

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
COORDENAÇÃO DE ENGENHARIA TÊXTIL  
ENGENHARIA TÊXTIL

SARAH PIGNAGRANDE CAMARGO AUGUSTO

**ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA  $\beta$ -CICLODEXTRINA NA CINÉTICA DE  
TINGIMENTO DE POLIAMIDA COM CORANTE ÁCIDO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

APUCARANA

2015

SARAH PIGNAGRANDI CAMARGO AUGUSTO

**ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA  $\beta$ -CICLODEXTRINA NA CINÉTICA DE  
TINGIMENTO DE POLIAMIDA COM CORANTE ÁCIDO**

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. Ma. Dayane Samara de  
Carvalho

Coorientador: Prof. Me. Fabricio Maestá  
Bezerra

APUCARANA

2015



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



**TERMO DE APROVAÇÃO**  
**ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA B-CICLODEXTRINA NO TINGIMENTO DE**  
**POLIAMIDA COM CORANTE ÁCIDO**

por

SARAH PIGNAGRANDI CAMARGO AUGUSTO

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado aos vinte e cinco dias do mês de novembro de dois mil e quinze, às onze horas, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Têxtil, do Curso Superior em Engenharia Têxtil da UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. A candidata foi arguida pela banca examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a banca examinadora considerou o trabalho aprovado.

---

PROFESSORA DAYANE SAMARA DE CARVALHO – ORIENTADORA

---

PROFESSORA CAROLINE APOLONI CIONEK – EXAMINADORA

---

PROFESSORA SAMIRA DA SILVA MENDES – EXAMINADORA

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso”

O fardo é proporcional às forças, assim como a recompensa será proporcional à resignação e à coragem (KARDEC, Allan, 1862)

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me possibilitado estar firme durante toda essa longa caminhada.

A Professora Ma. Dayane Samara de Carvalho por toda orientação, sugestões e incentivos.

Agradeço a Professora Ma. Samira da Silva Mendes e ao Professor Me. Fabricio Maestá Bezerra e por todo auxílio.

Agradeço a todos os professores por proporcionar efetividade no processo de formação profissional.

A minha vó, Haydée Pignagrandi, em memória.

E por último, e nem por isso menos importante, agradeço aos meus familiares e amigos por todo amor e carinho.

## RESUMO

AUGUSTO, Sarah Pignagrandi Camargo. **Análise da Influência da  $\beta$ -Ciclodextrina no Tingimento de Poliamida com Corante Ácido**. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso Bacharelado em Engenharia Têxtil - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2015.

O tingimento é considerado, dentro do setor têxtil, um dos maiores geradores de efluentes devido ao grande consumo de água e de produtos químicos, fatores estes que maximizam seu potencial poluidor. Além de corantes sintéticos, que possuem estrutura molecular complexa e de difícil biodegradação, outros produtos químicos são utilizados no processo de tingimento com o objetivo de promover melhorias na adsorção do corante, aumento do rendimento da fixação, melhor distribuição no material, contribuindo para uma boa igualização e qualidade no artigo. Dentro deste contexto, as ciclodextrinas (CDs) tem despertado grande interesse na comunidade científica, pois além de serem biodegradáveis e não tóxicas possuem capacidade de formar complexos que modificam características das substâncias. Recentemente, estudos que visam aplicar as CDs em tingimentos têxteis de maneira a substituir os produtos auxiliares sintéticos vêm sendo desenvolvidos, visto que o mercado esta cada vez mais a procura de produtos ecotêxteis e com excelência em qualidade. A capacidade de incorporar corantes em suas cavidades faz com que as CDs possam agir como agentes retardantes no processo de tingimento, proporcionando melhoria na uniformidade da cor. Desta forma, este trabalho teve como objetivo estudar a influência da  $\beta$ - ciclodextrina na cinética de tingimento de poliamida com corante ácido. O estudo mostrou que a compatibilidade do tamanho entre a molécula de corante e ciclodextrina afeta diretamente na complexação e, conseqüentemente, no retardamento ou não do processo de tingimento. Além disso, observou-se que a temperatura é um fator que modifica o comportamento da ciclodextrina e os valores de quantidade adsorvida. As dimensões não compatíveis entre as moléculas de corante e ciclodextrina indicaram que a complexação do corante ocorreu por mais de uma molécula de ciclodextrina. Nos tingimentos realizados observou-se que a CD não agiu como retardante devido à diminuição de tempo de equilíbrio. No tingimento à 50°C não houve mudanças significativas na quantidade adsorvida, diferentemente do tingimento à 90°C, na qual houve consideráveis mudanças, indicando que a CD agiu como solubilizante, podendo promover melhorias na igualização. Além disso, devido ao aumento da solubilidade e da quantidade adsorvida, uma menor concentração de corante pode ser utilizada para atingir a tonalidade desejada. Nos tingimentos realizados à 50°C com e sem inserção de CD, o modelo que melhor se ajustou foi o de pseudo-segunda ordem assim como no tingimento à 90°C com utilização de CD. Já no tingimento à 90°C sem CD o melhor ajuste foi de pseudo-primeira ordem, indicando que com o aumento da temperatura e utilização de ciclodextrina há alteração no modelo cinético.

**Palavras-chave:** Tingimento. Poliamida. Corante Ácido.  $\beta$ -Ciclodextrina.

## ABSTRACT

AUGUSTO, Sarah Pignagrandi Camargo. **Analysis of  $\beta$ -Cyclodextrin Influence in polyamide dyeing with acid dye**. 2015. Bachelor in Textile Engineering Final Paper - Federal University of Technology of Paraná. Apucarana, 2015.

Dyeing is considered within the textile sector, one of the largest waste generators due to the large consumption of water and chemicals, factors that maximize their pollution potential. In addition to synthetic dyes that have complex molecular structure and difficult to biodegradation, other chemicals are used in the dyeing process with the aim of further improvements in the adsorption of the dye, increasing the fixing performance, better distribution in the material, contributing to a good equalization and quality in the article. Within this context, cyclodextrins (CDs) has aroused great interest in the scientific community, as well as being biodegradable and non-toxic are able to form complexes that modify characteristics of substances. Recently, studies that aim to apply the CDs in textile dyes in order to replace the synthetic auxiliary products are being developed, as the market is increasingly looking for ecotêxteis products and excellence in quality. The ability to incorporate dyes in their cavities causes the CDs can act as retarding agents in the dyeing process, providing improved color uniformity. Thus, this study aimed to study the influence of  $\beta$ - cyclodextrin in polyamide dyeing kinetics with acid dye. The study showed that the size of the dye molecule and compatible cyclodextrin in the complexation affects directly and therefore in delaying or not the dyeing process. Furthermore, it was observed that the temperature is one factor that modifies the behavior of cyclodextrin and the amount of adsorbed values. The dimensions not compatible between the dye molecules and cyclodextrin complexation indicated that the dye occurred more than one cyclodextrin molecule. In dyeings carried out it was observed that the CD does not act as a flame retardant due to decreased equilibration time. In the dyeing 50°C there were no significant changes in the amount adsorbed, unlike the dyeing at 90°C, which was considerable change, indicating that CD has acted as a solubilizer and may promote better equalization. Furthermore, due to the increased solubility and the amount adsorbed, a lower dye concentration can be used to achieve the desired shade. In dyeing performed at 50 ° C with and without CD insertion, the model that best fit was the pseudo-second order as well as in the dyeing to 90 ° C with use of CD. Already at 90 ° C without dyeing the CD was the best fit pseudo-first order, indicating that with the increase in temperature and use of cyclodextrin is no change in kinetic model.

**Keywords:** Dyeing. Polyamide. Acid dye.  $\beta$ -Cyclodextrin.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Equação química da reação de polimerização de PA 6 e PA 6.6. ....	14
Figura 2: Etapas do processo de tingimento .....	17
Figura 3: Estrutura e dimensões da $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ ciclodextrina .....	23
Figura 4: Estrutura interna hidrófoba e estrutura externa hidrofílica da ciclodextrina	23
Figura 5: Estrutura química do corante Acid Black 172 .....	28
Figura 6: Estrutura tridimensional do corante Acid Black 172 .....	31
Figura 7: Cinética de adsorção à 50°C sem $\beta$ -CD .....	33
Figura 8: Cinética de adsorção à 50°C com $\beta$ -CD .....	34
Figura 9: Cinética de adsorção à 90°C sem $\beta$ -CD .....	36
Figura 10: Cinética de adsorção à 90°C com $\beta$ -CD .....	37
Figura 11: Gráfico da curva padrão .....	46



## LISTA DE TABELA

Tabela 1- Receita de tingimento para análise da fase cinética .....	30
Tabela 2: Dimensões da molécula de corante Acid Black 172.....	31
Tabela 3: Parâmetros dos modelos cinéticos de tingimentos à 50°C sem $\beta$ -CD.....	33
Tabela 4: Parâmetros dos modelos cinéticos de tingimentos à 50°C com $\beta$ -CD.....	35
Tabela 5: Parâmetros dos modelos cinéticos de tingimentos à 90°C sem $\beta$ -CD.....	37
Tabela 6: Parâmetros dos modelos cinéticos de tingimentos à 90°C com $\beta$ -CD.....	38

## LISTA DE ABREVIATURAS

PA	Poliamida
Abs	Absorbância
CD	Ciclodextrina
$\alpha$ -CD	Alfa-Ciclodextrina
$\beta$ -CD	Beta-Ciclodextrina
$\gamma$ -CD	Gama-Ciclodextrina
C.I.	Colour Index

## SUMÁRIO

<b>1.INTRODUÇÃO</b> .....	<b>11</b>
1.1 OBJETIVOS .....	12
1.1.1 Objetivo Geral .....	12
1.1.2 Objetivos específicos.....	12
<b>2.REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>13</b>
2.1 FIBRAS TÊXTEIS .....	13
2.2 POLIAMIDA .....	13
2.3 CORANTES .....	15
2.4 TINGIMENTO .....	16
2.5 CINÉTICA E TERMODINÂMICA DO TINGIMENTO.....	17
2.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	18
2.6.1 Modelo de pseudo-primeira ordem.....	19
2.6.2 Modelo de pseudo-segunda ordem.....	20
2.6.3 Modelo de difusão intrapartícula .....	20
2.7 TINGIMENTO DE POLIAMIDA COM CORANTE ÁCIDO .....	21
2.8 CICLODEXTRINA.....	22
2.8.1 Aplicação da $\beta$ -ciclodextrina no setor têxtil.....	24
<b>3.METODOLOGIA</b> .....	<b>28</b>
3.1 MATERIAIS .....	28
3.2 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CORANTES POR ESPECTROFOTOMETRIA .....	29
3.3 CARACTERIZAÇÃO DO CORANTE ÁCIDO .....	29
3.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO .....	29
<b>4.RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>31</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CORANTE ACID BLACK 172 E INTERAÇÃO ENTRE A MOLÉCULA DO CORANTE E B-CD.....	31
4.2 CINÉTICA DE ADSORÇÃO .....	32
4.2.1 Cinética de tingimento à 50°C .....	32
4.2.2 Cinética de tingimento à 90 °C.....	35
<b>5.SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>40</b>
<b>6.CONCLUSÕES</b> .....	<b>39</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>40</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A indústria têxtil exerce grande importância na economia brasileira, sendo responsável por grande parcela da geração de empregos e produção de artigos variados (SEBRAE, 2015). Levando em consideração o aumento dos índices de produtividade, os quais trazem consigo todas as implicações da industrialização, este setor vem buscando desenvolver processos mais eficientes e ecologicamente corretos.

Além disso, o segmento têxtil é considerado grande consumidor de água e, conseqüentemente, gerador de efluentes, devido principalmente aos processos de preparação e tingimento, que utilizam elevadas concentrações de produtos químicos, influenciando no impacto ambiental (TWARDOKUS, 2004). Diante disto, muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas de modo a mitigar esses impactos e, paralelamente, aprimorar a eficiência dos processos produtivos têxteis.

Dentre as diversas etapas dentro da cadeia têxtil, tem-se o tingimento, o qual é um processo químico que confere cor ao substrato têxtil por meio da aplicação de corantes têxteis. Esses corantes possuem estrutura molecular complexa e de difícil biodegradação, sendo classificados conforme sua estrutura molecular e selecionados de acordo com a aplicação (tipo de fibra) e suas interações, sendo subdivididos em corantes ácidos, diretos, reativos, dispersos, entre outros (MARTINS DE SÁ, 2008; GUARATINI e ZANONI, 1999). No caso das fibras têxteis, estas são divididas em dois grandes grupos: as naturais e as químicas. Dentre elas, destaca-se a fibra química de poliamida que, segundo Salem (2010), é a terceira fibra de maior consumo, tornando-se de grande importância no mercado.

Contudo, o sucesso do tingimento é primordial e, para proporcionar um processo com qualidade, são utilizados produtos auxiliares têxteis como dispersantes, igualizantes, *carriers*, umectantes e agentes emulsificantes. Em consequência deste uso, outros produtos/tratamentos são necessários para evitar a contaminação do ambiente.

Essa premissa aponta para a substituição destes produtos por outros que apresentem menor impacto ambiental. Dentre estes novos auxiliares, destacam-se

as ciclodextrinas (CD's), que são macrociclos de glicose obtidas por meio da degradação enzimática do amido, que, por sua origem natural e biodegradabilidade podem preencher esta lacuna (ARUNKUMAR *et al*, 2005). Assim, as CD's assumem papel de importância, pois podem se tornar retardantes naturais, substituindo os produtos sintéticos, podendo desta maneira, atribuir maior uniformidade ao substrato têxtil e, conseqüentemente, minimizar o impacto ambiental (BEZERRA, MORAES e FELIX, 2015).

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é analisar a influência da  $\beta$ -ciclodextrina na cinética de tingimento de poliamida com corante ácido.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- Determinar o tamanho da molécula do corante Acid Black 172 por meio do *software Avogadro*;
- ajustar modelos cinéticos para descrever a cinética de tingimento utilizando o *software Origin 8.5.1*;
- identificar a influência da  $\beta$ -CD na fase cinética dos tingimentos;
- apontar os benefícios da utilização a  $\beta$ -CD no tingimento de PA.

## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 FIBRAS TÊXTEIS

As fibras têxteis podem ser definidas como elementos filiformes caracterizados pela finura, flexibilidade e comprimento em relação à dimensão transversal, que possuem características e propriedades específicas que as destinam para determinados fins (ARAÚJO e CASTRO, 1984). Para aplicá-las em processos e equipamentos adequados é necessário conhecer suas características físicas, químicas e morfológicas de maneira a permitir a transformação da matéria-prima em artigo de uso. Além disso, para que as fibras possam ser coloridas, é fundamental que sejam definidos corantes com características que promova interação entre o corante e a fibra, escolhendo também métodos de tingimento adequados (LAVADO, 2012).

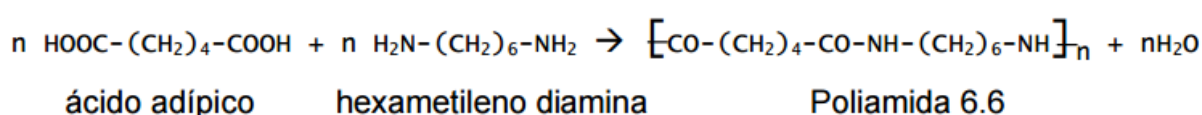
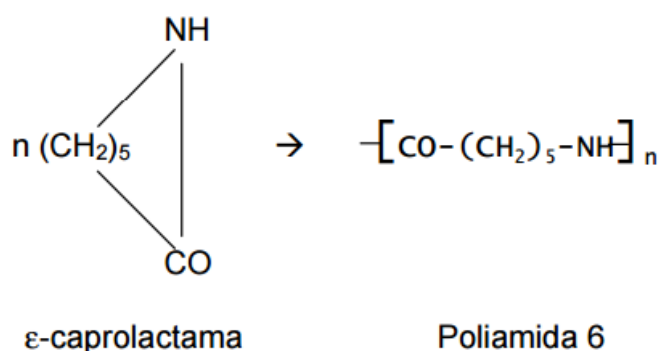
Existem dois grandes grupos de fibras têxteis, as fibras naturais e as químicas: as naturais são divididas em vegetais, animais e minerais, enquanto as químicas possuem o grupo de polímeros naturais e o de polímeros sintéticos (KADOLPH, 2009). As fibras químicas de polímeros sintéticos parte-se de substâncias orgânicas de baixo peso molecular, com as quais se fabricam os monômeros, que por polimerização ou policondensação reagem formando grandes moléculas de cadeias lineares (LAVADO, 2013).

### 2.2 POLIAMIDA

As fibras de poliamida são obtidas a partir de polímeros sintéticos, sendo a terceira fibra de maior consumo, tornando-se de grande importância no mercado. Segundo Pita (1996), a terminologia *nylon* fornecida pela marca registrada DuPont de Nemours Inc., foi aceita mundialmente para designar as poliamidas desenvolvidas em 1930. A poliamida 6 e 6.6 são as mais importantes no mercado, sendo que este sistema de numeração, caracteriza a nomenclatura referida ao

número de átomos de carbono da diamina e ao número de átomos de carbono do diácido, respectivamente (LAVADO, 2013).

De acordo com Salem (2010), a poliamida 6 é o produto da polimerização do  $\epsilon$ -caprolactama, possui grupos terminais amínicos e carboxílicos e ligações amídicas, resiste a álcalis, não é atacado por soluções diluídas de ácidos inorgânicos em condições normais, mas é danificado em temperaturas elevadas e tempos prolongados. Já a poliamida 6.6, de acordo com Pita (1996), é produzida pela reação por condensação do ácido adípico com hexametilenodiamina, a mesma resiste a soluções alcalinas, é insolúvel em solventes comuns como gasolina, acetona, dentre outras. A Figura 1 mostra as reações químicas de polimerização de PA 6 e PA 6.6.



**Figura 1: Equação química da reação de polimerização de PA 6 e PA 6.6.**  
**Fonte: ARAÚJO (2002)**

As poliamidas são materiais higroscópicos e o teor de umidade absorvido pelo material afeta significativamente as propriedades mecânicas, bem como as dimensões do produto, uma vez que ocorre um inchamento do material após a absorção, fato este importante para o tingimento (ARAÚJO, 2002). A Tabela 1 demonstra algumas propriedades físicas da poliamida 6 e 6.6.

**Tabela 1- Propriedades físicas da poliamida 6 e 6.6.**

<b>Propriedade</b>	<b>Unidade</b>	<b>PA 6</b>	<b>PA 6.6</b>
Densidade	g cm <sup>-3</sup>	1,13	1,14
Grau de cristalinidade (aprox.)	%	50	50
Temperatura de fusão	°C	215	264
Temperatura de transição vítrea	°C	58	65
Absorção de umidade (em 50% RH)	%	2,8	2,3

**Fonte: Adaptado de Araújo (2002).**

Atualmente, a PA 6, juntamente com a PA 6.6, são as poliamidas de maior consumo no mercado com emprego em peças de engenharia além das áreas de fibras e filmes. As poliamidas podem ser tingidas com um elevado número de corantes, tais como: dispersos, direto, mordente, ácido, reativos etc. (ARAUJO e CASTRO, 1984).

### 2.3 CORANTES

Corantes são compostos orgânicos capazes de colorir substratos têxteis e não têxteis, de maneira que a cor seja resistente à luz e tratamentos a úmidos, podendo ser produtos solúveis ou dispersáveis no meio de aplicação (água). No processo de tingimento, os corantes são adsorvidos e se difundem para o interior da fibra (KADOLPH, 2009). Para Guaratini e Zanoni (1999), os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química (azo, antraquinona etc.) ou pelo método em que ele é fixado à fibra têxtil. Segundo Martins de Sá (2008), os corantes mais utilizados são compostos orgânicos sintéticos que se fixam à fibra têxtil e conferem coloração à fibra, permanecendo retidos por retenção mecânica, ligações iônicas, covalentes, forças de Van der Waals ou interações de hidrogênio. Podem ser classificados em classes, como corantes reativos, diretos, dispersos, ácidos entre outros.



A molécula de corante utilizada para o tingimento têxtil é dividida em duas principais partes: o grupo cromóforo e o grupo auxocromo. O grupo cromóforo é a estrutura responsável pela fixação da fibra. Encontram-se diversos grupos cromóforos, no entanto, o pertencente à família dos azocorantes é o mais utilizado, que se caracteriza por apresentar agrupamento  $-N=N-$  ligados aos sistemas aromáticos. Cerca de 60 % dos corantes utilizados no mundo são os azocorantes (KUNS *et al*, 2002. Já os grupos auxocromos são aqueles que intensificam as cores e proporcionam qualidades tintoriais, o que denomina-se afinidade (SALEM, 2010).

## 2.4 TINGIMENTO

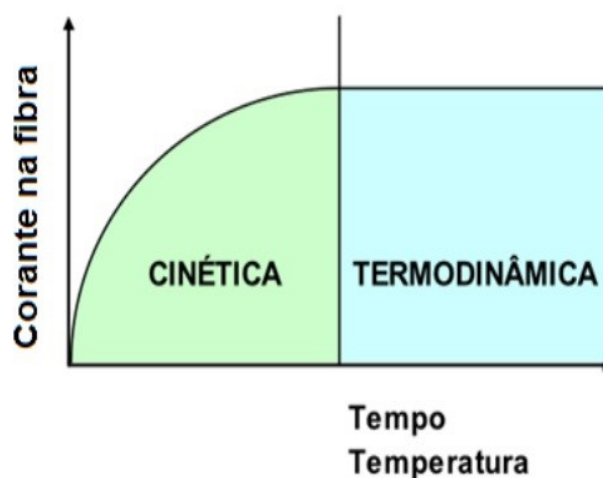
O tingimento é um processo no qual são aplicados corantes no substrato têxtil que promovem uma mudança físico-química de forma que a luz refletida provoque uma percepção de cor (SALEM 2010). Uma vez que os clientes estão cada vez mais exigentes, em busca de produtos com alta qualidade, torna-se necessário garantir algumas propriedades no substrato como alta afinidade, resistência e uniformidade da coloração (GUARATINI e ZANONI, 1999).

Cegarras, Valldeperas e Puentes (1981) apontaram que o tingimento pode ser dividido em três etapas principais: a adsorção, a difusão e a fixação. A adsorção e a difusão representam a etapa cinética do processo, responsável pela velocidade de deslocamento do corante e a igualização. Já a etapa de fixação do corante à fibra é feita por meio de reações químicas, basicamente compostas por quatro tipos de interações: Van der Waals, covalente, ligações iônicas e de hidrogênio (LAVADO, 2012), etapa esta definida também como termodinâmica.

Além disso, o processo final envolve a operação de lavagem em banhos correntes, para a retirada do excesso de corante original ou hidrolisado não fixado na fibra (PETERS, 1975).

## 2.5 CINÉTICA E TERMODINÂMICA DO TINGIMENTO

Segundo Valdeperas, Lis e Navarro (2006), o mecanismo de tingimento é complexo e baseia-se em duas grandes etapas, a fase cinética e a fase termodinâmica, como demonstrado na Figura 2. A fase cinética determina a velocidade de deslocamento do corante para a superfície da fibra, velocidade de adsorção, difusão e a influência do pH, temperatura, relação de banho e concentração do corante e eletrólitos. Já a fase termodinâmica estuda os fatores de afinidade que promove a fixação do corante na fibra. A fase cinética é constituída de três etapas, que consistem em transferência do corante do banho para fibra, seguida da adsorção do corante na superfície da fibra e, por fim, a difusão do corante para o interior da fibra (LAVADO, 2012).



**Figura 2: Etapas do processo de tingimento**  
 Fonte: SALEM (2010)

A velocidade de difusão depende do tamanho da estrutura molecular do corante, os grupos presentes, presença de compostos retardantes (auxiliares de igualização) e aceleradores, pH, temperatura, dentre outros (SALEM 2010, CEGARRAS, VALLDEPERAS e PUENTES, 1981). Com isso a mudança nesta fase pode afetar o tingimento como um todo, uma vez que é nessa fase que ocorre os maiores problemas, como a falta de igualização, caracterizado por manchas escuras na superfície do substrato (SALEM, 2010).

Após a fase cinética o tingimento entra em equilíbrio o que constitui a fase termodinâmica. A fase termodinâmica, de acordo com Cegarra, Valdeperas e Puente (1981), estuda a tendência de um sistema passar espontaneamente de um estado de alta energia para o outro de menor energia, sendo que no tingimento existe uma força que intervém para as moléculas dos corantes se fixarem na fibra, esse força denomina-se afinidade. Guaratini e Zanoni (1999) apontam as possíveis interações entre corante e fibra:

- forças de Van der Waals são baseadas pela aproximação máxima de orbitais  $\pi$  do corante e da molécula da fibra, de modo que as moléculas dos corantes são “ancoradas”, sem formar uma ligação propriamente dita;

- ligações iônicas são estabelecidas pelas interações entre o centro positivo dos grupos aminos e carboxilatos presentes na fibra e a carga iônica da molécula do corante ou vice-versa;

- interações de hidrogênio ocorrem por meio de ligações entre átomos de hidrogênio ligados covalentemente no corante e pares de elétrons livres de átomos doadores das fibras;

- interações covalentes são provenientes de ligação covalente entre a molécula do corante contendo grupo reativo e resíduos nucleofílicos da fibra.

As ligações podem apontar comportamentos relacionados com a solidez do produto e intensidade colorística (SALEM, 2010).

A permanência do corante na fibra pode ser afetada por alguns fatores como a vibração da estrutura molecular da fibra, o constante bombardeio do corante durante o tingimento que dificulta sua fixação e o aumento da temperatura. Contudo, após estabelecido o equilíbrio, o tingimento propriamente dito é finalizado (GUARATINI e ZANONI, 1999).

## 2.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os modelos cinéticos envolvem a relação da dependência da eficiência de adsorção com o tempo. A quantidade de corante adsorvida aumenta com o tempo e, em algum ponto, ela atinge um valor constante, para além do qual o corante não é mais adsorvido pela fibra. Neste momento, a quantidade adsorvida de corante

encontra-se no estado de equilíbrio, na qual o tempo requerido para atingir este estado é denominado tempo de equilíbrio (TAN *et al*, 2007). Por meio de estudos cinéticos de adsorção é possível determinar o tempo necessário para que o processo entre em equilíbrio, ajustar modelos aos dados obtidos que auxiliam avaliar o possível mecanismo de adsorção além de avaliar a influência de agentes auxiliares e temperatura na quantidade adsorvida.

As cinéticas de adsorção são usualmente descritas pelos modelos de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898), de pseudo-segunda ordem e de difusão intrapartícula para a maioria dos sistemas adsorvente-adsorbato (BERTOLINI e FUNGARO, 2011).

### 2.6.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

O modelo proposto por Lagergren de pseudo-primeira ordem foi desenvolvido para a adsorção em sistemas líquido-sólidos (LAGERGREN, 1898) está expresso na equação (1).

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

Em que  $k_1$  é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem,  $q_e$  e  $q$  são as quantidades de corante adsorvidas ( $\text{mg g}^{-1}$ ) no equilíbrio e no tempo  $t$  (min), respectivamente. Integrando a equação (1) e aplicando as condições de  $q_t = 0$  a  $t = 0$  e  $q_t = q_t$  a  $t = t$ , obtém-se a Equação (2):

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

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

### 2.6.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem fundamenta-se na ideia de que a velocidade do processo de adsorção pode ser por adsorção química envolvendo forças de valência por compartilhamento ou troca de elétrons entre adsorvente e adsorvato (HO e MCKAY, 1998). Este modelo é expresso pela equação (3).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Em que  $k_2$  é a constante de velocidade do modelo cinético de segunda ordem,  $q_e$  e  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) são as quantidades adsorvidas de corante no equilíbrio e em qualquer instante  $t$ , respectivamente. Integrando a equação (3) com a condição de  $q_t = 0$  a  $t = 0$  e  $q_t = q_t$  em  $t = t$ , tem-se a Equação (4):

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (4)$$

### 2.6.3 Modelo de difusão intrapartícula

O mecanismo do processo de adsorção pode não ser obtido pelos modelos cinéticos descritos acima e, portanto, o modelo da difusão intrapartícula pode ser empregado. De acordo com Weber e Morris (1963), se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo. Este modelo é expresso pela equação (5).

$$q_{ta} = k_{ia} t^{\frac{1}{2}} + C \quad (5)$$

Em que  $q_{ta}$  é a quantidade de corante adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $t$  é o tempo de agitação (min) e  $C$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é uma constante relacionada com a resistência à difusão.

O valor de  $k_{ia}$  ( $\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-0,5}$ ) pode ser obtido da inclinação e o valor de C da intersecção da curva do gráfico  $q_t$  versus  $t^{0,5}$ .

## 2.7 TINGIMENTO DE POLIAMIDA COM CORANTE ÁCIDO

Segundo Guaratini e Zanoni (1999), o termo corante ácido corresponde a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Esses grupos tornam o corante solúvel em água, tendo vital importância na aplicação de corantes em fibras proteicas (lã, seda) e em fibras de poliamida, pois de acordo com Pita (1996), as fibras proteicas e poliamídicas apresentam grupos aminos em suas extremidades.

Nesse processo, o corante se liga por meio de troca iônica, envolvendo o par de elétrons livres do grupo amino e carboxílico das fibras (SALEM, 2010). Essa classe de corantes caracteriza-se por conter substâncias com estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona, entre outros que promovem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação. No caso das fibras de poliamida, os corantes ácidos são os mais utilizados para o tingimento, obtendo-se ótimos níveis de solidez (ARAUJO e CASTRO, 1984).

Segundo Araújo e Castro (1984), o fato da fibra de poliamida possuir no extremo da sua macromolécula grupos amina, Figura 1, faz com que a mesma possa interagir com corantes aniônicos, como os corantes ácidos. Desta forma, esse mecanismo está relacionado com dois parâmetros fundamentais, os grupos sulfônicos do corante e os grupos amínicos terminais da fibra. Em pH menores que 4, pode-se conseguir uma sobressaturação dos corantes devido a hidrólise ácida ou a cationização das pontes de amino, no entanto em pH muito baixo a fibra é degradada, sendo que as condições ideais de pH ocorre em meio ácido orgânico, entre 4 e 6 (CEGARRA, VALLDEPERAS, PUENTE, 1981). A saturação da fibra depende da porcentagem de grupos amínicos terminais, que são em número limitado, e do número de grupo sulfônicos existente no corante, sendo que quanto maior o número de grupo sulfônico menor a saturação (ARAUJO e CASTRO, 1984).

De acordo com Salem, Marchi e Menezes (2005), nem todos os corantes ácidos existentes são adequados para o tingimento da poliamida devido ao seu

limite de saturação, sendo selecionados de preferência os monosulfônicos. Os corantes ácidos, para a aplicação em poliamida, são classificados em grupos que podemos denominar:

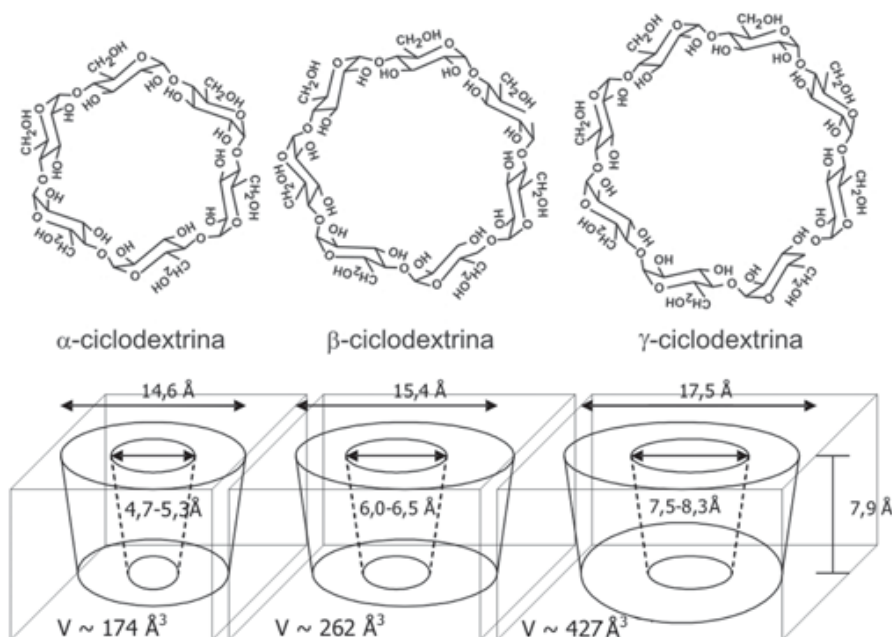
- Classe I e II: corantes de saturação média, maior migração e pior solidez, que exigem pH mais ácidos, sendo empregados para cores claras a médias.

- Classe III e IV: corantes de maior saturação, pior migração e melhor solidez a úmido, sendo empregados para cores escuras.

## 2.8 CICLODEXTRINA

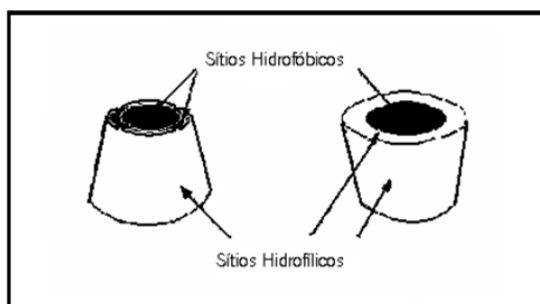
As CDs são produzidas a partir do amido, material natural renovável, por meio de uma conversão enzimática simples. A degradação do amido ocorre por enzimas chamadas ciclodextrina glicosiltransferases (CGTases), isoladas da bactéria *Bacillus macerans* (GATTUSO, NEPOGODIEV e STODDART, 1998). A capacidade de formar complexos de inclusão proporciona alteração de importantes propriedades das substâncias, além de não serem tóxicas podendo ser consumidas por humanos como produtos farmacêuticos (SZEJTLI, 1998).

As ciclodextrinas são definidas como macrociclos resultante da ligação de várias unidades de glicose, possuindo forma de cones truncados, sendo uma das suas características mais importantes a capacidade de incluírem moléculas no seu interior como se fossem “hóspedes” (MATIOLI, MORAES e ZANIN, 2000). Elas podem ser classificadas como  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , correspondentes respectivamente, a união em macrociclo gigante de 6, 7, 8 moléculas de glicose (ARUNKUMAR *et al*, 2005), conforme mostra a Figura 3.



**Figura 3: Estrutura e propriedades da  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  ciclodextrina**  
 Fonte: VENTURINI *et al* (2008)

Segundo Vieira (1999), por meio de estudos de difração de raios-X, determinou-se que as CDs possuem grupos hidroxilos em sua extremidade, tornando-as solúveis em água. Já no interior da cavidade, a mesma apresenta caráter hidrofóbico, devido ao alinhamento dos hidrogênios C(3)-H e C(5)H e pela ligação éter O(4). Em solução aquosa, estas cavidades proporcionam uma matriz hidrofóbica em um ambiente hidrofílico. Desta maneira, em solução aquosa as CDs possuem a capacidade de formar complexos de inclusão com uma ampla variedade de moléculas, exclusivamente limitadas por restrições estereoquímicas (MATIOLI, MORAES e ZANIN, 2000). A Figura 4 demonstra seu caráter hidrófobo e hidrofílico.



**Figura 4: Estrutura interna hidrófoba e estrutura externa hidrofílica da ciclodextrina**  
 Fonte: RIBEIRO *et al.* (2006)

Os complexos de inclusão podem ser formados tanto no estado sólido quanto no líquido, tornando-se este um fator de muito interesse para as indústrias



têxteis, que como no tingimento, necessitam da complexação em meio aquoso. Segundo Venturini *et al.* (2008), a formação do complexo de inclusão depende da compatibilidade do tamanho da cavidade de CD e da dimensão da molécula a ser complexada, a formação de complexos é possível com a incorporação completa ou parcial da molécula hospede. A substância a ser complexada, em meio aquoso, é rodeada pelo ambiente hidrofóbico da cavidade, formado por carbono e oxigênio na forma de éteres, alterando as características do substrato como estabilização das substâncias, modificação da reatividade química, melhoria da solubilidade, entre outras (DEL VALLE, 2003).

A utilização das CD's são apontadas por Szejtli (1998) em diversos ramos industriais, tais como fármacos, alimentos, cosméticos, produtos domésticos, têxtil, entre outros. Seus benefícios vão desde inovação tecnológica, maior rendimento e, principalmente, pelo fato de serem fontes renováveis que não agredem o ambiente. Este fator, atualmente, é um dos maiores desafios industriais, uma vez que, produzindo de maneira ecologicamente correta, os custos ambientais podem ser minimizados ou até mesmo eliminados. Assim sendo, a aplicação das CD's e seu uso no setor têxtil é visto como uma alternativa, por exemplo, para auxiliar no tingimento (BEZERRA, MORAES e FELIX, 2015).

### 2.8.1 Aplicação da $\beta$ -ciclodextrina no setor têxtil

A maior aplicabilidade de CD's no segmento têxtil está na área de beneficiamento, com excelente potencial no tingimento (SAVARINO *et al.*, 1999; VONČINA *et al.*, 2007; BHASKARA-AMRIT *et al.*, 2011). A capacidade de incorporar corantes em suas cavidades faz com que as CD's possam agir como agentes retardantes no processo de tingimento, proporcionando melhoria na uniformidade da cor (BEZERRA, MORAES e FELIX, 2015). Pode-se destacar ainda outras vantagens na utilização de CDs no tingimento como: economia de corante, mudança na exaustão do banho, substância biodegradável, entre outras (VONČINA, 2010). Andreaus *et al.* (2010) afirmam também que as CD's podem aumentar a solubilidade das substâncias apolares nos resíduos da indústria têxtil.

Segundo Bhaskara-Amrit *et al.* (2011), no processamento e inovação têxtil, a  $\beta$ -CD está desempenhando uma atribuição muito importante, uma vez que sua utilização propicia grandes oportunidades para o desenvolvimento de produtos eco têxteis. Além disso, devido a sua facilidade de produção e fixação em superfícies têxteis, preço e tamanho da cavidade, a  $\beta$ -CD é a mais interessante das ciclodextrinas para este setor.

Pelo fato de serem facilmente disponíveis no mercado e possuírem capacidade de complexar diversas moléculas de corantes, alterando as propriedades do substrato, as CD's tem continuamente despertado o interesse de pesquisadores no segmento têxtil. Para Zhang & Cai (2012), a utilização de  $\beta$ -CD em têxteis deve ser estudada levando-se em consideração as condições de tempo, temperatura e concentração de  $\beta$ -CD, fatores estes relacionados com a cinética e termodinâmica do tingimento.

Além disso, a  $\beta$ -CD pode agir como retardante no processo de tingimento, permitindo que o corante desloque-se de maneira ideal para fibra sem promover problemas de igualização. Vários estudos utilizando-a em processos têxteis obtiveram interessantes resultados. Segundo Andreaus *et al.* (2010), as  $\beta$ -CDs têm sido desenvolvidas para analisar o aumento da afinidade do corante entre a fibra, diminuição do coeficiente de difusão, proporcionando melhoria na uniformidade do tingimento.

Estudos de tingimento de algodão, utilizando corante direto, realizados por Cireli e Yurdakul (2006), comprovam que as moléculas do corante direto são atraídas para o centro da  $\beta$ -CD. Segundo os autores, devido a essa propriedade a  $\beta$ -CD pode ser usada como um agente nivelador, tendo afinidade com o corante. No entanto, este efeito não é observado quando a  $\beta$ -CD não forma complexo com a matéria corante, conseqüentemente, o uso de  $\beta$ -CD é limitado a alguns corantes, sendo que a mesma não forma complexos com corantes que apresentam cadeias longas e planas.

Shaikh *et al.* (2012) apresentam resultados de complexação do corante direto oxazina-1 utilizando  $\beta$  e  $\gamma$ -CD, em condições de pH neutro e temperatura ambiente. Eles observaram que a complexação do corante causa alterações significativas nas suas propriedades, fator este que é aumentado em concentrações mais elevadas de CD's.

Parlati *et al* (2007) afirmam em seus estudos que a presença de CD's no banho de tingimento com corantes dispersos aumenta a concentração total de corante e, ao mesmo tempo, a formação de complexos diminui a quantidade de moléculas de corantes livres no banho de tingimento. Por esta razão, a taxa de tingimento decresce favorecendo a igualização, resultando em um tingimento mais homogêneo e um aumento na intensidade da cor.

Resultados obtidos por Carpignano *et al* (2010) demonstram a não interferência a resistência à luz, em tingimento de poliéster com corante disperso e inserção de  $\beta$ -CD, afetando de forma positiva a uniformidade de cor, intensidade e exaustão de banho, podendo ser um forte substituto de surfactantes sintéticos, proporcionando economia de tempo e dinheiro.

Outro estudo desenvolvido por Hou *et al.* (2010), indicam que as melhoras no tingimento são mais significativas quando se tem concentrações mais elevadas do corante e  $\beta$ -CD, indicando que o mecanismo de retardação ao usar  $\beta$ -CD ocorre por meio da formação de complexo.

Voncina *et al.* (2007) realizaram o tingimento de poliácridonitrila com corante catiônico com inserção de  $\beta$ -CD e observaram que a ciclodextrina mudou a intensidade da cor do produto quando comparado com o tingimento tradicional. Os valores de exaustão do banho foram significativamente melhorados quando a  $\beta$ -CD foi utilizada como um reagente de retardamento em substituição ao reagente de retardamento catiônico, o qual é formado de um composto de amônio quaternário.

Outro estudo realizado por Santos (2015), o qual realizou tingimento de poliamida com corante disperso *Yellow 211* e inserção de  $\beta$ -CD, demonstrou que a utilização de  $\beta$ -CD foi favorável para formação do complexo no processo de tingimento de malha 100% PA, pois as dimensões do corante são compatíveis com o diâmetro da cavidade da ciclodextrina. Além disso, observou-se na fase cinética o retardamento do processo e, como consequência, a possível melhoria da uniformidade do tingimento e aumento da afinidade do corante com a fibra. Outro resultado obtido foi a não alteração do mecanismo de tingimento com inserção de  $\beta$ -C, fator este analisado pela fase termodinâmica do tingimento.

Além disso, o estudo realizado por Ming Lu e Yiping Liu (2011) mostra que a formação do complexo ( $\beta$ -CD/corante) pode ocorrer com vários corantes, o que irá depender do tamanho da molécula do corante.

Diante destes estudos é possível observar a importância da utilização de ciclodextrina em âmbito industrial, principalmente no segmento têxtil, no qual a preocupação ambiental e o esforço para melhoria do processo estão aliados para otimizar a qualidade de produção, sem prejudicar o mecanismo de processo. É neste contexto que a grande aplicabilidade do uso de CD está inserida no processo de tingimento, uma vez que as ciclodextrinas podem substituir os agentes retardantes sintéticos promovendo melhoria no processo e paralelamente proporcionar grande apelo ambiental.

### 3. METODOLOGIA

A seguir são apresentados os materiais utilizados para o desenvolvimento deste trabalho bem como os métodos empregados para a elaboração dos ensaios experimentais.

#### 3.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados na execução do trabalho foram: malha Jersey 100% poliamida 6 (gramatura de 288 g.m<sup>-2</sup>); β-ciclodextrina CAVAMAX W7 (Sigma Aldrich) e corante C.I. *Acid Black 172* (fórmula molecular é C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>NaO<sub>7</sub>S e massa molecular de 461,38 g mol<sup>-1</sup>). Os equipamentos utilizados foram: máquina de caneca modelo Kimak-AT1 e o espectrofotômetro modelo Cary 60 UV-vis. A Figura 5 mostra a estrutura química do corante Acid Black 172.

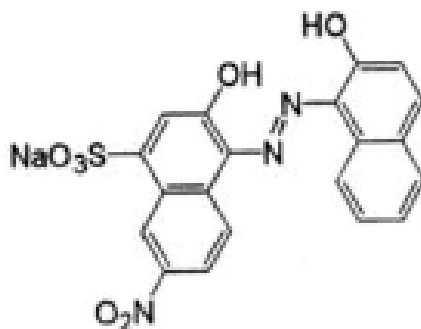


Figura 5: Estrutura química do corante Acid Black 172  
Fonte: World dye variety (2015)

### 3.2 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CORANTES POR ESPECTROFOTOMETRIA

A determinação da concentração de corantes foi realizada pelo espectrofotômetro modelo Cary 60 UV-vis. A primeira etapa compreende a determinação do comprimento de onda no qual o composto a ser quantificado absorve o máximo de radiação, processo este desenvolvido por meio de varredura ao longo da faixa do espectro visível. Após a determinação do comprimento de onda, obteve-se a curva padrão, utilizando soluções de concentrações variando de 1 a 200 mg.L<sup>-1</sup> (resultados em apêndice A). A curva padrão corresponde à relação gráfica entre os valores de absorvância (Abs) e os de concentração. Com base na análise gráfica é possível verificar a linearidade da relação e calcular um fator de conversão de valores de absorvância em concentração.

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DO CORANTE ÁCIDO

Com a utilização do *software* Avogadro é possível analisar a estrutura tridimensional do corante a fim de obter o tamanho transversal e longitudinal da molécula.

### 3.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O estudo cinético é de suma importância para compreendermos sobre a velocidade de deslocamento do corante para fibra. Assim, para avaliar a influência da  $\beta$ -CD na cinética de tingimento, foram realizados tingimentos em duas temperaturas (50 °C e 90 °C), sendo que em ambos os casos os experimentos foram feitos com e sem a inserção da  $\beta$ -CD.

Nos tingimentos sem inserção de B-CD, foram utilizadas dez amostras de PA com massa de 0,2 g cada, concentração de corante C.I. *Acid Black 172* de 250 mg L<sup>-1</sup> e volume de banho de 30 mL. O processo de tingimento foi realizado por esgotamento, na máquina KIMAK AT1-SW, utilizando como banho de tingimento solução aquosa contendo todos os produtos citados anteriormente, nas temperaturas de 50°C ou 90°C. No caso do tingimento com inserção de β-CD, foi adicionado ao banho a ciclodextrina, com razão molar com o corante de 1:1. A Tabela 1 expressa a receita de tingimento para análise da fase cinética.

**Tabela 1- Receita de tingimento para análise da fase cinética**

<b>Concentração de Corante</b>	250 mg L <sup>-1</sup>
<b>Massa das amostras</b>	0,2g
<b>Volume</b>	30 mL
<b>Temperatura</b>	50 e 90 °C
<b>Relação molar de β-CD com o corante</b>	1:1

Fonte: Autor

As amostras foram retiradas da máquina com intervalos de tempo pré-determinados. A concentração de corante em cada banho foi determinada por meio da leitura da absorbância em espectrofotômetro, no comprimento de onda de 720 nm. Assim, determinou-se o tempo necessário para se atingir o equilíbrio entre a solução de corante e a fibra em questão, de acordo com a Equação (6).

$$q_t = \frac{V(C_i - C_t)}{m} \quad (6)$$

Em que:

$q_t$  = Quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g<sup>-1</sup>);

$C_i$  = Concentração inicial de corante (mg.L<sup>-1</sup>);

$C_t$  = Concentração de corante em determinado tempo  $t$  (mg.L<sup>-1</sup>);

$V$  = Volume da solução de corante (L);

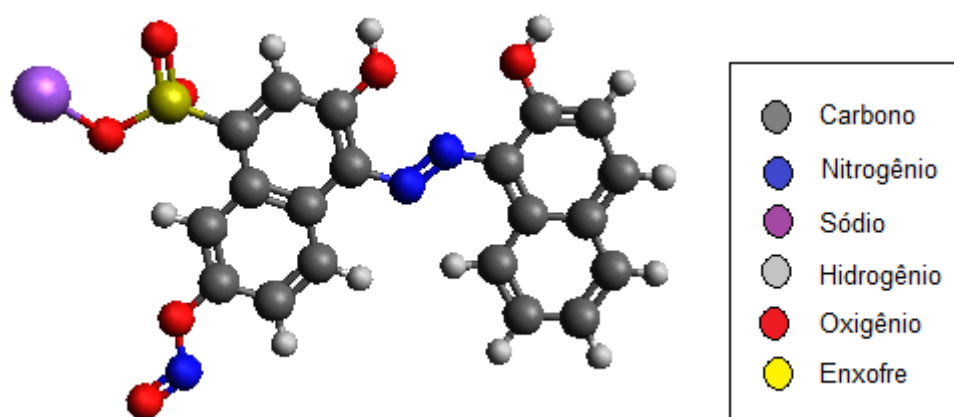
$m$  = Massa do adsorvente (g).

Os modelos utilizados para os ajustes cinéticos foram o modelo cinético de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, com auxílio do *Software Origin 8.5.1*.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CORANTE ACID BLACK 172 E INTERAÇÃO ENTRE A MOLÉCULA DO CORANTE E A B-CD

A Figura 6 ilustra a estrutura tridimensional do corante *Acid black 172* ( $C_{20}H_{12}N_3NaO_7S$ ), obtida com auxílio do *software Avogadro*.



**Figura 6: Estrutura tridimensional do corante Acid Black 172**  
Fonte: Autor.

A Tabela 2 mostra as dimensões máximas e mínimas longitudinais e transversais do corante, obtida também pelo *software Avogadro*.

**Tabela 2: Dimensões da molécula de corante Acid Black 172**

Dimensões Acid Black 172	Máxima (Å)	Mínima (Å)
Longitudinal	16,610	11,174
Transversal	8,180	2,366

Fonte: Autor.

Segundo Venturini *et al* (2008), a formação do complexo de inclusão pode ser realizada pela incorporação parcial ou completa da molécula hospede em distintas estequiometrias, a inclusão depende da compatibilidade entre a dimensão da molécula a ser complexada e o tamanho da CD. Estes autores ainda afirmam que a molécula da  $\beta$ -CD possui forma assemelhada a um cone, com diâmetros entre 6 –



6,5 Å. Como pode-se observar na Tabela 2, o diâmetro máximo da molécula é de 8,18 Å, ou seja, o mesmo não é compatível com a cavidade da ciclodextrina.

Entretanto, estudos feitos por Szejtli (1998) demonstram que os complexos podem se formar nas seguintes relações ( $\beta$ -CD:substrato) 1:2, 2:1, 2:2, 3:1, 3:2 etc. Assim, acredita-se que a complexação da molécula do corante seja realizada parcialmente, ou seja, a mesma pode ser complexada por mais de uma molécula de ciclodextrina.

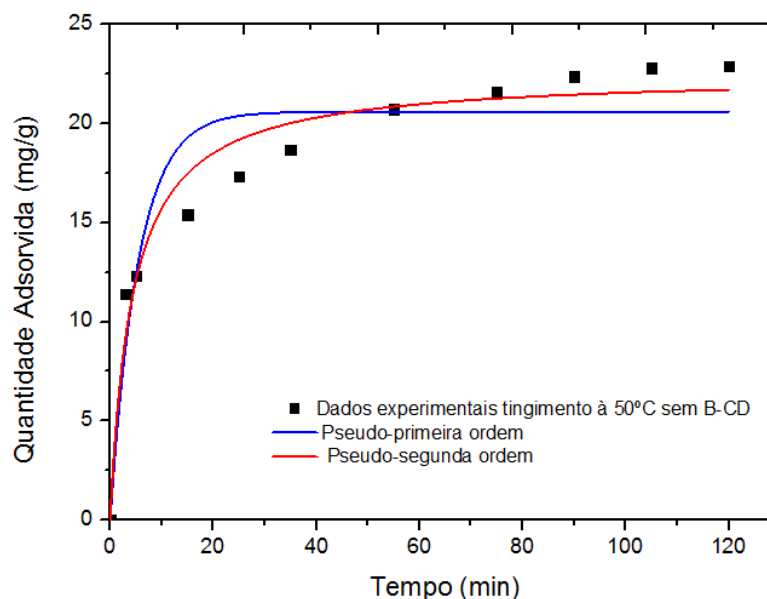
## 4.2 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

### 4.2.1 Cinética de tingimento à 50°C

A curva cinética do tingimento à 50°C sem a inserção de  $\beta$ -CD e os respectivos ajustes são mostrados na Figura 7.

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 desorvidas da fibra, fenômeno esse conhecido por migração (CEGARRA e VALLDEPERAS, 1981).

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).



**Figura 7: Cinética de adsorção à 50°C sem  $\beta$ -CD**  
**Fonte: Autor**

De acordo com a Figura 7, o equilíbrio ocorre em aproximadamente 100 minutos, ou seja, neste momento a quantidade adsorvida não varia em relação ao tempo. De acordo com os valores obtidos, a quantidade adsorvida no equilíbrio é de 22,68 mg/g.

Na Tabela 3 são apresentados os valores das constantes cinéticas, os respectivos erros associados e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ).

<b>Tabela 3: Parâmetros dos modelos cinéticos de tingimentos à 50°C sem <math>\beta</math>-CD</b>		
<b>Modelo Cinético</b>	<b>Pseudo-primeira ordem</b>	<b>Pseudo-segunda ordem</b>
$K_1$ (h <sup>-1</sup> )	0,1836 ± 0,04385	
$K_2$ (g.mg/h)		0,0103 ± 0,0023
$q_e$ (mg/g)	20,59 ± 0,8762	22,48 ± 0,7254
$R^2$	0,8851	0,9579

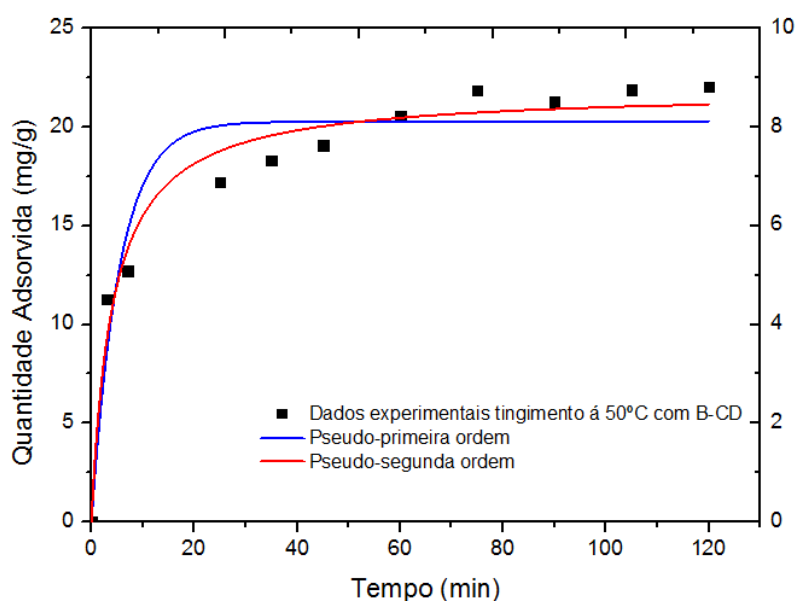
**Fonte: Autor**

Pode-se observar que o modelo de pseudo-segunda ordem é o que melhor se ajusta aos dados experimentais, pois o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) é maior do que comparado com o modelo de pseudo-primeira ordem. Os dados obtidos no modelo de difusão intrapartícula apresentaram valores insignificativos, distanciando de ser um modelo de melhor ajuste, portanto não foi inserido nos resultados. Segundo Ho & McKay (1999), quando o modelo de pseudo-segunda ordem

representa a cinética de adsorção, o mecanismo predominante no processo pode ser o de quimissorção.

O processo de adsorção pode ter diferentes forças entre adsorvato e adsorvente, o que diferencia os tipos de adsorção em adsorção física e adsorção química (CARVALHO, 2010). A adsorção química ou quimissorção envolve a troca de elétrons entre sítios específicos da superfície e moléculas do soluto, gerando uma ligação química. A adsorção química é caracterizada por ter energias de interação grandes entre o adsorvato e o adsorvente. Devido à grande energia de ligação a adsorção química é mais forte e mais estável do que a adsorção física. Com isso, geralmente apenas uma camada de adsorvato pode ser adsorvida. Este processo é irreversível, tendo um alto calor de adsorção, e devido à entalpia positiva este processo é endotérmico. Quando a interação entre corante e superfície sólida é envolvida por forças físicas como Van der Waals ou eletrostáticas, a adsorção é física ou fisissorção. Neste tipo de interação o calor de adsorção é baixo, devido às moléculas estarem fracamente ligadas à superfície, este processo é sempre exotérmico (FOUST, 1982).

A cinética de adsorção para o tingimento à 50°C com inserção da  $\beta$ -CD está representada na Figura 8.



**Figura 8: Cinética de adsorção à 50°C com  $\beta$ -CD**  
**Fonte: Autor.**

Neste caso o equilíbrio ocorreu em aproximadamente 75 minutos, ou seja, com inserção da  $\beta$ -CD o tempo de equilíbrio foi menor do que comparado com o tingimento sem ciclodextrina (100 minutos), ou seja, a mesma não agiu como retardante. Como citado anteriormente, uma das finalidades da ciclodextrina é aumentar a solubilidade do corante. Desta forma, acredita-se que a mesma esteja atuando como agente solubilizante do corante ao invés de agente retardador. Além disso, obteve-se uma quantidade adsorvida no equilíbrio de  $21,76 \text{ mgg}^{-1}$ , valor pouco menor do que o obtido no processo anterior, podendo indicar que a ciclodextrina não afetou significativamente no tingimento a  $50^\circ\text{C}$ .

A Tabela 4 apresenta os parâmetros da cinética de tingimento à  $50^\circ\text{C}$  com  $\beta$ -CD.

**Tabela 4: Parâmetros dos modelos cinéticos de tingimentos à  $50^\circ\text{C}$  com  $\beta$ -CD**

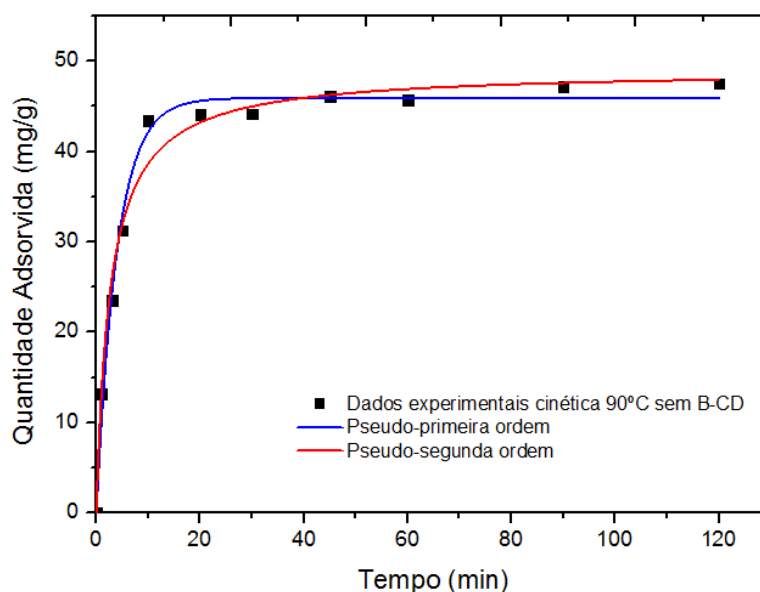
Modelo Cinético	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem
$K_1 \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$0,184 \pm 0,0389$	
$K_2 \text{ (g.mg/h)}$		$0,0112 \pm 0,0024$
$q_e \text{ (mg/g)}$	$20,27 \pm 0,695$	$21,86 \pm 0,5975$
$R^2$	$0,9163$	$0,9669$

Fonte: Autor

Assim como no caso anterior, o modelo de pseudo-segunda ordem é o mais adequado, uma vez que o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) apresenta maior valor em relação ao modelo de pseudo-primeira ordem.

#### 4.2.2 Cinética de tingimento a $90^\circ\text{C}$

O gráfico da cinética de tingimento à  $90^\circ\text{C}$  sem inserção da  $\beta$ -CD segue na Figura 9.



**Figura 9: Cinética de adsorção à 90°C sem  $\beta$ -CD**  
**Fonte: Autor.**

No tingimento à 90°C sem inserção da  $\beta$ -CD, o tempo de equilíbrio foi alcançado em aproximadamente 90 minutos, tempo menor do que o obtido na cinética à 50°C sem inserção da  $\beta$ -CD (100 minutos), evidenciando a influência da temperatura, sendo que neste caso, com o aumento da temperatura houve a diminuição do tempo de equilíbrio. A quantidade adsorvida no equilíbrio foi de 47,49  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , valor maior do que comparado com o tingimento à 50°C, ou seja, com a elevação da temperatura consequentemente houve o aumento da quantidade adsorvida no equilíbrio.

Com o aumento da temperatura houve o aumento na quantidade adsorvida assim, acredita-se que o mecanismo envolvido no tingimento seja o de quimissorção. Entretanto, seria necessário um estudo termodinâmico para confirmar isto.

A Tabela 5 mostra os parâmetros da cinética à 90°C sem  $\beta$ -CD.

Neste caso o melhor ajuste é o modelo cinético de pseudo-primeira ordem, pois como pode-se observar o coeficiente de correlação é maior do que comparado com o outro modelo. Segundo Crini e Badot (2008), quando a adsorção é precedida por difusão através de uma camada limite a cinética na maior parte dos casos segue a equação de velocidade de pseudo-primeira ordem.

Tabela 5: Parâmetros dos modelos cinéticos de tingimentos à 90°C sem  $\beta$ -CD

Modelo Cinético	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem
$K_1$ (h <sup>-1</sup> )	0,2502 $\pm$ 0,0169	
$K_2$ (g.mg/h)		0,0076 $\pm$ 9,6 X 10 <sup>-4</sup>
$q_e$ (mg/g)	45,94 $\pm$ 0,6485	49,03 $\pm$ 0,9578
$R^2$	0,9902	0,9865

Fonte: Autor

A Figura 10 mostra a cinética de adsorção do tingimento à 90°C com inserção de  $\beta$ -CD.

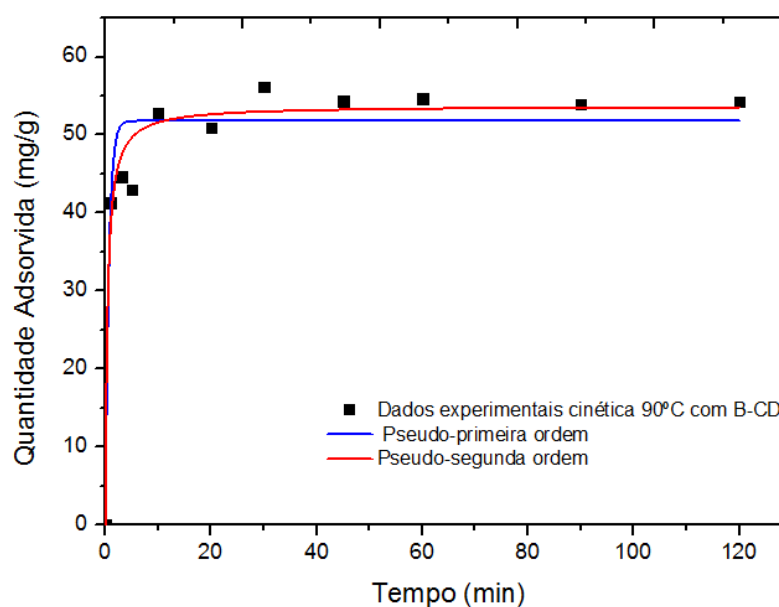


Figura 10: Cinética de adsorção à 90°C com  $\beta$ -CD.

Fonte: Autor

No tingimento à 90°C com  $\beta$ -CD, em aproximadamente 45 minutos ocorreu o equilíbrio, tempo menor em relação ao tingimento sem ciclodextrina à 90°C (90 minutos). Assim, isto demonstra o não retardamento do processo, como ocorreu no tingimento realizado a 50 °C. Neste caso a quantidade adsorvida no equilíbrio foi de 54,34 mgg<sup>-1</sup>, ou seja, valor maior do que o obtido no tingimento sem ciclodextrina à 90°C, indicando que apesar da ciclodextrina não agir como agente retardante, a

mesma aumenta a solubilidade do corante e ocorre uma maior adsorção do corante. Além disso, o aumento da solubilidade pode melhorar a igualização do tingimento, e também pode-se utilizar menos quantidade de corante para atingir a tonalidade desejada, devido a maior quantidade adsorvida.

Os dados dos parâmetros cinéticos do tingimento à 90°C com inserção de  $\beta$ -CD estão expressos na tabela 6.

**Tabela 6: Parâmetros dos modelos cinéticos de tingimentos à 90°C com  $\beta$ -CD**

<b>Modelo Cinético</b>	<b>Pseudo-primeira ordem</b>	<b>Pseudo-segunda ordem</b>
<b><math>K_1</math> (h<sup>-1</sup>)</b>	1,499 ± 0,3884	
<b><math>K_2</math> (g.mg/h)</b>		0,0454 ± 0,0127
<b><math>q_e</math> (mg/g)</b>	51,83 ± 1,463	53,74 ± 1,180
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9283	0,9659

**Fonte: Autor**

Analisando os dados da Tabela 6, nota-se que o modelo de pseudo-segunda ordem é o mais apropriado para o tingimento à 90°C com  $\beta$ -CD, devido ao maior valor do coeficiente de correlação.

## 5. CONCLUSÕES

Com o estudo da fase cinética pode-se obter dados importantes e essenciais para análise do processo de tingimento. Em escala industrial a determinação do tempo de equilíbrio torna-se um fator importante referente à economia de energia e tempo. Além disso, atualmente, atentar-se a prevenção do ambiente sem prejudicar o processo industrial envolvido são estudos de grande valia para a sociedade.

Devido às dimensões da molécula do corante e da  $\beta$ -CD não serem compatíveis, acredita-se que a complexação do corante ocorreu por mais de uma molécula de ciclodextrina. Por outro lado, notou-se que independente da temperatura, a CD não agiu como agente retardante, sendo que em ambos os casos, com o uso da ciclodextrina houve uma diminuição do tempo de equilíbrio. Também foi observado que não houve mudanças significativas na quantidade adsorvida no tingimento à 50°C com a utilização da ciclodextrina. No entanto, no tingimento à 90°C houve um crescente aumento na quantidade adsorvida, indicando que nesta temperatura, a CD age como solubilizante podendo assim melhorar a igualização. Além disso, outro benefício apontado pelo uso da ciclodextrina, por consequência do aumento da solubilidade e da quantidade adsorvida, é o menor uso de concentração de corante para atingir a tonalidade desejada.



## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalho futuros sugere-se realizar a análise da influência da  $\beta$ -CD na termodinâmica do tingimento da poliamida com corante ácido, a diferentes temperaturas, a fim de verificar se o mecanismo de fixação corante-fibra é alterado com a utilização da  $\beta$ -CD e/ou temperatura. Além disso, seria interessante analisar a influência da  $\beta$ -CD no tingimento com outras fibras e/ou corantes.

## REFERÊNCIAS

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

ARAUJO, M.; CASTRO, E. M. **Manuel de Engenharia têxtil**. Lisboa: Ed. Fundação Calouste Gulbenkian, 1984.

ARAÚJO, R. G. **Análise das propriedades micro e macroscópicas de blendas**. Universidade federal de santa catarina, 2002.

ARUNKUMAR, E; FORBES C C.; SMITH B. D. Improving the properties of organic dyes by molecular encapsulation. **European Journal of Organic Chemistry**, v.19, p.4051-4059, 2005.

BERTOLINI, T.C.R.; FUNGARO, D.A. **Estudos de Equilíbrio e Modelagem Cinética da Adsorção do Corante Cristal Violeta sobre Zeólitas de Cinzas Leve e Pesada de Carvão**. International Workshop Advances In Cleaner Production. 3ed, São Paulo, 2011.

BEZERRA, F. M.; MORAES, F. F.; FELIX, W. L. **Ciclodextrina: uma alternative como auxiliar no tingimento têxtil**. Novas edições acadêmicas, 2015.

BHASKARA-AMRIT, U.R.; PRAMOD, B.A.; WARMOESKERKEN, M.C.G. Applications of  $\beta$  –cyclodextrins in textiles. **AUTEX Research Journal**, v. 11: p. 94-101, 2011.

CARPIGNANO, R.; PARLATI, S.; PICCININI, P.; SAVARINO, P.; RITA DE GIORGI, M. e FOCHI, R. **Use of  $\beta$ -cyclodextrin in the dyeing of polyester with low environmental impact**. Coloration Technology, 126: 201-208, 2010.

CARVALHO, Terezinha E M. **Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão**. 2010. 25f. (mestrado em ciências na área de tecnologia nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2010.

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

CIRELI A. & YURDAKUL, B. **Application of Cyclodextrin to the Textile Dyeing and Washing Processes**. Journal of Applied Polymer Science, 100: 208-218, 2006.

CRINI, G.; BADOT, P.M. Application of chitosan , a natural aminopolysaccharide for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies : A review of recent literature. **Progress in polymer science**, v. 33, p. 399-447, 2008.

DEL VALLE, E. M. M. Cyclodextrins and their uses: a review. **Process Biochemistry**, v. 39, p. 1033 -1046, 2003.

FOUST, A. S.; CLUMP, C.W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L.B. **Princípios das operações unitárias**. 2 edição. Rio de Janeiro, 1982.

GATTUSO, G.; NEPOGODIEV, A.; STODDART, J. F. Synthetic Cyclic Oligosaccharides. **Chem. Rev.**, v. 98, p. 1919-1958, 1998.

GUARATINI, C. I.; ZANONI, V. B. **Corantes têxteis**. Química Nova, Araraquara, 31 Março,42: 71-78, 1999.

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.

HO Y.S., MCKAY G., “Pseudo-second order model for sorption processes”, **Process Biochem**. V.34, p.451–465, 1999.

HOU, A.; CHEN, B.; DAI, J.; ZHANG, K. **Using supercritical carbon dioxide as solvent to replace water in polyethylene terephthalate (PET) fabric dyeing procedures**. Journal of Cleaner Production, 18: 1009 – 1014, 2010.

KALDOPH, S. **Textiles**. Estados Unidos: Pearson, 2009.

KUNS, A; ZAMORA, P.P.; MORAES, S.G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes. **Química Nova**, vol. 25, 78-82, 2002.

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

LAVADO, F. E. L. **La industria textil y su control de calidad: fibras textiles**. Barcelona, v.2, 2013.

LAVADO, F. E. L. **La industria textil y su control de calidad: tintorería.** Barcelona, v.5, 2012.

MARTINS DE SÁ, M. M. A. **Aplicação de  $\beta$ -Ciclodextrinas no Tingimento de Materiais Têxteis.** Dissertação de Mestrado, Curso de Pós – Graduação Química Têxtil, Universidade do Minho, 2008.

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

MING, L.; YIPING, L.; **Dyeing Kinetics of Vinylon Modified with  $\beta$ -cyclodextrin.** College of Textiles and Garments, Southwest University, 88: 86-88, 2011.

PARLATI, S.; GOBETTO, R.; BAROLO, C.; ARRAIS, A.; BUSCAINO, R.; MEDANA, C.; SAVARINO, P. **Preparation and application of  $\beta$ -cyclodextrin-disperse/reactive dye complex.** Journal Incl Phenom Macrocycl Chem, 57: 463-470, 2007.

PETERS, R. H. **Textile Chemistry: The Physical Chemistry of Dyeing,** v.. 3. Amsterdam : Elsevier, 1975.

PITA, P. **Fibras Têxteis.** 2.ed. Rio de Janeiro: SENAI/CETIQT, 1996.

RIBEIRO, A. O.; NERI, C.R.; OKANO, L.T.; SERRA, O.A. **Estudo da Interação entre  $\alpha$ -Ciclodextrina e Derivado de Tetrahidroxifenilporfirina em Solução Aquosa,** USP, 2006.

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, E. A. **Estudo da influencia da  $\beta$ -Ciclodextrina no tingimento de poliamida com corante C.I Disperse Yellow 211.** Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, 2015.

SAVARINO, P.; VISCARDI, G.; QUAGLIOTTO, P.; MONTONERi, E.; BARNI, E. Reactivity and effects of cyclodextrins in textile dyeing. **Dyes Pigm.** 42: .143-152,1999.

SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS (SEBRAE). **Têxtil e Confecção.** Disponível em: <http://portal.rn.sebrae.com.br/pagina.php?id=82>>. Acesso em: 15 mai. 2015.

SHAIKH, M.; MOHANTY, J.; SUNDARARAJAN, M.; BHASIKUTTAN, A.C.; PAL, H. **Supramolecular Host-Guest Interactions of Oxazine-1 Dye with  $\beta$ - and  $\gamma$ -Cyclodextrins: A Photophysical and Quantum Chemical Study.** J Phys Chem B, 116: 12450 – 12459, 2012.

SZEJTLI, J. Introduction and General Overview of Cyclodextrin Chemistry. **Chem. Rev.**, 98, 1743-1753, 1998.

TAN, I. A. W.; HAMEED, B. H. e AHMAD, A.L. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 127, n. 1-3, p. 111-119, 2007.

TWARDOKUS, R. G. **Reuso de água no processo de tingimento da indústria têxtil.** Dissertação de Mestrado, curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.

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

VENTURINI, C.G; NICOLINI, J.; MACHADO, C.; MACHADO V.G. Propriedades e aplicações recentes das ciclodextrinas. **Quim. Nova**, v. 31: p. 360-368, 2008.

VIEIRA, L.F., A Técnica da Reflectância Difusa Aplicada ao Estudo da Fluorescência de 2,3-Naftalimidias n-Substituídas com Grupos Alquila Incluídas em  $\beta$ -Ciclodextrina e Adsorvidas em Celulose Microcristalina. **Química Nova**, v.22, n.4, 1999.

VONČINA, B. **Application of Cyclodextrins in Textile Dyeing.** University of Maribor, Faculty of Mechanical Engineering, Department for Textile Materials and Design, 2010, p. 373 – 392.

VONČINA, B.; VIVOD, V.; JAUŠOVEC, D.  $\beta$ -Cyclodextrin as retarding reagent in polyacrylonitrile dyeing. **Dyes Pigm**, 74: 642 – 642, 2007.

WEBER, W. J., MORRIS, J. C., **Kinetics of adsorption on carbon from solution.** Journal of Sanitary Engineering, Division ASCE. 89, 31 – 60, 1963.

ZHANG, R. P.; CAI, C. Q. Application of  $\beta$ -Cyclodextrin-Menthol Inclusion Compound on the Perfume and Anti-Bacterial Finishing of Cotton Fabric by Grafting. **Advanced Materials Research**, 441: 229 – 233, 2012.

WORLD dye variety. **World dye variety**, 2015. Disponível em: <<http://www.worlddyevariety.com/disperse-dyes/disperse-yellow-211.html>>. Acesso em: 15 setembro 2015.

## APÊNDICE A

Por meio da varredura da solução do corante Acid Black 172, obteve-se o comprimento de onda correspondente  $\lambda=720$  nm. A figura 11 mostra a curva padrão obtida, a partir deste comprimento de onda.

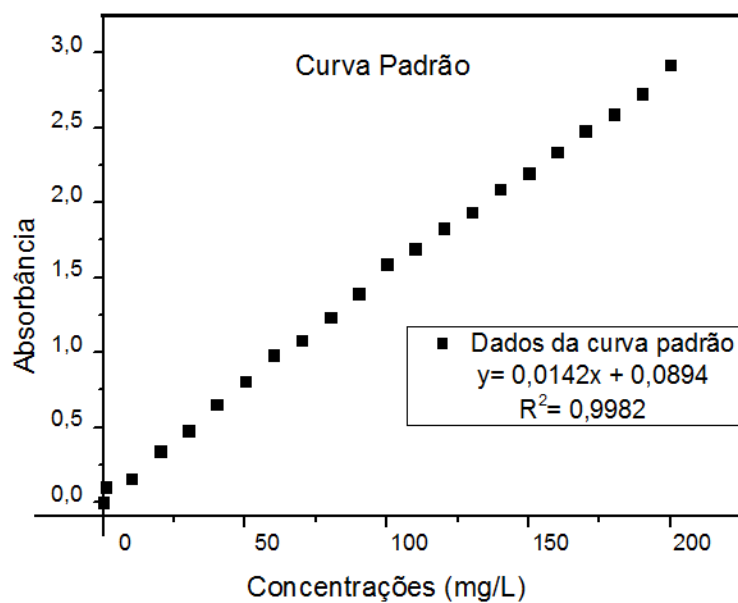


Figura 11: Gráfico da curva padrão.  
Fonte: Autor.