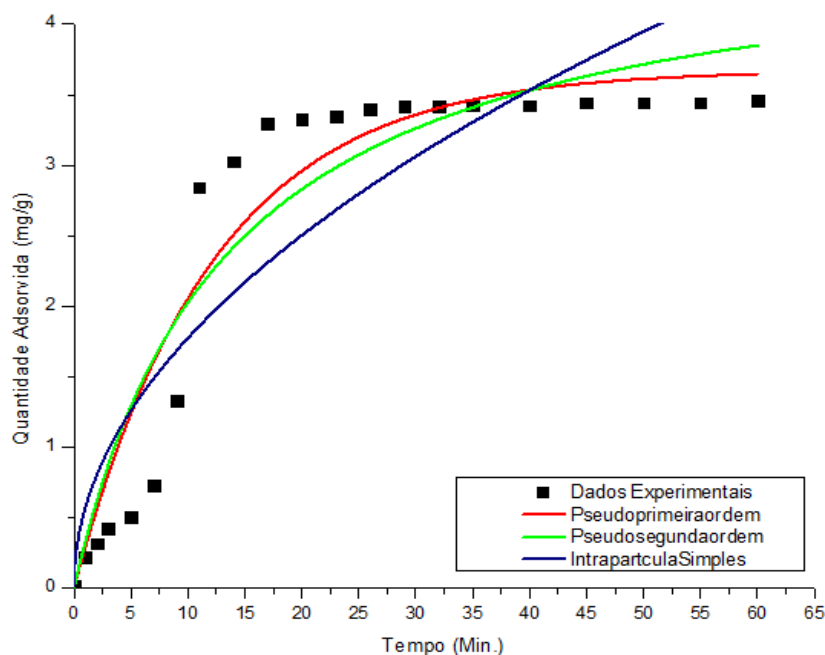


Figura 8 - Cinética de adsorção sem inserção da β -CD

Fonte: Autor

A quantidade de moléculas de corantes na fibra aumentará com o aumento do tempo de tingimento, até que a quantidade de moléculas que entra e sai da fibra seja equivalente. Quando isto ocorrer, diz-se que o tingimento atingiu o equilíbrio e que o banho está esgotado, no qual fica sempre uma dada quantidade de corante no banho e a quantidade de corante na fibra não muda mesmo com um tempo de tingimento adicional (ARAUJO e CASTRO, 1986).

Analisando a Figura 8, pode-se concluir que o processo atinge o equilíbrio próximo de 25 minutos. Além disso, entre 5 e 14 minutos a quantidade adsorvida tem um aumento significativo, o que pode ser desfavorável ao processo, pois o coeficiente de difusão é alto e, conseqüentemente, pode causar problemas na uniformidade do tingimento.

Na Tabela 3, são apresentados os valores das constantes cinéticas, os respectivos erros associados e os coeficientes de correlação (R^2) obtidos pelo ajustes dos modelos aos dados experimentais.

Pode-se observar que tanto a constante k_1 do modelo de pseudo-primeira ordem quanto a constante C do modelo de difusão intrapartícula apresentaram erro associado de mesma magnitude do parâmetro, indicando os modelos não se adequam aos dados experimentais obtidos. Diante disto, como pode ser observado

na Tabela 3, o modelo de pseudo-segunda ordem é o que melhor se ajusta aos dados experimentais.

Tabela 3 - Parâmetros da cinética de adsorção do corante com a PA sem inserção de β -CD.

Parâmetro	Pseudo-primeira ordem Equação (2)	Pseudo-segunda ordem Equação (4)	Difusão intrapartícula Equação (5)
q_{eq} (mg/g)	$3,67 \pm 0,1915$	$4,69 \pm 0,4626$	-
k_1 (h^{-1})	$0,0819 \pm 0,0136$	-	-
k_2 (g/mg.h)	-	$0,0161 \pm 0,0062$	-
k_{ia} (mg/g.h ^{1/2})	-	-	$0,5563 \pm 0,0648$
C	-	-	$0,1013 \pm 0,3114$
R^2	0,9136	0,8850	0,7839

Fonte: Autor

A curva cinética obtida com o tingimento da poliamida com o corante e a inserção de β -CD e seus respectivos ajustes é mostrada na Figura 9.

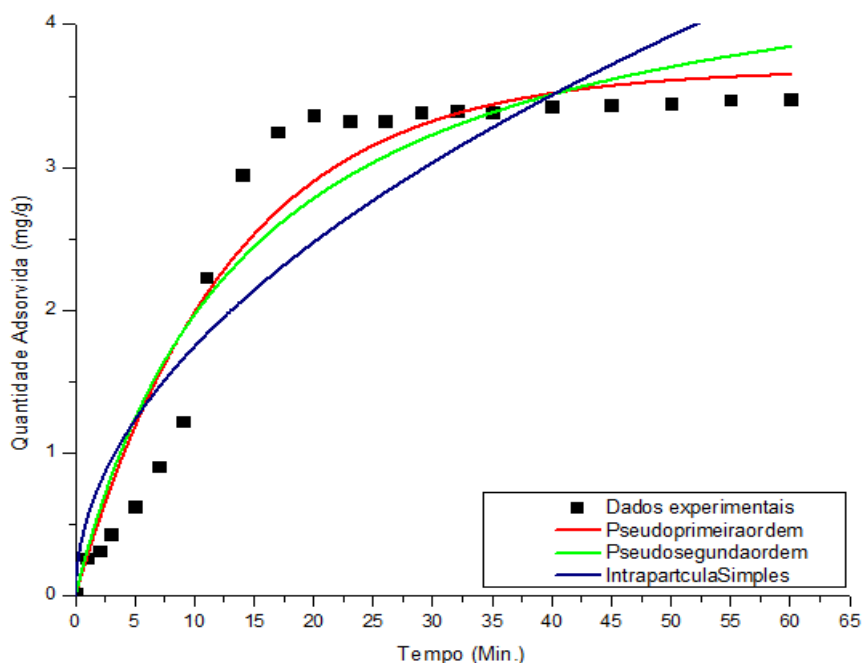


Figura 9 - Cinética de adsorção com inserção da β -CD

Fonte: Autor

Analisando a Figura 9 nota-se que o tempo de equilíbrio foi de aproximadamente 20 min. Comparando este resultado com o resultado obtido na

Figura 8, pode-se concluir que a utilização da β -CD proporcionou um processo mais lento, acreditando-se que a mesma atuou como agente de retardamento do tingimento, podendo apresentar, como consequência, melhora da uniformidade do tingimento e aumento da afinidade do corante com a fibra. Resultados semelhantes foram encontrados por Andreadis *et al.* (2010).

Os valores das constantes cinéticas e os coeficientes de correlação (R^2) obtidos pelo ajustes dos modelos aos dados experimentais estão listados na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros da cinética de adsorção do corante com a PA com inserção de β -CD

Parâmetro	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda	Difusão intrapartícula
	Equação (2)	ordem Equação (4)	Equação (5)
q_{eq} (mg/g)	3,69 \pm 0,1695	4,7552 \pm 0,4228	-
k_1 (h^{-1})	0,0773 \pm 0,0109	-	-
k_2 (g/mg.h)	-	0,0148 \pm 0,0051	-
k_{ia} (mg/g.h ^{1/2})	-	-	0,5567 \pm 0,0581
C	-	-	0,0157 \pm 0,2790
R^2	0,9362	0,9106	0,8194

Fonte: Autor

Assim como no caso do tingimento sem a utilização da β -CD, o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de pseudo-segunda ordem. Além disso, se compararmos os valores da constante k_2 na Tabela 3 e na Tabela 4, nota-se que com a utilização da β -CD, esta constante é ligeiramente menor, confirmando que o processo de tingimento com a utilização da mesma é mais lento.

4.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A Figura 10 apresenta a isoterma de adsorção obtida para o tingimento sem a utilização da ciclodextrina e os respectivos ajustes.

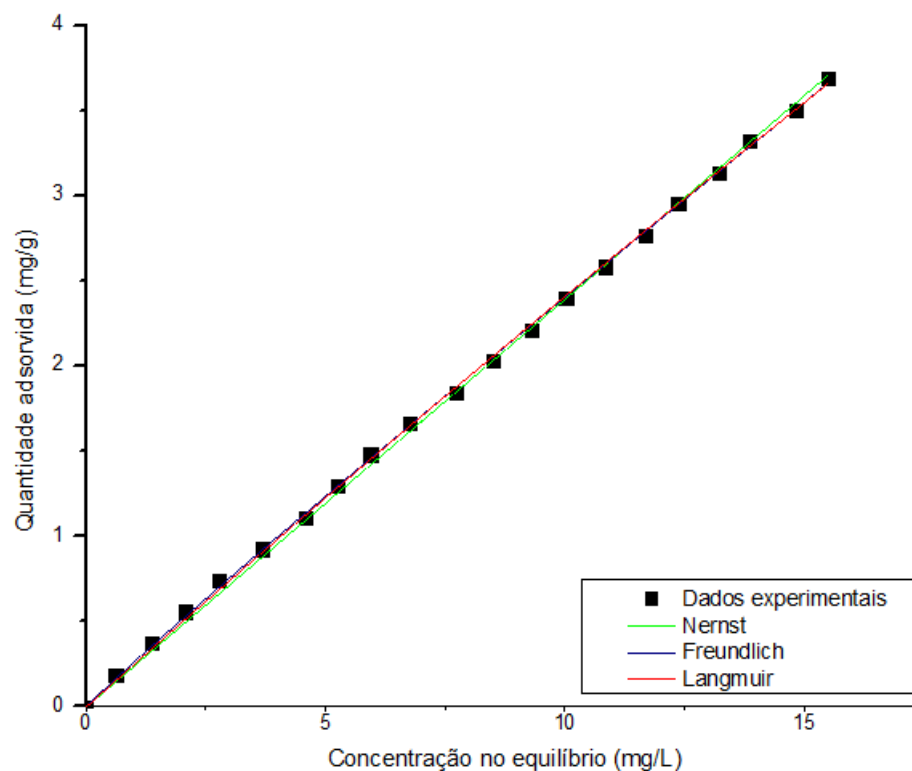


Figura 10 - Ajuste de modelos de isoterma à adsorção sem inserção de CD
Fonte: Autor

Analisando a Figura 10, nota-se que a quantidade máxima adsorvida foi de $3,69 \text{ mgg}^{-1}$.

A Tabela 5 mostra os valores dos parâmetros ajustados pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Nernst, os respectivos erros associados, além do coeficiente de correlação.

Tabela 5 - Parâmetros dos modelos de isoterma de adsorção sem inserção de CD

Parâmetros	Langmuir	Freundlich	Nernst
	Equação (6)	Equação (7)	Equação (8)
$q_{max} \text{ (mg/g)}$	$64,42 \pm 15,96$	-	-
$k_L \text{ (L/mg)}$	$0,0039 \pm 0,0010$	-	-
$k_F \text{ (L/g)}$	-	$0,2640 \pm 0,0044$	-
n_F	-	$1,0424 \pm 0,0075$	-
$k \text{ (L/mg)}$	-	-	$0,2391 \pm 9,07 \times 10^{-4}$
R^2	0,9993	0,9996	0,9989

Fonte: Autor

Observando a Tabela 5, nota-se que os coeficientes de correlação dos modelos são bem próximos. No caso do modelo de Langmuir, o erro associado à constante k_L é da mesma magnitude que o parâmetro, indicando que este modelo não se adequa aos dados experimentais. Em relação aos outros modelos, o erro associado ao parâmetro k do modelo de Nernst é mais baixo em relação aos erros associados aos parâmetros do modelo de Freundlich. Diante disto, o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de Nernst, o que é tipo de tingimento com corante disperso.

A Figura 11 apresenta a isoterma de adsorção obtida para o tingimento com a utilização da ciclodextrina e os respectivos ajustes.

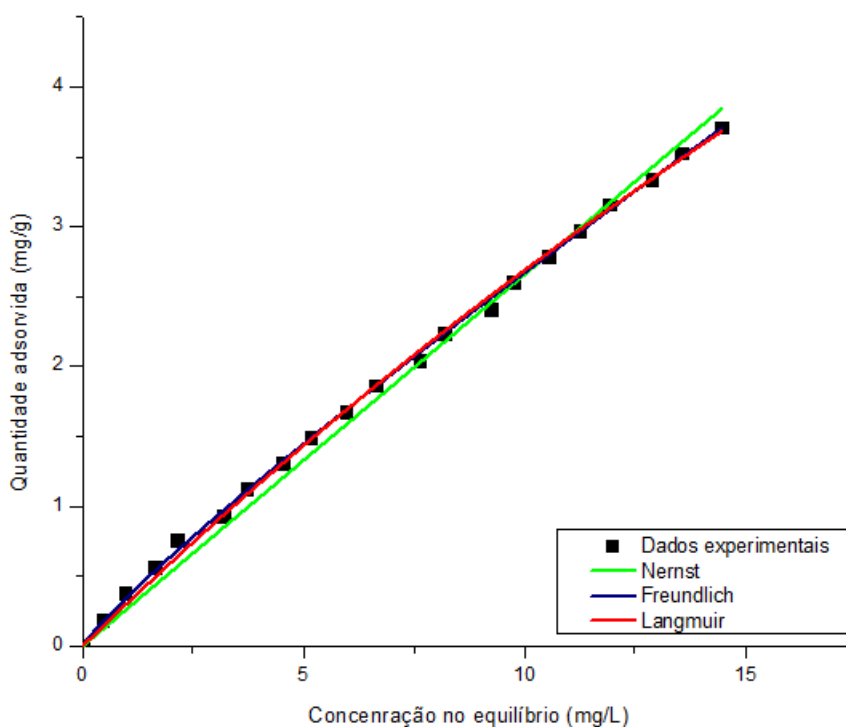


Figura 11 - Ajuste de modelos de isoterma à adsorção com inserção de CD
Fonte: Autor

A partir das Figuras 10 e 11, pode-se concluir que a presença de β -CD no banho de tingimento com o corante C.I. *disperse yellow* 211 ocasiona o aumento da quantidade de corante adsorvido pela fibra, já que com a utilização da β -CD houve um ligeiro aumento de $3,69 \text{ mgg}^{-1}$ para $3,71 \text{ mgg}^{-1}$. Isto indica que a formação de complexos β -CD-corante diminui a quantidade de moléculas de corantes livres no banho de tingimento, ocasionando a diminuição da velocidade de tingimento, o que favorece a igualização do processo, que pode resultar em um tingimento mais

homogêneo e em um aumento na intensidade da cor. Resultados semelhantes foram demonstrados nos estudos de PARLATI et al. (2007).

A Tabela 6 mostra os valores dos parâmetros ajustados pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Nernst, os respectivos erros associados e o coeficiente de correlação para o tingimento com a utilização da ciclodextrina

Tabela 6 - Parâmetros dos modelos de isoterma de adsorção com inserção de CD

Parâmetros	Langmuir	Freundlich	Nernst
	Equação (6)	Equação (7)	Equação (8)
q_{max} (mg/g)	21,3383 ± 2,9047	-	-
k_L (L/mg)	0,0144 ± 0,0028	-	-
k_F (L/g)	-	0,3477 ± 0,0677	-
n_F	-	1,1292 ± 0,0122	-
k (L/mg)	-	-	0,2658 ± 0,0025
R^2	0,9979	0,9991	0,9979

Fonte: Autor

Como pode ser observado na Tabela 6, todos os modelos apresentaram bons coeficientes de correlação. Analisando também os erros associados, tem-se que o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais é o modelo de Nernst. Diante disto, comparando os ajustes obtidos para os resultados do tingimento com e sem a inserção da β -CD, não há alteração do mecanismo de tingimento.

5 CONCLUSÕES

A partir deste estudo conclui-se que a utilização de β -CD com corante C.I. disperse yellow 211 é favorável para formação do complexo ciclodextrina-corante no processo de tingimento de malha 100% PA, pois as dimensões do corante são compatíveis com o diâmetro da cavidade da ciclodextrina.

Além disso, com o estudo da fase cinética e termodinâmica pode se concluir que a β -CD pode servir como substituto de auxiliares no processo de tingimento, pois ela funciona como um reagente de retardamento, podendo proporcionar uma melhora na uniformidade do tingimento. Sua utilização também possibilita diminuir a concentração de corante necessário para atingir uma determinada cor.

Para trabalhos futuros seria interessante realizar novamente os estudos de cinética e equilíbrio do tingimento do corante *disperse yellow* com artigo de poliamida, utilizando a concentração inicial real nos cálculos de quantidade adsorvida, podendo obter resultados mais confiáveis.

REFERÊNCIAS

AHMAD, M. A.; RAHMAN, N. K. **Equilibrium, kinetics and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon**. Chemical Engineering Journal, v. 170, n. 1, p. 154-161, 2011.

ANDREAUS, J.; DALMOLIN, M.C.; OLIVEIRA JUNIOR, I.B.; BARCELLOS, I.O. **Aplicação de ciclodextrinas em processos têxteis**. Quim. Nova, 2010, 33: 929 - 937

ASPLAND, J. R. Colorants: Dyes. In: K. Nassau (Ed.); **Color for Science, Art and Technology**. p.313–344, 1998.

ARAUJO, M. D.; CASTRO, E. M. M. **Manual de engenharia textil vol.2**. Lisboa: FUNDAÇÃO CALOUSTE GULBENKIAN, 1986.

ARAÚJO, R. G. **Análise das propriedades micro e macroscópicas de blendas de**. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, 2002.

BHASKARA AMRIT, U. R.; AGRAWAL, P. B.; WARMOESKERKEN, M. M. C. G. **Applications of β -cyclodextrins in textiles**. AUTEX Research Journal, v. 12, n. 2, p. 94 - 101, Dezembro 2011. ISSN 94 - 101.

BROADBENT, A. D. **Basic Principles of Textile Coloration**. Society of Dyers and Coloristis, 2001.

CEGARRA, J. P.; VALLDEPERAS, J. **Fundamentos científicos y aplicados de la tintura de materias textiles**. UPC, 1981.

DEBRASSI, A. **Adsorção do corante vermelho congo por derivados da o-carboximetilquitosana**. Quimca Nova, Itajaí , v. 34, p. 764-770, 2011.

FREUNDLICH, H. M. F. **Over the adsorption in solution**. Journal of Physical Chemistry, 57, p. 385-471, 1906.

GUARATINI, C. I.; ZANONI, V. B. **Corantes têxteis**. Química Nova, Araraquara, 31 Março 1999. 71-78.

HARATA, K. **Strutural Aspects of Stereodifferentiation in the Solid State**. Chem. Rev, 1995. 1803-1827.

HEDGES, A. R.; SHIEH, W. J.; SIKORSKI, C. T. **Use of cyclodextrins for encapsulation in the use and treatment for food products..** ACS, p. 60-71, 1995.

HO, Y. S.; MCKAY, G. **Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood**. Trans. Chem. Eng, v. 76, p. 183–191, 1998.

LADCHUMANANANDASIVAM, R. . Série - **Processos Químicos Têxteis Volume II Ciência da Cor**. UFRN. Natal. 2002.

LAGERGREN, S. **Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe**, K. Sven. Vetenskapsakad. Handl, 24, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. **The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum**. Journal of the American Chemical Society, 40, p.1361-1382,1918.

LOFTSSON, T. **Cyclodextrin and the Biopharmaceutics classification system of drugs**. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, n. 44, p. 63-67, Outubro 2002.

MATIOLI, G.; MORAES, F. F.; ZANIN, G. M. **Ciclodextrinas e suas aplicações em: alimentos, fármacos, cosméticos, agricultura, biotecnologia, química analítica e produtos gerais.**, Maringá, 2000.

McCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. McGraw Hill International Ed., 6th ed., 2001.

PARLATI, S.; GOBETTO, R.; BAROLO, C.; ARRAIS, A.; BUSCAINO, R.; MEDANA, C.; SAVARINO, P. **Preparation and application of ù-cyclodextrin-disperse/reactive dye complex**. Journal Incl Phenom Macrocycl Chem, 2007, p 463-470.

PEZZOLO, D. B. **Tecidos: histórias, tramas, tipos e usos**. São Paulo: SENAC, v. I, 2008. 324 p.

ROSA, M. **Determinação da cinética de um tingimento em poliamida: um exemplo de**. Revista Química Têxtil, São Paulo, n. 72, p. 26-34, Setembro 2003.

SAENGER, W. R.; Jacob, J.; Gessler, K.; Steiner, T.; Hoffmann, D.; Sanbe,H.; Koizumi, K.; Smith, S. M.; Takaha, T.; Chem, 1998.

SALEM, V. **tingimento têxtil: fibras, conceitos e tecnologias**. São Paulo: Blucher: Golden tecnologia, 2010.

SALEM, V.; MARCHI, A.; MENEZES, F. G. **O beneficiamento têxtil na prática**. São Paulo: Golden Química do Brasil, 2005.

SANTOS, et al. **Comparação no processo de tingimento de poliamida com o uso de β -ciclodextrina**. I Simpósio Paranaense de Engenharia Têxtil, Apucarana, v. I, n. 1, p. 20-24, out. 2013.

SAVARINO, P. et al. BARNI, E. **Effects of additives on the dyeing of polyamide fibres.Part I: b-cyclodextrin**. Dyes Pigments, v. 223 – 232, 2004.

SZEJTLI, J. **Cyclodextrin Technology**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 450 p. 1998.

TAKAHASHI, K. **Organic reactions mediated by cyclodextrins**. Chem. Ver. 1998, 98: 2013-2033

TREYBAL, R. E. **Mass-Transfer Operation**. New York, McGraw-Hill, 1980.

TROTMAN, E. R.. **Dyeing and chemical technology of textile fibres**. Charles Griffin & Company Ltda, London, 1975.

VALLDEPERAS, J.; LIS, M.J.; NAVARRO, J.A. **A difusão como controle do tingimento**. Química Têxtil, 2006, 84: 34 ± 44.

VENTURINI, C. D. G. **Propriedades e aplicações recentes das ciclodextrinas**. Química Nova, São Paulo, v. 31, n. 2, p. 360-368, Fevereiro 2008.

VERÍSSIMO, S. A. **Extração, caracterização e aplicação do corante de urucum (Bixa Orellana L.) no tingimento de fibras naturais**. Dissertação de Mestrado, curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2003.

VONCINA, B.; VIVOD, V. **Cyclodextrins in Textile Finishing**. [S.I.]: InTech, 2013.

WORLD dye variety. **World dye variety**, 2014. Disponível em: <<http://www.worlddyevariety.com/disperse-dyes/disperse-yellow-211.html>>. Acesso em: 15 outubro 2014.

APÊNDICE A

Estudo espectrofotométrico do corante *Disperse Yellow 211*

A partir da varredura da solução do corante *disperse yellow*, obteve-se comprimento de onda corresponde a $\lambda=498$ nm. A Figura A.1 mostra as curvas padrão para o corante *disperse yellow 211* neste comprimento de onda.

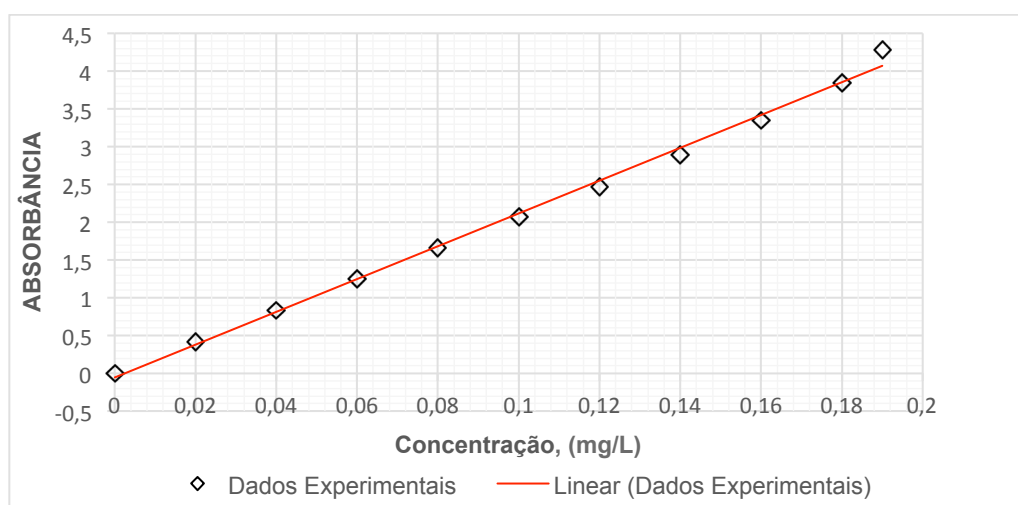


Figura A.1 Curva padrão do corante *disperse yellow 211* dissolvido em água.

Fonte: Autor

A Tabela A.1 apresenta os valores dos coeficientes linear e angular obtidos pelo ajuste linear bem como os respectivos valores de coeficiente de correlação.

Tabela A.1 - Valores dos parâmetros obtidos pelo ajuste linear das curvas analíticas experimentais

	a	b	Coeficiente de Correlação (R^2)
Água	- 0,0537	21,707	0,9964

Fonte: Autor