



M 2023

U. PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

TINGIMENTO E FUNCIONALIZAÇÃO TÊXTIL UTILIZANDO EXTRATOS DE ALGAS

JOÃO PAULO RIBEIRO MONTEIRO MORAIS
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado em Engenharia Química

Tingimento e funcionalização têxtil utilizando extratos de algas

Dissertação de Mestrado

de

João Paulo Ribeiro Monteiro Morais

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

CITEVE



Orientador na FEUP: **Professor Manuel Fernando Pereira**

Coorientador na FEUP: **Doutor José Carlos Pires**

Coordenador no CITEVE: **Doutora Ana Luísa Gonçalves**



agosto de 2023

Agradecimentos

A realização deste projeto marca o fim de uma das fases mais importantes da minha vida. Assim, gostaria de agradecer a todas as pessoas que me ajudaram na realização desta dissertação:

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao meu orientador da FEUP, Professor Manuel Fernando Pereira, e coorientador, Doutor José Carlos Pires, pela orientação, disponibilidade e conselhos que me transmitiram ao longo da realização deste projeto.

À minha orientadora no CITEVE, Doutora Ana Gonçalves, pela sua orientação, disponibilidade, sugestões propostas e simpatia que ajudaram na realização desta dissertação.

À Francisca, por toda a ajuda no laboratório e por todo o apoio prestado.

A toda a equipa do CITEVE, principalmente ao Departamento de Tecnologia e Engenharia, pelo acolhimento na empresa.

Um agradecimento especial aos meus colegas de laboratório: Beatriz, Catarina, Rita e Sara pela amizade e pelo apoio.

À minha mãe, aos meus avós e à minha irmã pelo apoio e por estarem sempre do meu lado.

Por fim, a todos os meus amigos por todo o apoio que sempre me deram.

Esta dissertação foi desenvolvida no âmbito do Pacto de Inovação “Pacto da Bioeconomia Azul”, projeto apoiado pelo PRR - Plano de Recuperação e Resiliência e pelos Fundos Europeus NextGeneration EU (<https://recuperarportugal.gov.pt/>).



Resumo

O tingimento é um processo de enobrecimento têxtil que consome uma grande quantidade de água e utiliza uma grande diversidade de produtos químicos como corantes e pigmentos, resultando em águas residuais com elevada carga poluente. Os corantes utilizados têm origem em derivados do petróleo e são de difícil remoção, conduzindo à poluição dos recursos hídricos. Torna-se assim necessário explorar alternativas que permitam conferir cor aos substratos têxteis e que sejam mais sustentáveis, como é o caso dos corantes ou pigmentos naturais. Neste trabalho foi investigado o potencial dos pigmentos provenientes de algas no tingimento têxtil pelo processo de esgotamento.

Os ensaios foram realizados usando uma malha *jersey* (100 % algodão), com e sem pré-tratamento por cationização. O primeiro pigmento testado foi a ficocianina, tendo-se realizado vários ensaios de otimização do processo de tingimento: nestes ensaios fez-se variar a concentração de pigmento (entre 1 e 4 % m/m), o tempo de tingimento (60, 90 e 120 min), a temperatura de tingimento (35, 40 e 50 °C), e o gradiente de aquecimento (1 e 2 °C/min). Foram ainda testados os mordentes alúmen de potássio e o ácido tânico (co-, pré- e pós-mordentagem, em concentrações diferentes), de forma a tentar melhorar a solidez à lavagem e à luz das amostras. Para as condições mais promissoras foram utilizados outros pigmentos como a clorofilina, fucoxantina, astaxantina e, também, biomassa de *Arthrospira platensis*. Ao mesmo tempo, testou-se o *scale-up* do processo para a ficocianina.

As amostras preparadas com ficocianina apresentaram cor azul a pH ácido e neutro. Das várias condições testadas, o tingimento foi mais uniforme para o gradiente de aquecimento de 1 °C/min. Para concentrações de ficocianina de 2 % (m/m), é necessário realizar o tingimento a 50 °C, durante 120 min. Já para 4 % (m/m), foi possível otimizar o processo, obtendo-se bons rendimentos colorísticos a 40 °C, durante 60 min. Quanto à mordentagem, não se conseguiu melhorar a solidez das amostras independentemente do tipo e concentração de mordente e do tipo de mordentagem (co-, pré- e pós-mordentagem) utilizados. As amostras tingidas com clorofilina apresentaram um tingimento verde uniforme apenas para pH básico, enquanto as tingidas com fucoxantina, astaxantina e com a biomassa apresentaram bons rendimentos colorísticos para todas as gamas de pH testadas (ácido, básico e neutro), obtendo-se tons de verde, amarelo e laranja. Por fim, não se obteve resultados satisfatórios com a realização do *scale-up*, já que o tingimento não foi uniforme nas condições testadas.

Com este estudo, foi possível concluir que é possível utilizar pigmentos extraídos de algas no tingimento têxtil, obtendo-se uma paleta de cores variada e rendimentos colorísticos semelhantes aos valores encontrados na literatura para outros pigmentos naturais. Contudo, será necessária a otimização do processo para melhorar os problemas de solidez identificados e escalar o processo industrialmente.

Palavras-Chave (Tema): algodão, tingimento por esgotamento, indústria têxtil, pigmentos de algas, mordentagem

Abstract

Dyeing is an important step in the textile industry that consumes a large amount of water and involves the use of a wide range of chemical products such as dyes and pigments, resulting in wastewater with high pollutant load. The dyes used are derived from petroleum and are difficult to remove, leading to water resources pollution. Therefore, it is necessary to explore alternatives that allow for coloration of textile substrates in a more sustainable manner, such as natural dyes or pigments. In this study, the potential of pigments derived from algae in textile dyeing through exhaustion process was investigated.

The experiments were conducted using a jersey knitted fabric (100 % cotton), with and without cationization pretreatment. The first pigment tested was phycocyanin, and several optimization experiments were carried out for the dyeing process: the concentration of the pigment (ranging from 1 to 4 % w/w), dyeing time (60, 90, and 120 min), dyeing temperature (35, 40, and 50 °C), and heating rate (1 and 2 °C/min) were varied in these experiments. Potassium alum and tannic acid mordants were also tested (at different concentrations, in co-, pre-, and post-mordanting) to improve the wash and light fastness of the samples. For the most promising conditions, other pigments such as chlorophyllin, fucoxanthin, astaxanthin, and *Arthrospira platensis* biomass were used. At the same time, the scale-up of the process for phycocyanin was tested.

The samples prepared with phycocyanin showed blue color at acidic and neutral pH. Among the various tested conditions, dyeing was more uniform for a heating rate of 1 °C/min. For phycocyanin concentrations of 2 % w/w, dyeing at 50 °C for 120 min was necessary. For 4 % w/w, the process could be optimized, achieving good color yields at 40 °C for 60 min. As for the mordanting, it was not possible to improve the fastness of the samples regardless of the type and concentration of mordant or the type of mordanting (co-, pre-, and post-mordanting) used. Samples dyed with chlorophyllin showed uniform green dyeing only at basic pH, while those dyed with fucoxanthin, astaxanthin, and biomass achieved good color yields for all tested pH ranges (acidic, basic, and neutral), resulting in shades of green, yellow, and orange. Finally, satisfactory results were not obtained for the scale-up, as the dyeing was not uniform under the tested conditions.

This study concludes that it is possible to use pigments extracted from algae in textile dyeing, achieving a varied color palette and color yields similar to those typically found in the literature for other natural pigments. However, process optimization will be required to improve the identified fastness issues and scale up the process industrially.

Keywords (theme): cotton, dyeing by exhaustion, textile industry, algae pigments, mordanting

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Assinar e datar

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	2
1.3	Contributos do autor para o Trabalho.....	3
1.4	Organização da Dissertação	3
2	Contexto e Estado da Arte	5
2.1	O processo de tingimento.....	5
2.1.1	Tingimento por esgotamento.....	5
2.1.2	Tingimento por impregnação	6
2.1.3	Sistema de cor CIELab e força da cor.....	7
2.2	Corantes utilizados na indústria têxtil.....	8
2.2.1	Corantes sintéticos	8
2.2.2	Corantes naturais	8
2.3	Otimização dos processos de tingimento	9
2.3.1	Mordentagem.....	9
2.3.2	Modificação da superfície das fibras por cationização	11
2.4	Algas como fonte natural de cor para aplicação têxtil	12
2.4.1	Ficocianina.....	13
2.4.2	Clorofilina	14
2.4.3	Fucoxantina	15
2.4.4	Astaxantina.....	15
3	Materiais e Métodos.....	16
3.1	Substratos têxteis.....	16
3.2	Pigmentos e biomassa	16
3.3	Ensaio de tingimento	17
3.4	Ensaio de tingimento com mordentagem.....	18
3.5	Avaliação da eficiência dos tingimentos.....	18
3.5.1	Determinação da taxa de esgotamento	18
3.5.2	Avaliação qualitativa e quantitativa da cor	19
3.6	Avaliação da solidez à luz.....	19

3.7	Avaliação da solidez à lavagem	19
4	Resultados e Discussão	21
4.1	Tingimento com ficocianina	21
4.1.1	Ensaios preliminares.....	21
4.1.2	Otimização do processo	24
4.2	Tingimento com clorofilina, fucoxantina e astaxantina	38
4.2.1	Clorofilina	38
4.2.2	Fucoxantina	39
4.2.3	Astaxantina.....	41
4.3	Tingimento com biomassa	42
4.4	<i>Scale-up</i>	43
5	Conclusões.....	45
6	Avaliação do trabalho realizado	47
6.1	Objetivos Realizados.....	47
6.2	Outros Trabalhos Realizados.....	47
6.3	Apreciação Final	47
7	Referências.....	48
	Apêndice A - Retas de calibração dos pigmentos.....	51
	Apêndice B - Comportamento dos pigmentos em solução aquosa em função da temperatura e do pH	55
	Apêndice C - Avaliação da solidez das amostras têxteis tingidas.....	60

Lista de Figuras

Figura 1 – Sistema de cor CIELab [26].	7
Figura 2 - Estrutura química da celulose [43].	11
Figura 3 - Estrutura molecular da ficocianina [59].	14
Figura 4 - Estrutura molecular da clorofilina [67].	14
Figura 5 - Estrutura molecular da fucoxantina [72].	15
Figura 6 - Estrutura molecular da astaxantina [74].	15
Figura 7 - Condições do processo de mordentagem: A - Co-mordentagem, B – Pré-mordentagem, C – Pós-mordentagem.	18
Figura 8 - Amostras resultantes dos ensaios de tingimento de algodão cationizado com concentração de ficocianina de 2 % (m/m), diferentes gamas de pH (ácido e neutro), gradiente de aquecimento de 1 °C/min e tempo de tingimento de 90 min, mantendo a temperatura utilizada anteriormente (50 °C): A – pH ácido; B – pH neutro.	27
Figura 9 - Amostras resultantes dos ensaios de tingimento de algodão cationizado com concentração de ficocianina de 2 % (m/m), gradiente de aquecimento 1 °C/min e tempo de tingimento de 120 min para pH ácido (A, B e C) e pH neutro (D, E e F), em que: A e D - tingidas a 50 °C; B e E - tingidas a 40 °C; C e F – tingidas a 35 °C.	28
Figura 10 - Amostras resultantes dos ensaios de tingimento de algodão cationizado com concentração de ficocianina de 4 % (m/m), gradiente de aquecimento 1 °C/min e tempo de tingimento de 60 min para pH ácido (A, B e C) e pH neutro (D, E e F), em que: A e D - tingidas a 50 °C; B e E - tingidas a 40 °C; C e F – tingidas a 35 °C.	28
Figura 11 - Amostras resultantes dos ensaios de tingimento de algodão cationizado com concentração de ficocianina de 2 % (m/m), gradiente de aquecimento 1 °C/min, tempo de tingimento de 120 min e temperatura de 50 °C para pH ácido (A, B, C e D) e básico (E, F, G e H): A e E - antes da lavagem; B e F - após lavagem com água corrente; C e G - após lavagem com detergente não fosfatado; D e H – após 3 semanas de exposição à luz solar. .	29
Figura 12 - Amostras resultantes dos ensaios de tingimento de algodão cationizado com concentração de ficocianina de 4 % (m/m), gradiente de aquecimento 1 °C/min, tempo de tingimento de 60 min e temperatura de 40 °C para pH ácido (A, B, C e D) e básico (E, F, G e H): A e E - antes da lavagem; B e F - após lavagem com água corrente; C e G - após lavagem com detergente não fosfatado; D e H – após 3 semanas de exposição à luz solar. .	29
Figura 13 – Amostras resultantes do tingimento com ficocianina (4 % m/m) usando co-mordentagem com alúmen de potássio em diferentes concentrações: A – 0,1 g/L; B – 0,2 g/L; C – 0,3 g/L; D – Exemplo de amostra com 0,6 e 1,2 g/L.	31
Figura 14 – Amostras resultantes do processo de tingimento com ficocianina e co-mordentagem com alúmen de potássio numa concentração de 0,3 g/L, em que: A - antes da lavagem; B - após 1 lavagem com detergente neutro; C – após 2 lavagens com detergente neutro; D – após 3 semanas de exposição à luz solar.	32
Figura 15 - Amostras resultantes do processo de tingimento com ficocianina e pré-mordentagem com alúmen de potássio numa concentração de 0,3 g/L para pH ácido (A, B, C e D) e pH neutro (E, F, G e H), em que: A e E - antes da lavagem; B e F - após 1 lavagem com detergente neutro; C e G – após 2 lavagens com detergente neutro; D e H – após 3 semanas de exposição à luz solar.	32

- Figura 16 - Amostras resultantes do processo de tingimento com ficocianina e pós-mordentagem com alúmen de potássio numa concentração de 0,3 g/L para pH ácido, durante 15 min (A, B, C e D) e 30 min (E, F, G e H), em que: A e E - antes da lavagem; B e F - após 1 lavagem com detergente neutro; C e G - após 2 lavagens com detergente neutro; D e H - após 3 semanas de exposição à luz solar. 33
- Figura 17 - Amostras resultantes do processo de tingimento com ficocianina e pós-mordentagem com alúmen de potássio numa concentração de 0,3 g/L para pH neutro, durante 15 min (A, B, C e D) e 30 min (E, F, G e H), em que: A e E - antes da lavagem; B e F - após 1 lavagem com detergente neutro; C e G - após 2 lavagens com detergente neutro; D e H - após 3 semanas de exposição à luz solar. 34
- Figura 18 - Amostras resultantes do tingimento com ficocianina (4 % m/m) usando co-mordentagem com ácido tânico em diferentes concentrações: A - 0,3 g/L; B - 0,5 g/L; C - 0,7 g/L; D - 1 g/L. 35
- Figura 19 - Amostras resultantes do processo de tingimento com ficocianina e co-mordentagem com ácido tânico numa concentração de 0,3 g/L, em que: A - antes da lavagem; B - após 1 lavagem com detergente neutro; C - após 2 lavagens com detergente neutro; D - após 3 semanas de exposição à luz solar. 35
- Figura 20 - Amostras resultantes do processo de tingimento com ficocianina e pré-mordentagem com ácido tânico numa concentração de 0,3 g/L, em que: A - antes da lavagem; B - após 1 lavagem com detergente neutro; C - após 2 lavagens com detergente neutro; D - após 3 semanas de exposição à luz solar. 36
- Figura 21 - Amostras resultantes do processo de tingimento com ficocianina e pós-mordentagem com ácido tânico numa concentração de 0,3 g/L para pH ácido, durante 15 min (A, B, C e D) e 30 min (E, F, G e H), em que: A e E - antes da lavagem; B e F - após 1 lavagem com detergente neutro; C e G - após 2 lavagens com detergente neutro; D e H - após 3 semanas de exposição à luz solar. 37
- Figura 22 - Amostras resultantes do processo de tingimento com ficocianina e pós-mordentagem com ácido tânico numa concentração de 0,3 g/L para pH neutro, durante 15 min (A, B, C e D) e 30 min (E, F, G e H), em que: A e E - antes da lavagem; B e F - após 1 lavagem com detergente neutro; C e G - após 2 lavagens com detergente neutro; D e H - após 3 semanas de exposição à luz solar. 37
- Figura 23 - Amostras resultantes dos ensaios de tingimento de algodão cationizado com 4 % (m/m) de clorofilina, temperatura de 50 °C, tempo de tingimento de 120 min e gradiente de aquecimento de 1 °C/min, em que: A - pH ácido; B - pH neutro; C - pH básico. 38
- Figura 24 - Amostras resultantes dos ensaios de tingimento de algodão cationizado com clorofilina (4 % m/m), gradiente de aquecimento 1 °C/min, tempo de tingimento de 120 min e temperatura de 50 °C para pH básico, em que: A - antes da lavagem; B - após 1 lavagem com detergente não fosfatado; C - após 2 lavagens com detergente não fosfatado; D - após 3 semanas de exposição à luz solar. 39
- Figura 25 - Amostras resultantes dos ensaios de tingimento de algodão cationizado com fucoxantina (4 % m/m), gradiente de aquecimento 1 °C/min, tempo de tingimento de 120 min e temperatura de 50 °C para pH ácido (A, B, C e D), pH neutro (E, F, G e H) e pH básico. 40
- Figura 26 - Amostras resultantes dos ensaios de tingimento de algodão cationizado com astaxantina (4 % m/m), gradiente de aquecimento 1 °C/min, tempo de tingimento de 120 min e temperatura de 50 °C para pH ácido (A, B, C e D), pH neutro (E, F, G e H) e pH básico (I, J, K e L) em que: A, E e I - antes da lavagem; B, F e J - após 1 lavagem

com detergente ECE não-fosfatado; C, G e K – após 2 lavagens com detergente não fosfatado; D, H e L – após 3 semanas de exposição à luz solar.....	41
Figura 27 - Amostras resultantes dos ensaios de tingimento de algodão cationizado com biomassa de <i>A. platensis</i> (2 % m/m), gradiente de aquecimento 1 °C/min, tempo de tingimento de 120 min e temperatura de 50 °C para pH ácido (A, B, C e D) e pH básico (E, F, G, H): A e E - antes da lavagem; B e F – após 1 lavagem com detergente neutro; C e G – após 2 lavagens com detergente neutro; D e H – após 3 semanas de exposição à luz solar.	42
Figura 28 – Amostra resultante do scale-up do processo de tingimento com ficocianina.....	44
Figura A. 1 - Absorvância das soluções padrão de ficocianina em função da sua concentração (g/L).....	51
Figura A. 2 - Absorvância das soluções padrão de clorofilina em função da sua concentração (g/L).....	52
Figura A. 3 - Absorvância das soluções padrão de ficocianina em função da sua concentração (g/L).....	53
Figura A. 4 - Espetro astaxantina.....	54
Figura B. 1 - Concentração de uma solução de ficocianina (4 % m/m) em função da temperatura.....	55
Figura B. 2 - Concentração de uma solução de ficocianina (4 % m/m) em função do pH.	56
Figura B. 3 - Concentração de uma solução de clorofilina (4 % m/m) em função da temperatura.	56
Figura B. 4 - Concentração de uma solução de clorofilina (4 % m/m) em função do pH.	57
Figura B. 5 - Concentração de uma solução de fucoxantina (4 % m/m) em função da temperatura.	57
Figura B. 6 - Concentração de uma solução de fucoxantina (4 % m/m) em função do pH.	58
Figura B. 7 - Solução de astaxantina (4 % m/m): A - 25 °C; B - 100 °C.	58
Figura B. 8 - Solução de astaxantina (4 % m/m): A – pH neutro; B – pH ácido; C – pH básico.	59
Figura C. 1 - Escala de cinzentos [84].	60
Figura C. 2 - Escala de azuis (Adaptado de [86]).	61

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Mordentes normalmente usados em estudos de tingimento por esgotamento utilizando extratos de algas	10
Tabela 2 - Gamas mais utilizadas para mordentagem (adaptado de [40]).....	11
Tabela 3 – Pigmentos mais utilizados em estudos de tingimento por esgotamento utilizando extratos de algas....	13
Tabela 4 - Parâmetros utilizados para o tingimento	17
Tabela 5 – Amostras resultantes dos ensaios de tingimento de algodão e algodão cationizado com diferentes concentrações de ficocianina (1,2 e 4 % m/m) e diferentes gamas de pH (ácido e neutro), mantendo a temperatura, tempo e gradiente de aquecimento constantes (50 °C, 120 min e 2 °C/min, respetivamente)	21
Tabela 6 – Valores de K/S , e respetivos CV (%), e das coordenadas de cor das amostras resultantes dos ensaios de tingimento de algodão cationizado com diferentes concentrações de ficocianina (1, 2 e 4 % (m/m)) e diferentes gamas de pH (ácido e neutro), mantendo a temperatura, tempo e gradiente de aquecimento constantes (50 °C, 120 min e 2 °C/min, respetivamente)	22
Tabela 7 - Taxas de esgotamento determinadas para os ensaios de tingimento com diferentes concentrações de ficocianina (1,2 e 4 % m/m) e diferentes gamas de pH (ácido e neutro), mantendo a temperatura, tempo e gradiente de aquecimento constantes (50 °C, 120 min e 2 °C/min, respetivamente)	23
Tabela 8 - Amostras resultantes dos ensaios de tingimento de algodão cationizado com diferentes concentrações de ficocianina (2 e 4 % m/m) e diferentes gamas de pH (ácido e neutro) e gradiente de aquecimento de 1 °C/min, mantendo a temperatura e tempo utilizados anteriormente (50 °C e 120 min, respetivamente)	24
Tabela 9 – Valores de K/S e respetivos CV (%) e coordenadas de cor das amostras resultantes dos ensaios de tingimento de algodão cationizado com diferentes concentrações de ficocianina (2 e 4 % m/m) e diferentes gamas de pH (ácido e neutro) e gradiente de aquecimento de 1 °C/min, mantendo a temperatura e tempo utilizados anteriormente (50 °C e 120 min, respetivamente)	25
Tabela 10 - Amostras resultantes dos ensaios de tingimento de algodão cationizado com diferentes concentrações de ficocianina (2 e 4 % m/m) e diferentes gamas de pH (ácido e neutro), gradiente de aquecimento de 1 °C/min e tempo de tingimento de 60 min, mantendo a temperatura utilizada anteriormente (50 °C)	26
Tabela 11 - Valores de K/S e respetivo CV (%) e coordenadas de cor das amostras resultantes dos ensaios de tingimento de algodão cationizado com diferentes concentrações de ficocianina (2 e 4 % m/m) e diferentes gamas de pH (ácido e neutro), gradiente de aquecimento de 1 °C/min e tempo de tingimento de 60 min, mantendo a temperatura utilizada anteriormente (50 °C).....	27
Tabela 12 - Valores de K/S e respetivo CV (%) e coordenadas de cor das amostras resultantes dos ensaios de tingimento de algodão cationizado com concentração de ficocianina de 2 % (m/m), diferentes gamas de pH (ácido e neutro), gradiente de aquecimento de 1 °C/min e tempo de tingimento de 90 min, mantendo a temperatura utilizada anteriormente (50 °C)	27
Tabela 13 - Valores de K/S , e respetivo CV , e das coordenadas de cor das amostras de tingimento com ficocianina preparadas nas condições otimizadas e CVK/S (%) e CVb * após lavagem com água	30

Tabela 14 - Valor de K/S , e respetivo CV , e das coordenadas de cor das amostras resultantes do processo de tingimento com ficocianina e co-mordentagem com alúmen de potássio numa concentração de 0,3 g/L e CVK/S (%) e CVb * após lavagem com detergente neutro.....	32
Tabela 15 - Valores de K/S , e respetivo CV (%), e das coordenadas de cor das amostras resultantes do processo de tingimento com ficocianina e pré-mordentagem com alúmen de potássio numa concentração de 0,3 g/L e CVK/S (%) e CVb * após lavagem com detergente neutro	33
Tabela 16 - Valores de K/S , e respetivo CV (%), e das coordenadas de cor das amostras resultantes do processo de tingimento com ficocianina e pós-mordentagem com alúmen de potássio numa concentração de 0,3 g/L e CVK/S (%) e CVb * após lavagem com detergente neutro	34
Tabela 17 - Valores de K/S , o e respetivo CV (%) e das coordenadas de cor das amostras resultantes do processo de tingimento com ficocianina e co-mordentagem com ácido tânico numa concentração de 0,3 g/L, e CVK/S (%) e CVb * após a lavagem com detergente neutro.....	35
Tabela 18 - Valores de K/S , e respetivo CV (%), e das coordenadas de cor das amostras resultantes do processo de tingimento com ficocianina e pré-mordentagem com ácido tânico numa concentração de 0,3 g/L e CVK/S (%) e CVb * após a lavagem com detergente neutro.....	36
Tabela 19 - Valores de K/S , e respetivo CV (%), e das coordenadas de cor das amostras resultantes do processo de tingimento com ficocianina e pós-mordentagem com ácido tânico numa concentração de 0,3 g/L, e CVK/S (%) e CVb * (%) após a lavagem com detergente neutro	37
Tabela 20 - Valores de K/S , e respetivo CV (%) e das coordenadas de cor das amostras tingidas com clorofilina (4 % m/m) a pH básico e CVK/S (%) e CVa * após duas lavagens com detergente não fosfatado	39
Tabela 21 - Valores de K/S , e respetivo CV (%), e das coordenadas de cor das amostras tingidas com fucoxantina (4 % m/m) a pH ácido, neutro e básico e $\{CV\}_{K/S}$ (%) e $\{CV\}_{b\ast}$ após duas lavagens com detergente não fosfatado	40
Tabela 22 Valores de K/S , e respetivo CV (%), e das coordenadas de cor das amostras tingidas com astaxantina (4 % m/m) a pH ácido, neutro e básico e CVK/S (%) e CVb * após duas lavagens com detergente não fosfatado	41
Tabela 23 – Valores de K/S , e respetivo CV (%), e das coordenadas de cor, das amostras tingidas com biomassa de <i>A. platensis</i> (2 % m/m) a pH ácido e neutro e CVK/S (%) e CVb * após duas lavagens com detergente neutro	43
Tabela 24 - Análise do K/S , do respetivo CV (%) e das coordenadas de cor do scale-up (4 %)	44
Tabela A. 1 - Concentração das soluções padrão de ficocianina (g/L) e respetiva absorvância.....	51
Tabela A. 2 - Concentração das soluções padrão de clorofilina (g/L) e respetiva absorvância	52
Tabela A. 3 - Concentração das soluções padrão de fucoxantina (g/L) e respetiva absorvância.	53

Notação e Glossário

Δt	Intervalo de tempo	min
$\sigma_{\text{antes e após a lavagem}}$	Desvio padrão de todos os valores das coordenadas de cor calculados antes e após a lavagem	
$\sigma_{K/S}$	Desvio padrão dos valores de K/S lidos para cada amostra	
a^*	Coordenada vermelho/verde	
b^*	Coordenada amarelo/azul	
Abs	Absorvância	
C	Concentração	g/L
CV	Coeficiente de variação	%
K	Constante da dispersão de luz	
K/S	Força da cor	
L^*	Coordenada da luminosidade	
R	Refletância	%
S	Constante de dispersão de luz	
T	Temperatura	°C
$ \overline{X}_{\text{antes e após a lavagem}} $	Módulo da média de todos os valores das coordenadas de cor calculados antes e após a lavagem	
$ \overline{X}_{K/S} $	Módulo das médias dos valores de K/S lidos para cada amostra	

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

De acordo com a definição de sustentabilidade, uma geração presente deve satisfazer as suas necessidades sem pôr em risco as necessidades das gerações futuras. Atualmente, a sustentabilidade em todos os setores industriais tem vindo a ser priorizada, criando uma necessidade urgente de melhoria [1]. Desta maneira, este conceito foi colocado no topo da agenda das Nações Unidas e do Plano de Ação de Economia Circular da Comissão Europeia. Assim, é de grande importância a evolução de um outro conceito denominado de bioeconomia circular, que se foca na utilização de matérias-primas naturais em ciclos fechados [2].

A Indústria Têxtil e do Vestuário é uma das principais indústrias em Portugal, representando cerca de 20 % do emprego e 8 % da produção da Indústria Transformadora em Portugal. Em 2021, o volume de negócios do setor têxtil e do vestuário ultrapassou os 8 mil milhões de euros. Sabe-se, também, que em 2020, as exportações de têxteis e vestuário totalizaram cerca de 5,6 mil milhões de euros e as importações cerca de 3 mil milhões de euros. Para além disso, a indústria têxtil e do vestuário é também um importante empregador em Portugal, com mais de 150 mil pessoas empregadas neste setor [3].

Este setor industrial tem sido um ponto crítico no debate sobre sustentabilidade e proteção ambiental, visto ser uma fonte significativa de resíduos, muitos dos quais altamente nocivos para a saúde humana e para o meio ambiente [4]. Para além disso, esta indústria tem vindo a crescer muito rapidamente nas últimas décadas, levando a um consumo elevado de água, energia e produtos químicos e emitindo uma grande quantidade de dióxido de carbono e outros compostos poluentes que atingem milhões de toneladas [4].

O principal problema da indústria têxtil é a questão da sustentabilidade e do impacto ambiental. É conhecida pela utilização intensiva de recursos, como a água, a energia e os produtos químicos, bem como pela sua contribuição para a poluição e produção de resíduos. Importa salientar que o setor têxtil foi a terceira maior fonte de degradação da água e de utilização dos solos em 2020, sendo que nesse ano foram necessários, em média, 9 m³ de água, 400 m² de terra e 391 kg de matérias-primas para fornecer vestuário e calçado a cada cidadão da União Europeia [5].

Um dos principais desafios é o consumo excessivo de água na produção têxtil. Os processos de tingimento e acabamento requerem grandes quantidades de água, que é frequentemente descarregada sem tratamento nas massas de água, levando à sua poluição. O processo de tingimento requer aproximadamente 150 litros de água por cada quilograma de tecido tingido, descartando uma quantidade correspondente de efluentes ricos em auxiliares do processo [6].

Além disso, a indústria têxtil é ainda responsável por uma parte das emissões de gases com efeito de estufa e consequentes alterações climáticas. A produção de fibras sintéticas, como o poliéster, requer a utilização de combustíveis fósseis, que libertam dióxido de carbono para a atmosfera. Além disso, os processos intensivos em energia envolvidos no fabrico de têxteis, como a fiação, a tecelagem e o acabamento, contribuem para a pegada de carbono da indústria. É estimado que esta indústria seja responsável por 10 % das emissões globais de gases com efeito de estufa [7].

Outra questão importante é a utilização de produtos químicos perigosos na produção têxtil. Muitos produtos químicos, tais como corantes, solventes e agentes de acabamento são utilizados no processo de fabrico, apresentando riscos tanto para a saúde humana como para o ambiente. Estes produtos químicos podem contaminar as fontes de água e o solo, provocando danos ambientais a longo prazo. Estima-se que aproximadamente 10-15 % dos corantes utilizados na indústria têxtil são libertados na água como parte do efluente durante o processo de tingimento, sendo que esta percentagem se refere especificamente aos corantes que não estão ligados à fibra [8, 9]. A indústria têxtil é um dos principais contribuintes para os efluentes corados a nível mundial. A libertação de corantes nas massas de água tem graves impactos ambientais e apresenta riscos para a vida aquática e humana [10].

Uma solução promissora para estes desafios pode ser encontrada nas algas, que são fontes naturais e sustentáveis de pigmentos e outros compostos bioativos. Os pigmentos obtidos de algas são amplamente utilizados em diversas aplicações, incluindo cosméticos, produtos farmacêuticos, tintas, alimentação e aquacultura [11-14].

O uso de algas na indústria têxtil pode oferecer uma alternativa mais sustentável e natural para o tingimento e a funcionalização têxtil, reduzindo a dependência de produtos químicos nocivos, ao mesmo tempo que reduz o nível de contaminação das águas residuais geradas por esta indústria [15].

Assim, este projeto teve como objetivo avaliar o potencial de pigmentos provenientes de algas no tingimento têxtil utilizando a tecnologia de esgotamento. Para isso, testaram-se quatro pigmentos diferentes e ainda biomassa em soluções de banho com diferentes concentrações e diferentes gamas de pH. Foram ainda testadas diferentes condições operatórias como a temperatura e tempo de tingimento e gradiente de aquecimento. Para melhorar a solidez à lavagem e à luz, recorreu-se ao uso de mordentes. O desempenho destes pigmentos e biomassa foi avaliado recorrendo à medição da força da cor (K/S), coordenadas de cor, taxa de esgotamento e solidez à lavagem e à luz.

1.2 Apresentação da Empresa

O CITEVE é um centro tecnológico português e uma organização privada sem fins lucrativos, especializado no setor têxtil e do vestuário, sediado em Vila Nova de Famalicão, sendo que possui delegações comerciais no Brasil, Tunísia, Argentina, Paquistão, Chile e México. A sua área de intervenção inclui a investigação, desenvolvimento e inovação em têxteis e vestuário, bem como a certificação e teste

de produtos têxteis. O CITEVE trabalha em estreita colaboração com empresas do setor têxtil e do vestuário para ajudá-las a melhorar a qualidade dos seus produtos, aumentar a eficiência dos processos de produção e reduzir o impacto ambiental da sua atividade. O CITEVE também é um membro ativo em redes de cooperação internacionais em projetos de investigação financiados pela UE [16].

1.3 Contributos do autor para o Trabalho

Todas as etapas do procedimento experimental descrito foram realizadas por mim, nomeadamente o tingimento do substrato têxtil, secagem, avaliação da força e coordenadas de cor e avaliação da solidez à lavagem e à luz das amostras.

1.4 Organização da Dissertação

De seguida é descrita a estrutura utilizada para desenvolver este documento.

No Capítulo 2, “Contexto e Estado de Arte”, são expostos conceitos teóricos relacionados com o trabalho desenvolvido, baseados numa pesquisa bibliográfica. Deste modo, neste capítulo é apresentada uma breve explicação dos processos de tingimento, dos corantes utilizados na indústria têxtil e uma alternativa mais sustentável para o tingimento têxtil. Este capítulo encontra-se dividido em 4 subcapítulos. O Subcapítulo 2.1., intitulado de “O processo de tingimento” explica em que consiste o tingimento têxtil e os dois tipos de tingimento que existem: esgotamento e impregnação, bem como o Sistema CIELab. O Subcapítulo 2.2., “Corantes utilizados na indústria têxtil”, explica brevemente a história da evolução dos corantes utilizados para o tingimento têxtil, descrevendo as diferenças entre corantes sintéticos e naturais, bem como as suas vantagens e desvantagens. O Subcapítulo 2.3., “Otimização dos processos de tingimento” descreve os tipos de mordentagem que são utilizados no tingimento têxtil e o processo de modificação das fibras têxteis por cationização. O Subcapítulo 2.4. “Algas como fonte natural de cor para aplicação têxtil” descreve os vários pigmentos provenientes de algas que foram utilizados para o trabalho laboratorial.

O Capítulo 3 corresponde à descrição técnica do trabalho realizado para o tingimento têxtil e posterior avaliação da força e coordenadas de cor e solidez à lavagem e à luz das amostras tingidas.

Relativamente ao Capítulo 4, “Resultados e Discussão”, este encontra-se dividido em 4 subcapítulos. No Subcapítulo 4.1., “Tingimento com ficocianina” são abordados os ensaios preliminares com o pigmento ficocianina, de forma a escolher as melhores condições de tingimento, bem como posterior otimização do tempo e da temperatura. Para além disso, recorreu-se também a ensaios com o uso de diferentes mordentes. No Subcapítulo 4.2., “Tingimento com clorofilina, fucoxantina e astaxantina”, são abordados os ensaios realizados com outros pigmentos. No Subcapítulo 4.3., “Tingimento com biomassa” são descritos os ensaios realizados com aplicação de biomassa direta. No

Subcapítulo 4.4, “*Scale-up*” é abordado um ensaio laboratorial com as condições mais promissoras de tingimento, de maneira a avaliar a fiabilidade dos resultados a uma escala maior.

Em último lugar, no Capítulo 5 e 6, encontram-se todas as conclusões referentes a este trabalho e ainda sugestões para trabalhos futuros sobre o tema.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 O processo de tingimento

O tingimento é uma etapa do processo de enobrecimento têxtil fundamental para esta indústria. É nesta etapa que se confere às fibras uma cor uniforme em toda a sua extensão, de forma a obter as cores adequadas ao tipo de aplicação final do produto têxtil, dar aos substratos têxteis um aspeto mais agradável e, por último, dar resposta às necessidades e tendências da moda [17].

As fases cruciais do processo de tingimento incluem a preparação da amostra, a fixação da cor e o tratamento final [18]. A escolha do tipo e da quantidade de corantes, produtos químicos e auxiliares de tingimento depende do tipo de estrutura têxtil, nomeadamente da fibra que se pretende tingir, da qualidade do produto desejado e do equipamento utilizado. A uniformidade na absorção do corante é determinada pelas características das fibras e pela fase de preparação ao tingimento [19]. Para isso, as substâncias utilizadas para conferir cor às fibras devem atender a determinados requisitos como boa afinidade para as fibras que se pretende tingir, uniformidade de coloração, resistência a fatores passíveis de causar desbotamento e viabilidade económica. Além da padronização e estética da cor, é comum que os consumidores exijam algumas características básicas do produto, especialmente no que diz respeito à fixação/solidez da cor após exposição à luz, diferentes temperaturas de lavagem e atrito, tanto no uso inicial quanto após um uso prolongado [20]. Para garantir estes parâmetros de qualidade, muitas vezes é necessário otimizar as receitas e condições de tingimento, que pode passar pela aplicação de mordentes, pela modificação da superfície das fibras durante a preparação ao tingimento, entre outros [21].

O processo de tingimento têxtil envolve a aplicação de corantes em estruturas têxteis por meio de duas técnicas principais: esgotamento e impregnação [22].

2.1.1 Tingimento por esgotamento

Neste método, o substrato têxtil é imerso numa solução de corante, que é colocada num equipamento específico que funciona em modo descontínuo. O movimento do banho de tingimento e do substrato ajuda o corante a atingir a superfície da fibra mais rapidamente. Já na fibra, o corante é primeiramente sorvido na sua superfície e só depois se difunde para o seu interior [23]. Para além do movimento do banho, este processo utiliza também gradientes de temperatura, começando à temperatura ambiente e aumentando gradualmente até à temperatura desejada. Para além disso, os banhos de tingimento por esgotamento podem incluir agentes auxiliares para assegurar a distribuição uniforme do corante na solução e no substrato [24].

Este tipo de tingimento apresenta uma série de vantagens, tais como uma maior e mais consistente penetração do corante nas fibras, o que resulta em cores mais intensas e duradouras.

Adicionalmente, o tempo prolongado de imersão do tecido no banho de tingimento permite a correção de possíveis discrepâncias de cor [21].

Contudo, apesar destes benefícios, este processo requer uma cuidadosa gestão do pH e da temperatura do banho de tingimento, bem como a adição de eletrólitos, como o cloreto de sódio, para garantir a fixação do corante às fibras [21]. Para além disso, pode ocorrer o esgotamento incompleto, que leva à perda e desperdício de corante. Isto não só resulta em perdas económicas, mas também representa um desafio para os sistemas de tratamento de águas residuais, uma vez que os corantes quimicamente estáveis podem contornar os processos de tratamento convencionais. Por fim, é utilizada uma quantidade significativa de água no processo de tingimento por esgotamento. A água é um componente crucial no tingimento de têxteis, uma vez que serve de meio para a aplicação e fixação do corante nas fibras. Durante a fase de tingimento, o tecido é imerso num banho de corante e as moléculas de corante são fixadas nas fibras. Este processo requer uma quantidade suficiente de água para garantir a penetração correta do corante e uma coloração uniforme [25].

2.1.2 Tingimento por impregnação

O tingimento por impregnação é uma técnica de tingimento na qual o corante é impregnado diretamente nas fibras do tecido, utilizando rolos que exercem uma determinada pressão sobre a estrutura têxtil embebida numa solução de corante [21]. Ao contrário do tingimento por esgotamento, onde o tecido é mergulhado numa solução de corante por um determinado período de tempo, no tingimento por impregnação é possível realizar o processo em modo contínuo ou semi-contínuo. Independentemente do modo de tingimento por impregnação, o processo realiza-se em duas etapas. A primeira etapa envolve a passagem do substrato através do banho de tingimento, seguida da compressão mecânica nos rolos que se encontram à saída desse banho, sendo a quantidade de solução retida pelo substrato determinada pela taxa de pressão aplicada. Seguidamente, o material têxtil passa por uma pré-secagem, durante a qual o corante é depositado nas fibras, mas ainda não é fixado. A segunda etapa consiste na fixação do corante à fibra, que varia de acordo com o sistema fibra/corante utilizado e com o modo de tingimento aplicado. No processo contínuo, o corante é fixado nas fibras através da passagem por uma estufa de ar quente ou por uma câmara de vaporização. No processo em semi-contínuo, a fixação do corante à fibra ocorre durante uma fase de maturação mais ou menos longa à temperatura ambiente [24].

Esta técnica de tingimento é adequada para uma grande variedade de estruturas e corantes, sendo considerada mais eficiente do que o tingimento por esgotamento, visto que permite menor desperdício de corante e água. No entanto, é importante notar que o processo é mais complexo e pode exigir equipamentos especializados, dependendo do tipo de tecido e corante utilizados [21].

2.1.3 Sistema de cor CIELab e força da cor

Para avaliação da eficiência do processo de tingimento, é comum determinar as coordenadas de cor do substrato têxtil após tingimento e ainda a força da cor. Atualmente a medição da cor baseia-se no sistema de observações experimentais CIE (Comissão Internacional de Iluminação) [26]. O CIE recomendou o espaço de cor CIELab, que consiste num espaço de cor do tipo oposto definido por três eixos perpendiculares entre si, como se pode visualizar na Figura 1 [26].

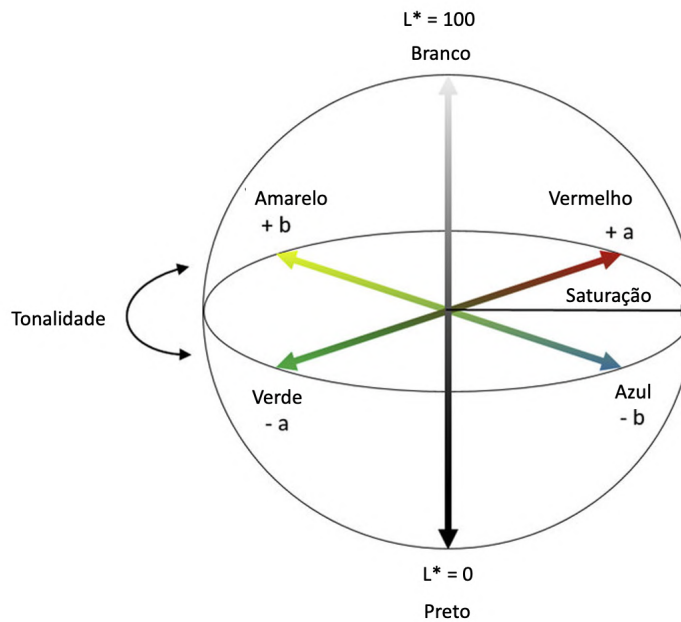


Figura 1 – Sistema de cor CIELab [26].

Para efeitos de análise, o valor L^* representa a luminosidade, o valor a^* refere-se aos tons na gama vermelho-verde, enquanto o valor b^* especifica os tons azul-amarelo. Desta maneira, a interpretação dos valores das medições das coordenadas de cor das amostras tingidas tem por base a seguinte abordagem [27]:

- $L^* = 100$ representa o branco, enquanto $L^* = 0$ o preto;
- $a^* < 0$ refere-se ao verde, enquanto $a^* > 0$ representa o vermelho;
- $b^* < 0$ trata-se do azul, enquanto $b^* > 0$ retrata o amarelo.

A força da cor das amostras é dada pelo valor de Kubelka-Munk (K/S), dado pela Equação 1:

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

onde K corresponde à constante de absorção da luz, S à constante da dispersão da luz da amostra tingida e R corresponde à refletância da amostra tingida, expressa em fração [26]. O K/S é um parâmetro que permite avaliar a intensidade da cor que depende da capacidade de absorção da luz do tecido tingido no comprimento de onda de absorção máxima e da sua refletância. É, por isso, de grande importância na

discussão da força de um tingimento sendo que valores mais altos representam cores mais escuras e mais saturadas [26].

2.2 Corantes utilizados na indústria têxtil

Os corantes são compostos orgânicos coloridos que são amplamente utilizados em diversas indústrias, tais como a alimentar, têxtil e cosmética. Apresentam a capacidade de absorver luz na região visível do espectro e de se ligar firmemente aos substratos têxteis, através de ligações químicas e físicas entre o grupo cromóforo do corante e o grupo presente no substrato [28].

A sua utilização na indústria têxtil tem uma longa história, com o desenvolvimento e a utilização de corantes naturais e sintéticos. Os corantes naturais são utilizados há séculos, enquanto os corantes sintéticos surgiram no final do século XIX e revolucionaram a indústria têxtil [29].

2.2.1 Corantes sintéticos

No final do século XIX, a descoberta dos corantes sintéticos revolucionou a indústria têxtil. O primeiro corante sintético, a malva, foi desenvolvido por William Henry Perkin em 1856 [29]. Esta descoberta levou ao rápido desenvolvimento de uma vasta gama de corantes sintéticos, que ofereciam vantagens como maior solidez da cor, uma gama mais alargada de cores e facilidade de aplicação. Os corantes sintéticos eram produzidos através de síntese química, permitindo um maior controlo da cor e da consistência [30].

O desenvolvimento de corantes sintéticos também teve implicações económicas significativas. A disponibilidade de uma vasta gama de cores a um custo mais baixo tornou os têxteis mais económicos e acessíveis a uma população mais vasta. Além disso, a indústria dos corantes sintéticos gerou novas oportunidades de emprego e estimulou o crescimento económico [30]. No entanto, a produção e a utilização de corantes sintéticos também suscitaram preocupações quanto aos impactos ambientais e na saúde. Como estes corantes são derivados do petróleo pode dificultar a sua degradação em águas residuais. Sendo que os processos convencionais de tratamento de águas residuais nem sempre são eficazes na remoção de corantes sintéticos, especialmente em concentrações elevadas, estes corantes podem passar pelo processo de tratamento e entrar nas massas de água naturais, onde podem ter efeitos prejudiciais nos ecossistemas aquáticos. Assim, têm vindo a ser desenvolvidos regulamentos e normas para garantir a sua utilização segura [31].

2.2.2 Corantes naturais

Os corantes naturais têm sido utilizados desde a antiguidade, com provas da sua utilização que remontam a civilizações como os egípcios e os gregos [32]. Estes corantes eram derivados de fontes naturais, como plantas, animais e minerais. Os corantes naturais mais comuns incluíam o índigo, a garança, a cochonilha e o açafrão-da-terra [33]. O processo de extração e utilização de corantes naturais era muito trabalhoso, uma vez que envolvia a trituração, a fervura e a fermentação das fontes de corante

para obter a cor desejada. Apesar das limitações dos corantes naturais, estes eram amplamente utilizados devido à sua disponibilidade e significado cultural [34].

Atualmente, há um crescente interesse na utilização de corantes naturais devido à preocupação com o meio ambiente e a saúde humana. Em contraste com os corantes sintéticos, os corantes naturais são mais ecológicos, são biodegradáveis quando acumulados nas águas residuais dos processos têxteis e são compostos por pigmentos e componentes bioativos que não representam qualquer tipo de efeito nocivo, devido à ausência de metais pesados [28].

2.3 Otimização dos processos de tingimento

Para garantir uma boa ligação do corante à fibra, especialmente no tingimento com corantes naturais onde a solidez à luz e a intensidade da cor são tipicamente mais baixos, muitas vezes é necessário adaptar o processo de preparação ao tingimento ou mesmo as receitas de tingimento. Duas abordagens que têm sido amplamente utilizadas no tingimento com corantes naturais são a mordentagem, que pode ser realizada antes, durante ou após o processo de tingimento, e ainda modificação química da superfície das fibras durante a preparação ao tingimento. Desta última, a cationização tem sido um processo muito explorado, uma vez que permite modificar quimicamente a superfície das fibras de algodão e assim garantir uma boa adesão dos corantes a esta fibra natural.

2.3.1 Mordentagem

O processo de mordentagem consiste na aplicação de mordentes, substâncias químicas que ajudam a fixar o corante na fibra do substrato têxtil. Ao mesmo tempo, estes compostos permitem o desenvolvimento de tons diferentes para os mesmos corantes. Resumidamente, os mordentes são os elementos que introduzem a reação química que tem lugar entre o corante e a fibra e o seu principal objetivo é abrir os poros da fibra para que o corante a possa penetrar, ajudando assim na sua fixação ao substrato [35].

Existe uma grande diversidade de mordentes, os quais se dividem por três categorias principais de acordo com a sua natureza: mordentes metálicos, taninos e mordentes de óleo [35]. Destes, os mais utilizados são os mordentes metálicos e os taninos. Os mordentes metálicos, como é o caso do sulfato de alumínio e o cloreto de estanho, permitem obter uma melhor eficiência de fixação e uma maior resistência à lavagem. Contudo, são mais poluentes e apresentam um custo mais elevado. Por outro lado, os taninos, juntamente com extratos vegetais como a casca da fruta, são considerados mordentes *bio-based*, apresentando um baixo impacto ambiental e um custo inferior aos mordentes metálicos. Contudo, estes compostos resultam numa menor eficiência de fixação do corante à fibra [36]. A Tabela 1 apresenta os resultados de alguns estudos de tingimento realizados com pigmentos naturais obtidos a partir de algas nos quais foram utilizados diferentes mordentes.

Tabela 1 – Mordentes normalmente usados em estudos de tingimento por esgotamento utilizando extratos de algas

Alga	Mordente	Substrato	Condições ótimas de aplicação	Resultados obtidos	Ref.
<i>Sargassum muticum</i>	CuSO_4 , FeSO_4 , $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$ e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Algodão	C_{CuSO_4} = 1 a 9 % (pré) e 7 % (pós) C_{FeSO_4} = 1 % (pré) e 9 % (pós) $C_{\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}}$ = 7 % (pré) e 9 % (pós) $C_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}$ = 9 % (pré e pós)	Pós-mordentagem com $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$ (9 %) obteve-se um maior K/S	[37]
<i>Ilyangaria stellata</i>	CuSO_4 , FeSO_4 , $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$ e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Algodão	C_{CuSO_4} = 3 % (pré e pós) C_{FeSO_4} = 3 % (pré e pós) $C_{\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}}$ = 3 % (pré e pós) $C_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}$ = 3 % (pré e pós)	Pós-mordentagem com $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$ (3 %) obteve-se um maior K/S	
<i>Colpomenia sinuosa</i>	CuSO_4 , FeSO_4 , $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$ e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Algodão	C_{CuSO_4} = 9 % (pré e pós) C_{FeSO_4} = 9 % (pré e pós) $C_{\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}}$ = 3 ou 9 % (pré e pós) $C_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}$ = 3 % (pré e pós)	Pós-mordentagem com $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$ (9 %) obteve-se um maior K/S	
<i>Laurencia obtuse</i>	CuSO_4 , FeSO_4 , $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$ e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Algodão	C_{CuSO_4} = 9 % (pré e pós) C_{FeSO_4} = 3 ou 9 % (pré) e 3 % (pós) $C_{\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}}$ = 3 ou 9 % (pré e pós) $C_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}$ = 3 ou 5 ou 9 % (pré e pós)	Pós-mordentagem com $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$ (9 %) obteve-se um maior K/S	
<i>Cladophora glomerata</i>	FeSO_4 e $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$	Algodão	$C_{\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}}$ = 1 % (pré) e 9 % (pós)	Pós-mordentagem obteve-se um maior K/S	[15]
<i>Microcystis aeruginosa</i>	$\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$	Seda	$C_{\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}}$ = 0,3 mg/mL (co) 65 °C; 120 min	Pós-mordentagem obteve-se um maior K/S	[38]
<i>Caulerpa lentillifera</i>	FeSO_4	Seda	$C_{\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}}$ = 2 % 85 °C; 60 min	Pós-mordentagem obteve-se um maior K/S	[39]

em que C corresponde à concentração de mordente utilizada para a mordentagem.

Para além dos diferentes mordentes, o processo de mordentagem pode realizar-se de diferentes formas: pré-mordentagem, co-mordentagem e pós-mordentagem. Na pré-mordentagem, o substrato é tratado com o mordente e depois com o corante. No processo de co-mordentagem, o mordente é adicionado no próprio banho de tingimento e o processo é mais simples do que a pré- ou pós-mordentagem. Na pós-mordentagem, o material já tingido é tratado com um mordente [35]. A Tabela 2 apresenta as condições de aplicação de mordentes tipicamente encontradas na literatura.

Tabela 2 - Gamas mais utilizadas para mordentagem (adaptado de [40])

Métodos de mordentagem	Concentração de mordente	Temperatura	Tempo	pH
Pré-mordentagem				
Co-mordentagem	0,5 - 30 g/L	30 – 100 °C	30 – 60 min	3 - 10
Pós-mordentagem				

2.3.2 Modificação da superfície das fibras por cationização

A cationização é um processo de modificação das propriedades químicas das fibras, sendo aplicado essencialmente às fibras de algodão. O algodão é uma fibra natural que constitui o revestimento piloso das sementes do fruto do algodoeiro. Depois das fibras sintéticas, o algodão é a fibra mais utilizada na indústria têxtil, representando cerca de 24 % da produção total de fibras têxteis e liderando o mercado das fibras naturais [41]. Esta representatividade deve-se às características únicas do algodão, nomeadamente a suavidade, versatilidade, capacidade de absorção, hidrofiliidade, permeabilidade, biodegradabilidade, ausência de eletricidade estática e respirabilidade [42].

O principal constituinte do algodão é a celulose, uma macromolécula cuja estrutura química é apresentada na Figura 2.

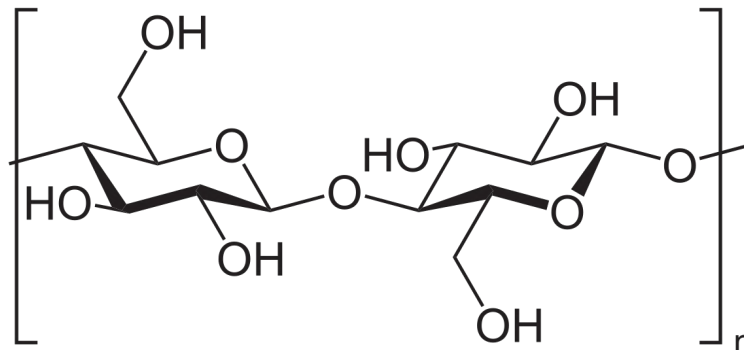


Figura 2 - Estrutura química da celulose [43].

Como se pode observar pela Figura 2, a celulose encontra-se em cadeias longas compostas por monómeros de glicose, que se encontram unidos por grupos hidroxilo. Estas cadeias formam uma espiral, o que confere à fibra resistência à compressão e tração e estabilidade dimensional [44]. Para além de unirem os vários monómeros, os grupos hidroxilo são também os principais locais de fixação de corantes ou outras substâncias que permitem a modificação química do algodão para melhorar a solidez e a cor das estruturas tingidas [44]. De facto, é nestes pontos que ocorre a cationização, um processo de introdução de cargas positivas na fibra de algodão muito estudado recentemente uma vez que permite ultrapassar um dos maiores desafios ao tingimento do algodão, isto é, a baixa afinidade entre os corantes e a celulose [45, 46]. A título de exemplo, Pereira et al. (2022) concluíram que a cationização do algodão

com cloreto de glicidiltrimetilamônio resultou numa melhor fixação e esgotamento do corante, levando a uma menor quantidade de corante residual nos banhos de esgotamento e de lavagem. Isto indica uma melhoria no valor K/S [47]. Para além do valor K/S , a cationização do algodão também demonstrou melhorar as propriedades de solidez. Yu et al. (2019) investigaram o efeito da cationização nas propriedades de tingimento do algodão com corantes reativos e descobriram que a solidez à lavagem dos tecidos foi aumentada [48].

A cationização das fibras de algodão é conseguida pela ligação química ou adsorção física de compostos catiónicos, como o cloreto de trimetilamônio ou ainda o brometo de hexadeciltrimetilamônio, em fibras de algodão. A introdução de grupos catiónicos na estrutura da fibra reduz ou chega mesmo a contrariar o efeito da carga negativa das fibras de algodão, aumentando o ponto de adsorção, afinidade e taxa de tingimento dos corantes nas fibras, sendo particularmente vantajoso na aplicação de corantes naturais. Assim, obtém-se um tingimento mais resistente e uma maior solidez do corante [49].

2.4 Algas como fonte natural de cor para aplicação têxtil

Os oceanos abrigam cerca de 90 % da biomassa viva do mundo, tornando-se um importante reservatório de espécies marinhas que representam metade da biodiversidade global total [50].

As algas são um grupo de organismos fotossintéticos, que podem ser encontradas em diferentes formas e *habitats*, com mais de 40 000 espécies identificadas e classificadas em vários grupos taxonómicos. As diferenças morfológicas, fisiológicas e genéticas em cada grupo taxonómico tornam as algas uma excelente fonte de pigmentos fotossintéticos, como clorofilas, carotenoides e ficobiliproteínas [37, 51]. Para além disso, o seu metabolismo complexo é capaz de produzir uma vasta gama de outros compostos de alto valor como proteínas, lípidos, hidratos de carbono e vitaminas, que podem ser utilizados numa vasta gama de aplicações industriais, como produtos farmacêuticos, cosméticos, ingredientes alimentares, fertilizantes, biocombustíveis, entre outros [11, 12, 52, 53]. As algas também contêm compostos bioativos, como antioxidantes, antibacterianos e anti-inflamatórios, que podem ser incorporados no substrato têxtil. Desta maneira, podem conferir aos substratos têxteis várias propriedades como proteção contra raios UV, resistência a bactérias e propriedades anti-inflamatórias [14].

Desta maneira, os pigmentos provenientes de algas representam uma potencial alternativa para a indústria têxtil. O cultivo de algas é caracterizado por uma reduzida área de cultivo, rápido crescimento com consumo de dióxido de carbono e, em condições ótimas de crescimento, um grande rendimento em biomassa [54]. Dada a grande vantagem das algas como fonte natural de pigmentos, muitos estudos têm-se debruçado sobre o potencial de aplicação destes pigmentos no tingimento e funcionalização de estruturas têxteis. A Tabela 3 apresenta algumas aplicações de pigmentos obtidos de algas no tingimento de estruturas têxteis reportados na literatura.

Tabela 3 – Pigmentos mais utilizados em estudos de tingimento por esgotamento utilizando extratos de algas

Alga	Pigmento	Substrato	Condições ótimas de aplicação	Cor obtida	Ref.
Cianobactéria	Ficocianina	Algodão	$T=65\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\Delta t=120\text{ min}$	Azul	[38]
<i>Spirulina platensis</i>	Ficocianina	Algodão e lã	$T=60\text{ e }90\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\Delta t=60\text{ e }90\text{ min}$ $\text{pH}=5\text{ e }7$	Azul	[6]
Alga castanha	-	Algodão	$T=85\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\Delta t=40\text{-}60\text{ min}$	Branco cremoso	[55]
<i>Cladophora glomerata</i>	-	Algodão	$T=75\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\Delta t=45\text{ min}$	Castanho	[15]
<i>Microcystis aeruginosa</i>	Ficocianina	Seda	$T=65\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\Delta t=120\text{ min}$ $\text{pH}\approx 7$	Azul	[38]
<i>Sargassum muticum</i>	-	Algodão	$T=75\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\Delta t=30\text{ min}$ $\text{pH}=5.0$	Castanho-claro	
<i>Iyngaria stellata</i>	-	Algodão	$T=75\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\Delta t=75\text{ min}$ $\text{pH}=11$	Branco cremoso	[37]
<i>Colpomenia sinuosa</i>	-	Algodão	$T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\Delta t=60\text{ min}$	Branco cremoso	
<i>Caulerpa lentillifera</i>	-	Seda	$T=85\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\Delta t=60\text{ min}$	Verde-claro	

Dos estudos apresentados na Tabela 3, verifica-se que os pigmentos mais utilizados são a ficocianina, a clorofila e os carotenóides, já que estes pigmentos fazem parte da constituição da maior parte destas algas. As secções seguintes apresentam uma descrição detalhada de alguns destes pigmentos, com foco naqueles que serão alvo de estudo neste trabalho.

2.4.1 Ficocianina

A *Arthrospira platensis*, popularmente conhecida como *Spirulina*, é uma cianobactéria microscópica que é considerada uma microalga ambientalmente benigna. Este organismo é caracterizado pelo seu rápido crescimento e baixo consumo energético e hídrico por unidade de massa. Estas características fazem da *A. platensis* uma potencial fonte de biomassa para produção de biocombustíveis e produtos alimentares, além de ser um organismo promissor para estudos biotecnológicos [56].

O conteúdo e estrutura proteica da *Spirulina* é de grande interesse para aplicações de tingimento, visto fazer parte da sua constituição uma categoria de proteínas de elevada importância denominadas de ficobiliproteínas, que podem representar até 50 % das proteínas celulares totais [57]. A ficobiliproteína

mais comum nas cianobactérias é a ficocianina, que contém o cromóforo azul da ficocianobilina [58]. Na Figura 3 encontra-se a estrutura molecular da ficocianina.

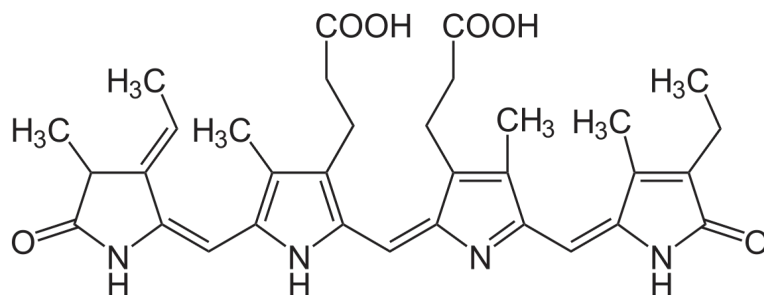


Figura 3 - Estrutura molecular da ficocianina [59].

A ficocianina é amplamente utilizada em várias aplicações industriais como na indústria alimentar e médica, com alguns estudos referindo também o seu potencial na indústria têxtil [60, 61]. No entanto, a sua sensibilidade às condições ambientais pode ser um contratempo à sua industrialização na área têxtil. De acordo com estudos anteriores, as condições ótimas necessárias para a sua estabilidade incluem condições de pH entre 5,5 e 6,0, temperaturas inferiores a 45 °C e o armazenamento em locais abrigados da luz [62].

2.4.2 Clorofilina

A clorofila é um pigmento verde que se encontra nas plantas, algas e bactérias fotossintéticas. Nas algas verdes, existem dois tipos principais de clorofila, que são a clorofila *a* e a clorofila *b* [63].

A clorofilina é um derivado hidrossolúvel da clorofila que tem sido utilizado em várias aplicações, incluindo no tingimento [64]. A clorofilina é produzida removendo o átomo de magnésio do centro da molécula de clorofila e substituindo-o por cobre ou sódio. Este processo resulta numa molécula que é mais estável e solúvel em água do que a clorofila [65]. Na Figura 4 encontra-se representada a estrutura molecular da clorofilina [66].

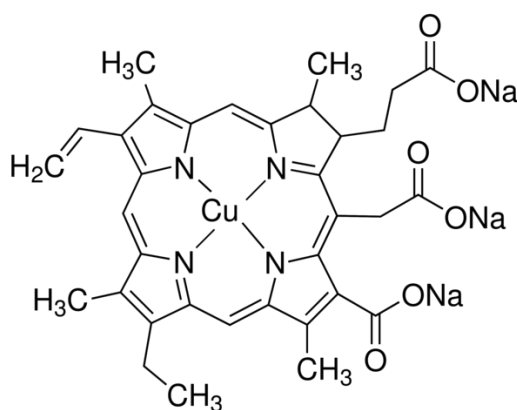


Figura 4 - Estrutura molecular da clorofilina [67].

A clorofilina tem várias aplicações em diferentes domínios como, por exemplo, na medicina e na agricultura [68, 69]. A sua aplicação na indústria têxtil não tem sido muito estudada. Contudo, os corantes provenientes deste composto apresentam boa estabilidade térmica e solidez à luz [66].

2.4.3 Fucoxantina

A fucoxantina é um pigmento de cor laranja pertencente à família das xantofilas, sendo o carotenóide mais abundante e característico das macroalgas castanhas [70, 71]. Na Figura 5 é apresentada a estrutura molecular da fucoxantina.

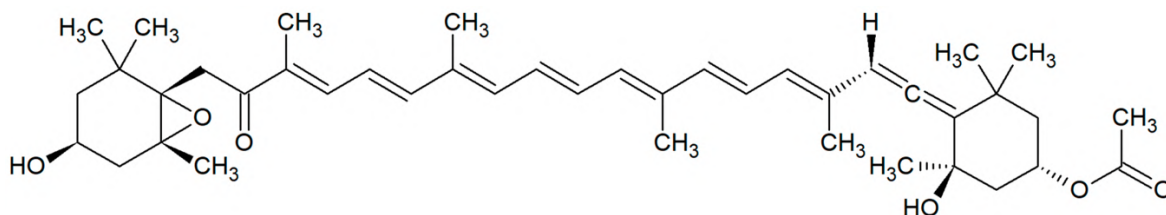


Figura 5 - Estrutura molecular da fucoxantina [72].

A fucoxantina tem sido utilizada como corante natural nas indústrias alimentar e cosmética [70]. Contudo, a estabilidade deste pigmento é afetada por fatores como a temperatura, o pH e a exposição à luz, o que poderá limitar a sua aplicação no tingimento de estruturas têxteis.

2.4.4 Astaxantina

A astaxantina é um pigmento vermelho-alaranjado, que pode ser encontrado em vários microrganismos e animais marinhos [73]. Pertence à família das xantofilas, que são os derivados oxigenados dos carotenóides e contém átomos de carbono, hidrogénio e oxigénio [73], como se pode visualizar na Figura 6.

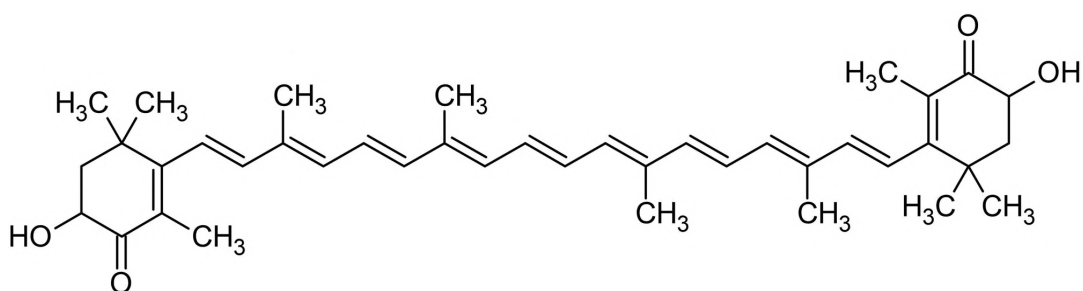


Figura 6 - Estrutura molecular da astaxantina [74].

A astaxantina é bastante utilizada em diversas aplicações, tais como alimentos e produtos farmacêuticos [74]. No que diz respeito às condições que tolera, a astaxantina é conhecida por ser resistente a temperaturas elevadas, mantendo-se estável numa ampla gama de temperaturas, geralmente entre 0 °C e 200 °C [75]. No que diz respeito ao pH, a astaxantina é relativamente estável, tolerando valores entre 2 e 10 [76]. Desta forma, a astaxantina poderá ter um bom comportamento em processos de tingimento têxtil.

3 Materiais e Métodos

Neste capítulo é descrita a metodologia utilizada para a realização deste trabalho experimental, que teve como objetivo a investigação laboratorial do potencial de pigmentos naturais obtidos de algas no tingimento de estruturas têxteis e respetiva otimização.

3.1 Substratos têxteis

Os substratos têxteis utilizados nos ensaios de tingimento foram duas estruturas em malha *jersey* com composição 100 % algodão e gramagem de 150 g/m². A única diferença entre ambas foi que uma delas foi previamente submetida a um processo de cationização (de acordo com a metodologia utilizada pela empresa que forneceu a malha).

3.2 Pigmentos e biomassa

Os pigmentos utilizados foram extratos em pó de ficocianina, clorofilina, astaxantina e fucoxantina de qualidade indicada para uso alimentar. Para além disso, foi também utilizada biomassa de *Arthrospira Platensis*. Para realização dos diferentes ensaios de tingimento, foram preparadas soluções *stock* destes pigmentos e da biomassa em água (numa concentração de 10 g/L), que foram depois armazenadas a 4 °C ao abrigo da luz.

Antes da sua utilização nos processos de tingimento, foi determinado o comprimento de onda de máxima absorção de cada pigmento através da leitura do seu espectro entre 300 e 800 nm num espectrofotómetro UV-Vis (*Shimadzu*). Para a quantificação dos pigmentos em solução, e posterior avaliação da taxa de esgotamento, foram elaboradas retas de calibração da absorvância de cada pigmento (no comprimento de onda de máxima absorção) em função da sua concentração. As retas de calibração determinadas podem ser consultadas nos Anexos, Figura A.1 a A.3. A reta de calibração para a astaxantina não é apresentada uma vez que não foi possível determinar o comprimento de onda de máxima absorção deste pigmento pelo varrimento do espectro.

Adicionalmente, avaliou-se o comportamento das soluções aquosas dos pigmentos a utilizar em relação à variação da temperatura e do pH, dois parâmetros essenciais nos processos de tingimento. Para avaliar o seu comportamento com a temperatura, as soluções aquosas, inicialmente à temperatura ambiente, foram submetidas a aquecimento até uma temperatura de cerca de 60 °C numa placa de aquecimento com agitação. Ao longo do tempo de aquecimento, foram recolhidas amostras para leitura da absorvância das soluções a diferentes temperaturas. Para avaliação do comportamento dos pigmentos em função do pH, inicialmente as soluções foram acidificadas usando uma solução de ácido acético (até pH 3). Depois, o pH das soluções foi aumentado gradualmente até pH 10, usando uma solução de

carbonato de cálcio. Tal como para a temperatura, a absorvância das soluções foi medida para diferentes valores de pH.

3.3 Ensaios de tingimento

Neste trabalho foram realizados ensaios de tingimento por esgotamento utilizando o equipamento Mathis Labomat BFA, um equipamento laboratorial que simula as condições de agitação de um equipamento industrial e que permite trabalhar com diferentes temperaturas e gradientes de aquecimento. Nestes ensaios, o material têxtil foi imerso numa solução de banho de tingimento preparada utilizando água corrente (pH 6,0-6,5) e previamente colocada nos copos do equipamento de tingimento. Por sua vez, os copos foram colocados no equipamento, tendo-se aplicado uma velocidade de rotação de 25 rpm. Inicialmente começou-se por testar o tingimento de ambos os substratos de algodão com o pigmento ficocianina, tendo-se avaliado diferentes concentrações de pigmento na solução de banho de tingimento e diferentes valores de pH. Para o teste de diferentes gamas de pH, o pH das soluções de banho foi ajustado para básico (10,5-11,0) utilizando carbonato de cálcio (*Solvay*) e ajustado para ácido (4,2-4,9) utilizando ácido acético (99 %, *Fischer Scientific*). Os valores de pH foram confirmados utilizando um medidor de pH (*inoLab*). Posteriormente, realizaram-se ensaios de otimização do processo, tendo-se testado diferentes gradientes de aquecimento e tempos e temperaturas de tingimento, num total de 27 combinações diferentes. A Tabela 4 apresenta, de forma resumida, as condições testadas inicialmente para o pigmento ficocianina. Nestes ensaios utilizaram-se copos de 100 mL, com uma razão de banho de 1:100 (1 g material têxtil em 100 mL de banho). Para a condição de tingimento mais promissora, testou-se o *scale-up*, tendo-se usado copos com capacidade de 400 mL (neste caso, utilizou-se 15 g de material têxtil para 300 mL de solução de banho, numa razão de banho de 1:20). As condições de tingimento mais promissoras serviram também de base ao teste com os restantes pigmentos e com a biomassa de *A. platensis*. Todos os ensaios foram realizados, pelo menos, em duplicado.

Tabela 4 - Parâmetros utilizados para o tingimento

Substrato têxtil	Quantidade de pigmento (% m/m)	Razão de banho	Tempo (min)	Temperatura (°C)	pH	Gradiente de aquecimento (°C/min)
Algodão	1	1:100	120	35	Básico	1
	2		90	40	Neutro	2
Algodão cationizado	4		60	50	Ácido	

Após o tingimento, todas as amostras foram enxaguadas com água corrente e secas numa secadeira (*Mathis*) a 50 °C.

3.4 Ensaios de tingimento com mordentagem

Para algumas das condições de tingimento acima referidas (para o pigmento ficocianina), realizaram-se ensaios de mordentagem com dois mordentes: alúmen de potássio ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$) (em concentrações de 0,1 a 1,2 g/L) e ácido tânico ($\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$) (em concentrações de 0,3 a 1,0 g/L). No sentido de avaliar qual a forma mais eficaz de aplicação de mordentes, foram realizados três métodos de mordentagem diferentes: co-mordentagem, pré-mordentagem e pós-mordentagem. A Figura 7 apresenta as condições de mordentagem aplicadas em cada um dos métodos testados.

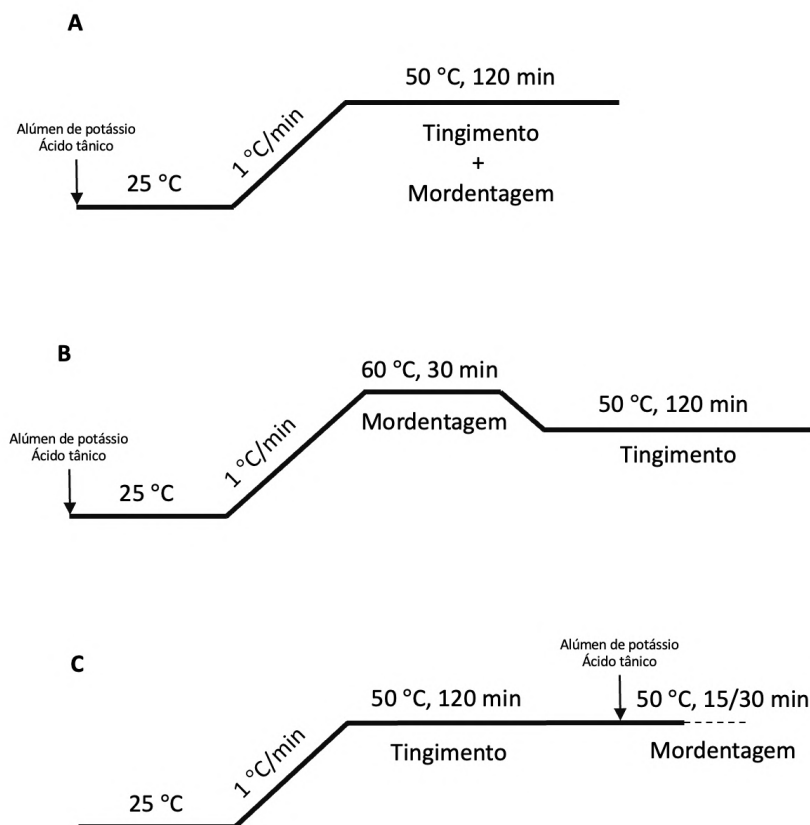


Figura 7 - Condições do processo de mordentagem: A - Co-mordentagem, B – Pré-mordentagem, C – Pós-mordentagem.

3.5 Avaliação da eficiência dos tingimentos

3.5.1 Determinação da taxa de esgotamento

Para determinação da quantidade de pigmento fixada à fibra, determinou-se a taxa de esgotamento. Para isso, começou-se por medir a absorvância das soluções de banho no início e no final do tingimento no espectrofotômetro UV-Vis. A taxa de esgotamento foi posteriormente determinada através da Equação 2:

$$\text{Taxa de esgotamento (\%)} = \frac{C_{\text{pigmento antes do tingimento}} - C_{\text{pigmento depois do tingimento}}}{C_{\text{pigmento antes do tingimento}}} \times 100 \quad (2)$$

em que $C_{\text{pigmento antes do tingimento}}$ corresponde à concentração de pigmento no banho antes do tingimento e $C_{\text{pigmento depois do tingimento}}$ corresponde à concentração de pigmento no banho depois do tingimento.

3.5.2 Avaliação qualitativa e quantitativa da cor

A avaliação qualitativa da cor foi realizada pela análise visual das amostras tingidas recorrendo a uma câmara de luz (*VeriVide*) contendo o iluminante padrão D65.

Para uma análise quantitativa, procedeu-se à medição das coordenadas de cor CIEL * a^* * b^* e da intensidade da cor dada pelo K/S das amostras, utilizando um espectrofotómetro (*Datacolor*) equipado com componentes padrão, observador 10°, iluminante D65 e o programa *ColorTools*. Cada amostra foi lida pelo menos em seis pontos, em triplicado. O K/S foi calculado com base na Equação 1.

Por último, foi calculado o coeficiente de variação do K/S (Equação 3), o qual serviu para definir o grau de manchamento das amostras resultantes dos ensaios de tingimento. Após análise qualitativa das amostras e comparação com os coeficientes de variação determinados para o K/S , definiu-se que valores de coeficiente de variação superiores a 10 % correspondiam a amostras manchadas, enquanto valores iguais ou inferiores a 10 % correspondiam a amostras tingidas uniformemente.

$$CV (\%) = \frac{\sigma_{K/S}}{|\overline{X_{K/S}}|} \times 100 \quad (3)$$

em que $\sigma_{K/S}$ corresponde ao desvio padrão dos valores de K/S lidos para cada amostra e $|\overline{X_{K/S}}|$ corresponde ao módulo das médias dos valores de K/S lidos para cada amostra.

3.6 Avaliação da solidez à luz

Para avaliação da solidez à luz, as amostras foram expostas à luz solar por um período de 3 semanas. No final das 3 semanas, foi realizada uma análise visual das amostras, comparando a parte exposta à luz com a parte protegida da luz. Para o caso da indústria têxtil, seria necessário fazer uma avaliação da solidez à luz conforme explicado no Apêndice C.

3.7 Avaliação da solidez à lavagem

Para avaliação da solidez à lavagem, simulou-se o processo de lavagem no mesmo equipamento onde se realizaram os ensaios de tingimento. Para cada amostra foram realizados dois ciclos de lavagem a 40 °C durante 30 min, um com água corrente ou outro com detergente. Como detergente, utilizou-se o detergente não-fosfatado ECE, indicado na norma EN ISO 105-C06:2010 (a uma concentração de 4 g/L). Para o caso dos pigmentos sensíveis a pH básico, usou-se um detergente neutro, *Diadivin UN* (na concentração de 0,2 g/L). Após as lavagens, as amostras foram enxaguadas com água corrente e secas de acordo com o descrito na Secção 3.3. Para avaliar se houve alterações de cor significativas, foi calculado o coeficiente de variação entre as coordenadas de cor das amostras lavadas e não lavadas (Equação 4),

tendo-se estabelecido que valores de CV (%) superiores a 10 % correspondiam a alterações de cor significativas.

$$CV (\%) = \frac{\sigma_{antes e após a lavagem}}{|\bar{X}_{antes e após a lavagem}|} \quad (4)$$

em que $\sigma_{antes e após a lavagem}$ corresponde ao desvio padrão de todos os valores das coordenadas de cor calculados antes e após a lavagem e $|\bar{X}_{antes e após a lavagem}|$ corresponde ao módulo da média de todos os valores das coordenadas de cor calculados antes e após a lavagem. Para o caso da indústria têxtil, seria necessário fazer uma avaliação da solidez à lavagem conforme explicado no Apêndice C.

4 Resultados e Discussão

Este capítulo apresenta os resultados obtidos nos ensaios de tingimento por esgotamento utilizando pigmentos extraídos de algas, entre os quais, a ficocianina, clorofilina, fucoxantina e astaxantina. Para além disso, também foi testado o uso de biomassa para o tingimento.

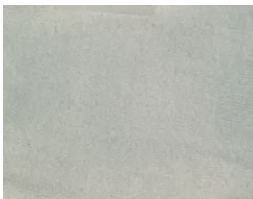
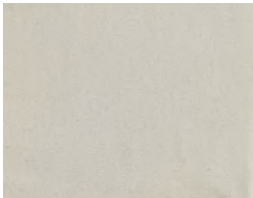
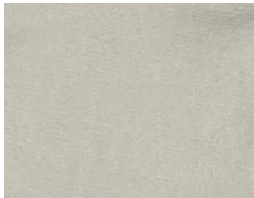
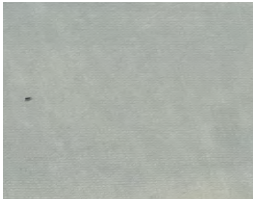
4.1 Tingimento com ficocianina

4.1.1 Ensaios preliminares

Numa primeira fase, começou-se por avaliar o tingimento dos dois substratos têxteis (algodão e algodão cationizado) com ficocianina. Nestes ensaios fizeram-se variar as quantidades de pigmento utilizadas nas soluções de banho, tendo-se testado as concentrações de 1, 2 e 4 % (m/m), e, para cada concentração, testaram-se diferentes gamas de pH (ácido, neutro e básico). Em todos eles fixou-se a temperatura e o tempo de tingimento (50 °C e 120 min, respetivamente) e utilizou-se um gradiente de aquecimento de 2 °C/min.

O aspeto visual das amostras resultantes destes ensaios é apresentado na Tabela 5. A Tabela 6 apresenta as coordenadas de cor obtidas apenas para os ensaios realizados com algodão cationizado, já que foram os únicos a apresentar uma tonalidade azul. De salientar que não são apresentados os resultados para pH básico, uma vez que, aquando do ajuste do pH da solução de banho, esta perdeu totalmente a cor. Isto ocorreu porque a pH básico ocorre a degradação da ficocianina [62] (Figura B. 2).

Tabela 5 – Amostras resultantes dos ensaios de tingimento de algodão e algodão cationizado com diferentes concentrações de ficocianina (1,2 e 4 % m/m) e diferentes gamas de pH (ácido e neutro), mantendo a temperatura, tempo e gradiente de aquecimento constantes (50 °C, 120 min e 2 °C/min, respetivamente)

Amostra	pH	1 %	2 %	4 %
Algodão	Ácido			
	Neutro			
Algodão cationizado	Ácido			

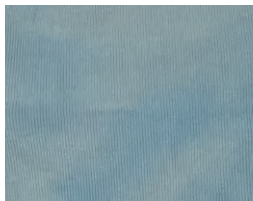
Amostra	pH	1 %	2 %	4 %
	Neutro			

Tabela 6 – Valores de K/S , e respectivos CV (%), e das coordenadas de cor das amostras resultantes dos ensaios de tingimento de algodão cationizado com diferentes concentrações de ficocianina (1, 2 e 4 % (m/m)) e diferentes gamas de pH (ácido e neutro), mantendo a temperatura, tempo e gradiente de aquecimento constantes (50 °C, 120 min e 2 °C/min, respectivamente)

C (% m/m)	pH	K/S	$CV_{K/S}$ (%)	L^*	a^*	b^*
1 %	Ácido	$0,17 \pm 0,02$	11	87 ± 1	$-3,8 \pm 0,5$	0 ± 1
	Neutro	$0,22 \pm 0,04$	19	$83,3 \pm 0,6$	$-5,1 \pm 0,4$	-4 ± 1
2 %	Ácido	$0,33 \pm 0,05$	15	80 ± 1	$-8,1 \pm 0,7$	$-8,7 \pm 1,0$
	Neutro	$0,38 \pm 0,04$	11	77 ± 1	$-7,5 \pm 0,5$	$-8,1 \pm 0,8$
4 %	Ácido	$0,38 \pm 0,07$	18	$78,8 \pm 0,6$	$-7,6 \pm 0,9$	-10 ± 1
	Neutro	$0,43 \pm 0,07$	16	$77,0 \pm 0,8$	$-6,9 \pm 0,8$	-10 ± 2

Os valores apresentados correspondem à média $\pm$ desvio padrão de dois ensaios independentes.

Pela análise da Tabela 5, é possível observar diferenças de cor (em termos de tom e intensidade) em todas as amostras, com as amostras de algodão cationizado a apresentarem tons de azul mais intensos. Estes resultados vão de encontro ao que era esperado devido ao processo de cationização a que as fibras de algodão foram submetidas, um processo que confere cargas positivas à fibra, melhorando a interação fibra-pigmento, em particular no caso dos corantes ou pigmentos aniônicos, como é o caso da ficocianina [45]. A introdução destes locais catiónicos melhora as interações eletrostáticas entre as partículas de pigmento e o algodão cationizado, levando a uma adsorção melhorada e a uma maior eficiência de tingimento [77].

Estes resultados são comprovados pelos valores de K/S obtidos, que foram superiores nos ensaios em que se utilizou o algodão cationizado, indicando um maior rendimento colorístico [78]. Além disso, nestas amostras verificou-se um valor de b^* (relativo às coordenadas CIELab) mais negativo, o que demonstra uma maior intensidade da cor azul (dados não apresentados para o caso do algodão não cationizado). Dado o baixo rendimento colorístico das amostras de algodão não cationizado, os ensaios seguintes foram realizados apenas nas amostras previamente tratadas por este processo. Assim, comparando os resultados obtidos para o substrato cationizado usando diferentes concentrações de pigmento (Tabela 6), é de notar que apenas as amostras tingidas com 1 % (m/m) apresentam muito pouca cor, podendo-se afirmar que esta concentração poderá ter sido limitante para o processo de tingimento e que o aumento da concentração de pigmento resulta em tingimentos mais eficientes. Isto porque o aumento da concentração de pigmento aumenta a disponibilidade de pigmento que pode ser

efetivamente ligado às fibras, aumentando a intensidade da cor. Estes resultados podem também ser confirmados pelos valores de K/S e pela coordenada b^* , que, em módulo, foram superiores nas amostras tingidas com 2 e 4 % (m/m) de ficocianina. Por último, comparando as amostras obtidas nos tingimentos com diferentes gamas de pH (ácido e neutro), verifica-se que não existem diferenças significativas ao nível da intensidade e tonalidade da cor, sendo estes resultados também comprovados pelos valores de K/S e coordenada b^* obtidos. Quanto aos valores obtidos nestes ensaios e em estudos semelhantes reportados na literatura, verifica-se que os valores de K/S obtidos neste estudo para as concentrações de 2 e 4 % (m/m) de ficocianina variaram entre 0,33 e 0,43 e que um estudo semelhante realizado com 5 % (m/m) do mesmo pigmento resultou num K/S ligeiramente superior, 0,53 [38]. Estes resultados indicam que a intensidade da cor obtida nestes ensaios não se afasta dos valores reportados na literatura. Contudo, apesar dos resultados promissores obtidos nos ensaios com 2 e 4 % (m/m) de ficocianina, verifica-se que todas as amostras resultantes deste processo apresentaram manchas, o que é comprovado pelos valores de $CV_{K/S}$ superiores a 10 %, que indicam que a intensidade de cor apresenta uma variação superior a 10 % em diferentes pontos do substrato têxtil tingido. Desta forma, será necessário otimizar outros parâmetros do processo de tingimento para garantir tingimentos uniformes. De maneira a perceber a eficiência da adsorção do pigmento pelo material tingido, ou seja, a quantidade de corante que foi realmente fixada na fibra durante o processo de tingimento, calculou-se a taxa de esgotamento para cada ensaio, sendo os valores apresentados na Tabela 7. Tal como para a apresentação das amostras, não são apresentados valores de taxa de esgotamento para pH básico, uma vez que nestes ensaios ocorreu a degradação da ficocianina, não sendo possível dar continuidade ao processo de tingimento [62].

Tabela 7 - Taxas de esgotamento determinadas para os ensaios de tingimento com diferentes concentrações de ficocianina (1,2 e 4 % m/m) e diferentes gamas de pH (ácido e neutro), mantendo a temperatura, tempo e gradiente de aquecimento constantes (50 °C, 120 min e 2 °C/min, respetivamente)

Substrato têxtil	pH	Concentração de ficocianina (% m/m)		
		1	2	4
Algodão	Ácido	≈100	76 ± 4	39 ± 2
Algodão cationizado		≈100	93 ± 6	67 ± 6
Algodão	Neutro	≈100	77 ± 2	17 ± 13
Algodão cationizado		≈100	98 ± 3	35 ± 8

Os valores apresentados correspondem à média ± desvio padrão de dois ensaios independentes.

De acordo com a Tabela 7, é de notar que, independentemente do tipo de malha utilizada, quanto menor a concentração de pigmento utilizada em cada solução, maior é a taxa de esgotamento. Relativamente à concentração de 1 % (m/m), verificaram-se taxas de esgotamento na ordem dos 100 %, o que indica que todo o pigmento presente em solução foi transferido para a malha (nestes casos a solução de banho ficou completamente incolor). O facto de haver esgotamento completo do corante presente em solução demonstra que poderá ser necessário adicionar maior quantidade de pigmento à solução de banho para garantir que o substrato têxtil fica saturado com o pigmento utilizado.

Comparando a taxa de esgotamento dos ensaios realizados com 2 e 4 % (m/m) de ficocianina, verificaram-se valores de taxa de esgotamento inferiores a 100 %, o que denota que estas concentrações de pigmento poderão estar em excesso para o tingimento destes substratos têxteis ou que o pigmento não tem boa afinidade para a fibra do algodão. De facto, se compararmos as taxas de esgotamento obtidas com 2 e 4 % (m/m) de ficocianina nos substratos de algodão e algodão cationizado, verifica-se um valor significativamente superior nos substratos de algodão cationizado, que resulta da maior interação entre o pigmento e a fibra conferido pelo processo de cationização [77]. Contudo, mesmo nos substratos de algodão cationizado não se atinge os 100 % de esgotamento de pigmento: com 2 % (m/m), os valores obtidos foram de 93 ± 6 % e 98 ± 3 %, e com 4 % (m/m), os valores foram ainda mais baixos, 67 ± 6 % e 35 ± 8 %, respetivamente. Desta forma, pode considerar-se que a concentração ótima de ficocianina para o tingimento de algodão cationizado nestas condições deverá ser próximo de 2 % (m/m).

4.1.2 Otimização do processo

Como as características de difusão dos corantes na malha podem ser influenciadas pelo gradiente de aquecimento, sendo que gradientes baixos proporcionam uma melhor difusão e qualidade de tingimento, reduzindo as manchas [79], numa primeira fase de otimização reduziu-se o gradiente de aquecimento de 2 °C/min para 1 °C/min para melhorar este aspeto. Posteriormente, foram realizados ensaios com tempos inferiores (60 e 90 min) e utilizando temperaturas mais baixas (40 e 35 °C).

4.1.2.1 Diminuição do gradiente de aquecimento

Na Tabela 8 é possível visualizar as amostras resultantes do tingimento com gradiente de aquecimento de 1 °C/min para as concentrações de 2 e 4 % (m/m) de ficocianina e para pH ácido e neutro. Já a Tabela 9 apresenta os valores de K/S e respetivo CV (%) e as coordenadas de cor obtidas para as mesmas amostras.

Tabela 8 - Amostras resultantes dos ensaios de tingimento de algodão cationizado com diferentes concentrações de ficocianina (2 e 4 % m/m) e diferentes gamas de pH (ácido e neutro) e gradiente de aquecimento de 1 °C/min, mantendo a temperatura e tempo utilizados anteriormente (50 °C e 120 min, respetivamente)

pH	2 %	4 %
Ácido		
Neutro		

Tabela 9 – Valores de K/S e respectivos CV (%) e coordenadas de cor das amostras resultantes dos ensaios de tingimento de algodão cationizado com diferentes concentrações de ficocianina (2 e 4 % m/m) e diferentes gamas de pH (ácido e neutro) e gradiente de aquecimento de 1 °C/min, mantendo a temperatura e tempo utilizados anteriormente (50 °C e 120 min, respetivamente)

C (% m/m)	pH	K/S	$CV_{K/S}$ (%)	L^*	a^*	b^*
2 %	Ácido	$0,39 \pm 0,14$	4	$78,5 \pm 0,6$	$-8,3 \pm 0,3$	$-10,6 \pm 0,8$
	Neutro	$0,42 \pm 0,04$	10	$76,9 \pm 0,9$	$-8,7 \pm 0,4$	-9 ± 1
4 %	Ácido	$0,38 \pm 0,02$	5	$79,2 \pm 0,4$	$-8,5 \pm 0,3$	$-10,7 \pm 0,6$
	Neutro	$0,34 \pm 0,03$	9	$78,2 \pm 0,5$	$-6,9 \pm 0,4$	$-8,6 \pm 0,9$

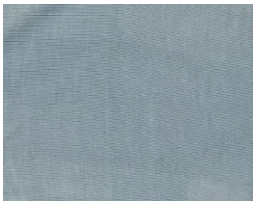
Os valores apresentados correspondem à média $\pm$ desvio padrão de dois ensaios independentes.

Tal como para os ensaios iniciais onde se testaram diferentes concentrações de ficocianina e diferentes gamas de pH, a variação destes dois parâmetros não evidencia diferenças significativas em termos de intensidade de cor e tonalidade, o que se comprova também pelos valores de K/S e coordenada b^* , que não variaram significativamente com a concentração de pigmento nem com o pH. A título de exemplo, para concentrações de ficocianina de 2 % (m/m) os valores de K/S variaram entre $0,39 \pm 0,14$ e $0,42 \pm 0,04$ e os valores de b^* variaram entre $-10,6 \pm 0,8$ e -9 ± 1 . Ao nível do pH, no caso do pH ácido, por exemplo, o valor de K/S oscilou entre $0,39 \pm 0,14$ e $0,38 \pm 0,02$ e o valor de b^* variou entre $-10,7 \pm 0,6$ e $-10,6 \pm 0,8$. Para além disso, verificaram-se valores de K/S semelhantes aos reportados na literatura para o tingimento com 5 % (m/m) de ficocianina [38]. A principal diferença observada nestes ensaios realizados com um gradiente de aquecimento inferior está relacionada com a uniformidade do tingimento que se consegue observar nas amostras obtidas, uma vez que não se observaram manchas. Além disso, estes resultados podem ser comprovados pelos valores de $CV_{K/S}$ (%), que foram menores ou iguais a 10 % para todas as condições testadas. Estes resultados comprovam que o gradiente de aquecimento tem um papel fundamental no processo de tingimento, permitindo uma melhor interação entre o pigmento e a fibra e garantindo a uniformidade da cor ao longo do substrato têxtil.

4.1.2.2 Otimização do tempo de tingimento

Após os resultados promissores obtidos com a redução do gradiente de aquecimento, procedeu-se à otimização de outros parâmetros importantes do processo de tingimento. Em primeiro lugar, reduziu-se o tempo de tingimento para metade do tempo utilizado anteriormente, no caso, de 120 para 60 min. Na Tabela 10 são apresentadas as amostras resultantes dos ensaios de tingimento realizados durante 60 min para concentrações de ficocianina de 2 e 4 % (m/m) e pH ácido e neutro.

Tabela 10 - Amostras resultantes dos ensaios de tingimento de algodão cationizado com diferentes concentrações de ficocianina (2 e 4 % m/m) e diferentes gamas de pH (ácido e neutro), gradiente de aquecimento de 1 °C/min e tempo de tingimento de 60 min, mantendo a temperatura utilizada anteriormente (50 °C)

pH	2 %	4 %
Ácido		
Neutro		

Pela análise visual das amostras obtidas após redução do tempo de tingimento para 60 min, verificou-se que as amostras preparadas com 2 % (m/m) de ficocianina apresentaram manchas, o que ficou comprovado pelos valores de $CV_{K/S}$ (%) determinados para estas amostras, apresentados na Tabela 11. Neste caso, como o processo de tingimento por esgotamento foi efetuado num período muito curto, pode não ter decorrido tempo suficiente para a penetração e ligação do pigmento nas fibras têxteis. Por esta razão, o pigmento pode não se ter distribuído uniformemente, o que levou à formação de manchas. Por outro lado, as amostras resultantes do tingimento com 4 % (m/m) de pigmento e um tempo de tingimento de 60 min não apresentaram manchamento, o que pode ser comprovado pelo $CV_{K/S}$ (%) obtido para estas amostras, que foi menor ou igual a 10 % (tal como se pode verificar na Tabela 11). Neste caso a maior uniformidade da cor poderá estar relacionada com a maior concentração de pigmento disponível, que terá compensado o facto de se ter utilizado um tempo de tingimento inferior. Desta forma, é possível afirmar que para uma concentração de ficocianina de 4 % (m/m), o tempo de tingimento pode ser reduzido para 60 min, obtendo-se bons resultados em termos de intensidade e uniformidade de cor. Contudo, para avaliar a pertinência de se reduzir o tempo de tingimento para 60 min, deverá ser feita uma análise económica com vista à determinação dos custos do processo para estes dois cenários: 2 % (m/m) pigmento durante 120 min *versus* 4 % (m/m) de pigmento durante 60 min. Relativamente às gamas de pH testadas, tal como tinha sido observado anteriormente, não se verificam diferenças significativas ao nível da intensidade e tonalidade da cor azul. De facto, para a concentração de 4 % (m/m), o valor de K/S variou entre $0,36 \pm 0,04$ e $0,37 \pm 0,03$ e o valor da coordenada b variou entre -10 ± 1 e $-8,0 \pm 0,9$.

Tabela 11 - Valores de K/S e respetivo CV (%) e coordenadas de cor das amostras resultantes dos ensaios de tingimento de algodão cationizado com diferentes concentrações de ficocianina (2 e 4 % m/m) e diferentes gamas de pH (ácido e neutro), gradiente de aquecimento de 1 °C/min e tempo de tingimento de 60 min, mantendo a temperatura utilizada anteriormente (50 °C)

C (% m/m)	pH	K/S	$CV_{K/S}$ (%)	L^*	a^*	b^*
2 %	Ácido	$0,24 \pm 0,03$	14	$82,7 \pm 0,1$	$-7,1 \pm 0,3$	$-8,1 \pm 0,7$
	Neutro	$0,36 \pm 0,05$	14	79 ± 2	$-8,2 \pm 0,4$	$-9,5 \pm 0,7$
4 %	Ácido	$0,36 \pm 0,04$	10	79 ± 1	$-8,6 \pm 0,5$	-10 ± 1
	Neutro	$0,37 \pm 0,03$	9	$77,6 \pm 0,6$	$-7,7 \pm 0,5$	$-8,0 \pm 0,9$

Os valores apresentados correspondem à média $\pm$ desvio padrão de dois ensaios independentes.

Devido às manchas observadas para a concentração de pigmento de 2 % (m/m), decidiu-se aumentar o tempo de tingimento para 90 min, de maneira a avaliar se as manchas persistiam nestas condições. Os resultados das amostras obtidas são apresentados na Figura 8. A Tabela 12 apresenta os valores de K/S , o respetivo CV e as coordenadas de cor obtidos para estas amostras.

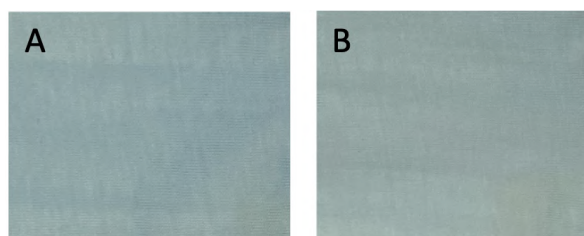


Figura 8 - Amostras resultantes dos ensaios de tingimento de algodão cationizado com concentração de ficocianina de 2 % (m/m), diferentes gamas de pH (ácido e neutro), gradiente de aquecimento de 1 °C/min e tempo de tingimento de 90 min, mantendo a temperatura utilizada anteriormente (50 °C): A – pH ácido; B – pH neutro.

Tabela 12 - Valores de K/S e respetivo CV (%) e coordenadas de cor das amostras resultantes dos ensaios de tingimento de algodão cationizado com concentração de ficocianina de 2 % (m/m), diferentes gamas de pH (ácido e neutro), gradiente de aquecimento de 1 °C/min e tempo de tingimento de 90 min, mantendo a temperatura utilizada anteriormente (50 °C)

C (% m/m)	pH	K/S	$CV_{K/S}$ (%)	L^*	a^*	b^*
2 %	Ácido	$0,29 \pm 0,07$	24	81 ± 2	-8 ± 1	-8 ± 2
	Neutro	$0,35 \pm 0,04$	11	79 ± 1	$-8,2 \pm 0,4$	$-7,8 \pm 0,8$

Os valores apresentados correspondem à média $\pm$ desvio padrão de dois ensaios independentes.

Pela análise da Figura 8, verifica-se que as manchas persistiram mesmo após o aumento do tempo de tingimento para 90 min, em ambas as gamas de pH testadas. De facto, pela análise dos $CV_{K/S}$ apresentados na Tabela 12, verifica-se uma grande variação na intensidade da cor nestes substratos têxteis (24 e 11 %, para pH ácido e neutro, respetivamente), o que indica que o aumento de tempo de tingimento para 90 min não foi suficiente para promover a saturação do substrato têxtil com o pigmento. Assim, pode-se afirmar que dos três tempos de tingimento testados, o tempo ótimo para a concentração de ficocianina de 2 % (m/m) é de 120 min.

4.1.2.3 Otimização da temperatura de tingimento

De forma a otimizar a temperatura do processo, realizou-se o processo de tingimento otimizado até ao momento para concentrações de ficocianina de 2 e 4 % (m/m) e pH ácido e neutro, a temperaturas mais baixas: 40 e 35 °C. Os resultados das amostras preparadas com 2 % (m/m) de ficocianina são apresentados na Figura 9, enquanto os resultados das amostras obtidas com 4 % (m/m) do mesmo pigmento são apresentados na Figura 10. Assim, para a concentração de 2 %, o processo foi realizado durante 120 min, Figura 9, e para a concentração de 4 % durante 60 min, Figura 10.

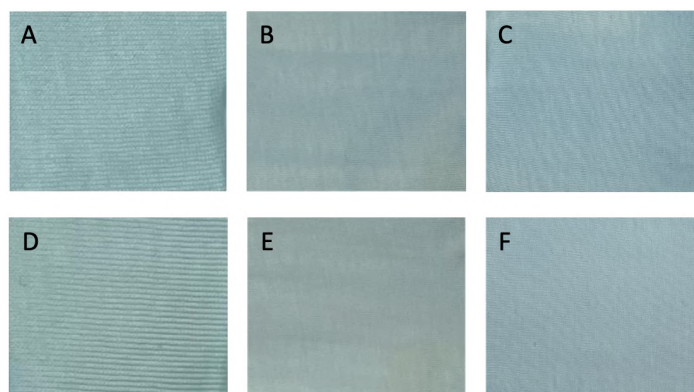


Figura 9 - Amostras resultantes dos ensaios de tingimento de algodão cationizado com concentração de ficocianina de 2 % (m/m), gradiente de aquecimento 1 °C/min e tempo de tingimento de 120 min para pH ácido (A, B e C) e pH neutro (D, E e F), em que: A e D - tingidas a 50 °C; B e E - tingidas a 40 °C; C e F – tingidas a 35 °C.

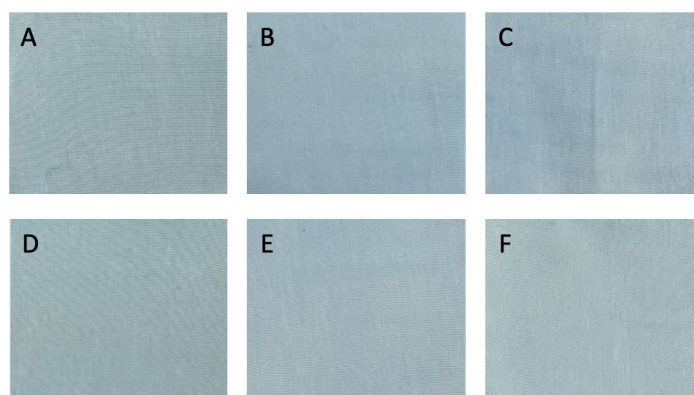


Figura 10 - Amostras resultantes dos ensaios de tingimento de algodão cationizado com concentração de ficocianina de 4 % (m/m), gradiente de aquecimento 1 °C/min e tempo de tingimento de 60 min para pH ácido (A, B e C) e pH neutro (D, E e F), em que: A e D - tingidas a 50 °C; B e E - tingidas a 40 °C; C e F – tingidas a 35 °C.

Analisando a Figura 9, verifica-se que a redução da temperatura de tingimento nos ensaios com 2 % (m/m) de ficocianina resultou em tingimentos menos uniformes e com maior tendência para manchas. Estes resultados foram comprovados pelos valores de $CV_{K/S}$ (%) determinados para estas amostras, que foram superiores a 10 % (dados não apresentados no presente documento). No caso dos ensaios realizados com 4 % (m/m) de ficocianina, verifica-se que apenas as amostras realizadas à temperatura de 35 °C apresentaram manchas, o que indica que a temperatura de tingimento poderá ser reduzida para 40 °C, caso seja economicamente viável usar uma concentração de pigmento superior. Assim, dos resultados de otimização da temperatura de tingimento determinados pela avaliação visual

das amostras obtidas, é possível afirmar que as condições ótimas para o tingimento com concentração de ficocianina de 2 % (m/m) foram 120 min a 50 °C, e que as mesmas condições para 4 % (m/m) de ficocianina foram 60 min, 40 °C.

Assim, as amostras obtidas nestas condições determinadas como ótimas foram avaliadas quanto à sua solidez à lavagem e à luz. Na Figura 11 são apresentados os resultados de solidez à lavagem (com água e detergente ECE não fosfatado) e solidez à luz para as amostras preparadas com 2 % (m/m) de ficocianina e a Figura 12 apresenta os mesmos resultados para as amostras preparadas com 4 % (m/m) do mesmo pigmento. Para uma análise quantitativa da solidez à lavagem, na Tabela 13 são apresentados os valores de K/S e coordenadas de cor CIELab das amostras originais e ainda o CV (%) relativo ao K/S e à coordenada b^* antes e após a lavagem com água. Para a solidez à luz não foi possível fazer a determinação do CV relativo ao K/S e à coordenada b^* , porque a dimensão das amostras era muito pequena e não permitiu a medição destes parâmetros em 6 pontos diferentes.

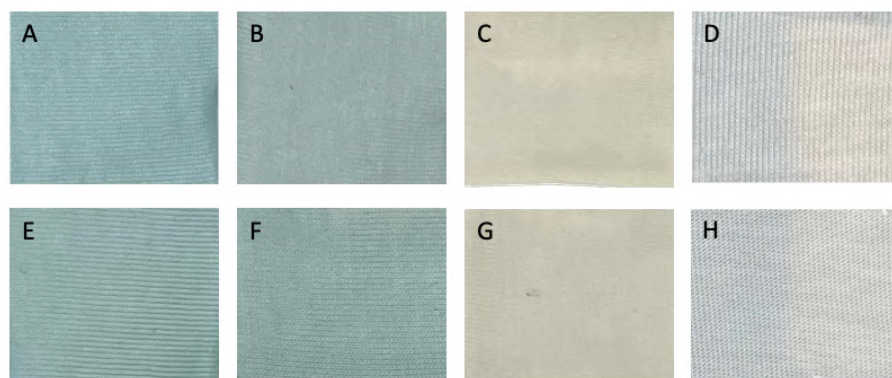


Figura 11 - Amostras resultantes dos ensaios de tingimento de algodão cationizado com concentração de ficocianina de 2 % (m/m), gradiente de aquecimento 1 °C/min, tempo de tingimento de 120 min e temperatura de 50 °C para pH ácido (A, B, C e D) e básico (E, F, G e H): A e E - antes da lavagem; B e F - após lavagem com água corrente; C e G - após lavagem com detergente não fosfatado; D e H - após 3 semanas de exposição à luz solar.

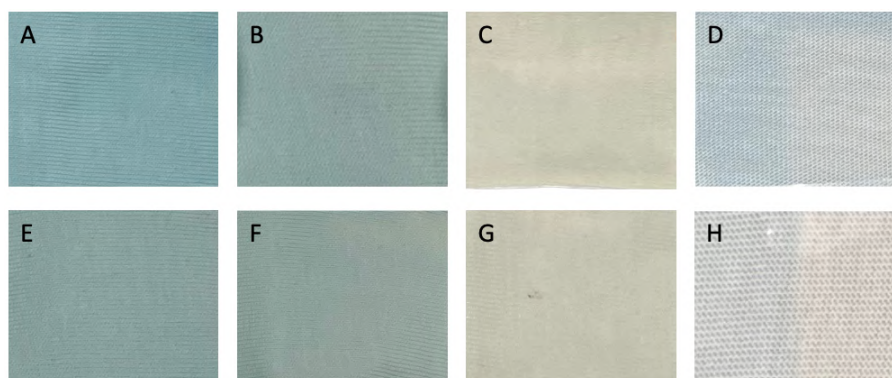


Figura 12 - Amostras resultantes dos ensaios de tingimento de algodão cationizado com concentração de ficocianina de 4 % (m/m), gradiente de aquecimento 1 °C/min, tempo de tingimento de 60 min e temperatura de 40 °C para pH ácido (A, B, C e D) e básico (E, F, G e H): A e E - antes da lavagem; B e F - após lavagem com água corrente; C e G - após lavagem com detergente não fosfatado; D e H - após 3 semanas de exposição à luz solar.

Tal como todos os ensaios realizados anteriormente, visualmente não se verificam diferenças significativas nas amostras preparadas a pH ácido e neutro, nem no seu comportamento após lavagem e exposição à luz.

Relativamente ao seu comportamento com a lavagem, verifica-se que todas as amostras perderam ligeiramente a cor quando lavadas com água corrente (Figuras 11.B, 11.F, 12.B e 12.F). Já após lavagem com o detergente não fosfatado, a perda de cor foi praticamente total, deixando de ser perceptível a tonalidade azul das amostras (Figura 11.C, 11.G, 12.C e 12.G). Neste caso, a perda de cor está relacionada com a natureza básica do detergente utilizado, que é de aproximadamente 11. Como a pH elevado a ficocianina sofre uma degradação significativa, a utilização deste detergente levou à decomposição do pigmento ligado às fibras, resultando na restauração da cor original do substrato têxtil [62]. Os valores de $CV_{K/S}$ (%) e CV_{b^*} determinados após a lavagem com água (apresentados na Tabela 13) confirmam esta variação significativa na intensidade da cor e na tonalidade azul, mesmo nas amostras lavadas apenas com água. Nestas amostras, o K/S das amostras lavadas com água corrente apresentou CV (%) entre 19 e 31 % e a coordenada b^* apresentou valores de CV (%) entre 24 e 42 %. Relativamente à solidez à luz, pela análise das Figuras 11.D, 11.H, 12.D e 12.H verifica-se que nenhuma das amostras manteve a sua cor após exposição à luz solar durante três semanas, o que indica que estas amostras não apresentam solidez à luz. Isto justifica-se pelo tipo de pigmento utilizado, que é um pigmento essencial no processo de fotossíntese das algas (processo de captação de energia da luz solar para conversão em energia química para as células) e, por isso, é altamente responsivo à luz.

Tabela 13 - Valores de K/S , e respetivo CV , e das coordenadas de cor das amostras de tingimento com ficocianina preparadas nas condições otimizadas e $CV_{K/S}$ (%) e CV_{b^*} após lavagem com água

C (% m/m)	pH	K/S	$CV_{K/S}$ (%)	L^*	a^*	b^*	$CV_{K/S}$ Após lavagem (%)	CV_{b^*} Após lavagem (%)
2 %	Ácido	$0,4 \pm 0,1$	4	$78,5 \pm 0,6$	$-8,3 \pm 0,3$	$-10,6 \pm 0,8$	19	29
	Neutro	$0,42 \pm 0,04$	10	$76,9 \pm 0,9$	$-8,7 \pm 0,4$	-9 ± 1	31	24
4 %	Ácido	$0,41 \pm 0,03$	8	$79,2 \pm 0,5$	$-8,9 \pm 0,8$	-12 ± 1	22	42
	Neutro	$0,35 \pm 0,03$	9	$79,4 \pm 0,6$	$-7,9 \pm 0,4$	-11 ± 1	22	39

Os valores apresentados correspondem à média $\pm$ desvio padrão de dois ensaios independentes.

Apesar de todo o processo de otimização realizado até este ponto, os resultados de solidez à lavagem e à luz demonstraram que o processo utilizado para o tingimento com ficocianina carece ainda de algumas otimizações adicionais, especialmente no que se refere ao aumento da solidez da cor a estes dois parâmetros.

4.1.2.4 Mordentagem

De forma a melhorar a solidez à lavagem e à luz das amostras tingidas com ficocianina, foram utilizados os mordentes alúmen de potássio e ácido tânico, os quais foram aplicados por três métodos diferentes, na seguinte ordem: co-mordentagem, pré-mordentagem e pós-mordentagem. Todos estes

ensaios foram realizados para uma concentração de ficocianina de 4 % (m/m), pH ácido e neutro, a 50 °C, com um tempo de tingimento de 120 min e um gradiente de aquecimento de 1 °C/min.

4.1.2.4.1 Alúmen de potássio

Co-mordentagem

Em primeiro lugar, realizaram-se ensaios de co-mordentagem, nos quais se testaram as seguintes concentrações de alúmen de potássio: 0,1, 0,2, 0,3, 0,6 e 1,2 g/L. A seleção destas concentrações foi feita com base em alguns estudos reportados na literatura com o uso deste mordente para otimização de processos de tingimento com pigmentos/corantes naturais [37, 38]. Os resultados de tingimento com co-mordentagem são apresentados na Figura 13.

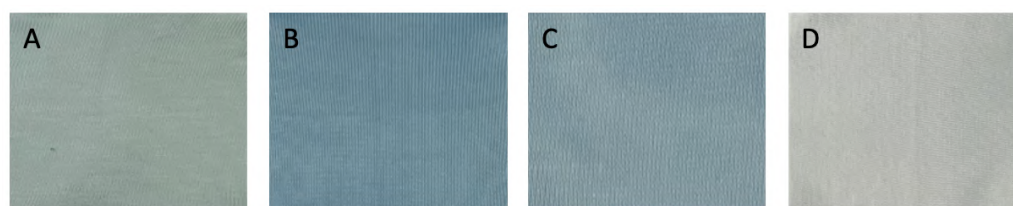


Figura 13 – Amostras resultantes do tingimento com ficocianina (4 % m/m) usando co-mordentagem com alúmen de potássio em diferentes concentrações: A – 0,1 g/L; B – 0,2 g/L; C – 0,3 g/L; D – Exemplo de amostra com 0,6 e 1,2 g/L.

Estes ensaios permitiram perceber qual a concentração de mordente mais adequada para se obter um maior rendimento colorístico. Pela figura anterior, pode-se observar que, dependendo da quantidade de mordente utilizada, o tom de azul varia. Assim, pode-se afirmar que para uma concentração de alúmen de potássio de apenas 0,1 g/L (Figura 13.A), a cor azul não foi tão intensa como para as concentrações de 0,2 e 0,3 g/L (Figuras 13.B e 13.C, respetivamente). Para concentrações de alúmen de potássio de 0,6 e 1,2 g/L (Figura 13.D), as amostras resultantes não tinham cor. Isto acontece porque quantidades excessivas deste mordente resultarem na formação de uma camada densa na superfície do substrato têxtil, o que impede que o pigmento penetre e se ligue eficazmente na fibra, resultando numa fraca absorção do pigmento pelo substrato. Quanto à uniformidade dos tingimentos obtidos utilizando co-mordentagem com alúmen de potássio, verificou-se que todas as amostras apresentaram manchas, o que significa que a co-mordentagem não favoreceu a ligação uniforme do pigmento à fibra de algodão cationizado. Contudo, a utilização de mordente tinha como principal objetivo a melhoria da solidez da cor à lavagem e à luz. Desta forma, realizaram-se ensaios de avaliação da solidez à lavagem (através de duas lavagens com detergente neutro, para evitar a degradação da ficocianina por aumento do pH) e solidez à luz (por exposição das amostras à luz solar durante três semanas) para as amostras preparadas obtidas com co-mordentagem a uma concentração de alúmen de potássio de 0,3 g/L. Esta avaliação foi feita para estas amostras, uma vez que foi para a concentração de 0,3 g/L de alúmen de potássio que se obteve o maior valor de K/S , no caso $0,5 \pm 0,1$ (dados não apresentados). Na Figura 14 são apresentados os resultados de avaliação da solidez à lavagem e à luz e na Tabela 14 apresentam-

se o K/S e coordenadas de cor da amostra original e os CV relativos ao K/S e coordenada b^* após lavagem.

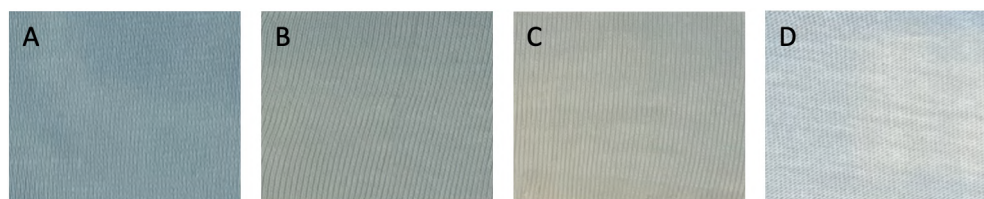


Figura 14 – Amostras resultantes do processo de tingimento com ficocianina e co-mordentagem com alumínio de potássio numa concentração de 0,3 g/L, em que: A - antes da lavagem; B - após 1 lavagem com detergente neutro; C – após 2 lavagens com detergente neutro; D – após 3 semanas de exposição à luz solar.

Tabela 14 - Valor de K/S , e respetivo CV , e das coordenadas de cor das amostras resultantes do processo de tingimento com ficocianina e co-mordentagem com alumínio de potássio numa concentração de 0,3 g/L e $CV_{K/S}$ (%) e CV_{b^*} após lavagem com detergente neutro

K/S	$CV_{K/S}$ (%)	L^*	a^*	b^*	$CV_{K/S}$ Após lavagem (%)	CV_{b^*} Após lavagem (%)
$0,5 \pm 0,1$	24	76 ± 3	$-8,6 \pm 0,5$	-14 ± 2	33	55

Os valores apresentados correspondem à média $\pm$ desvio padrão de dois ensaios independentes.

Analisando as Figuras 14.B e 14.C, verifica-se que houve perda de cor nas amostras lavadas com detergente neutro, o que indica que a co-mordentagem com alumínio de potássio não foi eficaz na solidez à lavagem. Estes resultados foram confirmados pelo elevado valor de $CV_{K/S}$ obtido, que foi de 55 %. Além disso, a co-mordentagem realizada não permitiu melhorar a solidez à luz das amostras, uma vez que se verificou a perda de cor na zona exposta à luz solar (Figura 14.D).

Pré-mordentagem

Seguidamente, realizaram-se ensaios de pré-mordentagem com uma concentração de alumínio de potássio igual a 0,3 g/L (selecionada com base nos resultados de co-mordentagem previamente apresentados), a pH ácido e neutro, estando representadas na Figura 15 as amostras tingidas e a respetiva solidez à lavagem e à luz. Na Tabela 15 são apresentados os valores de K/S e coordenadas de cor das amostras originais e os CV relativos ao K/S e coordenada b^* após lavagem.

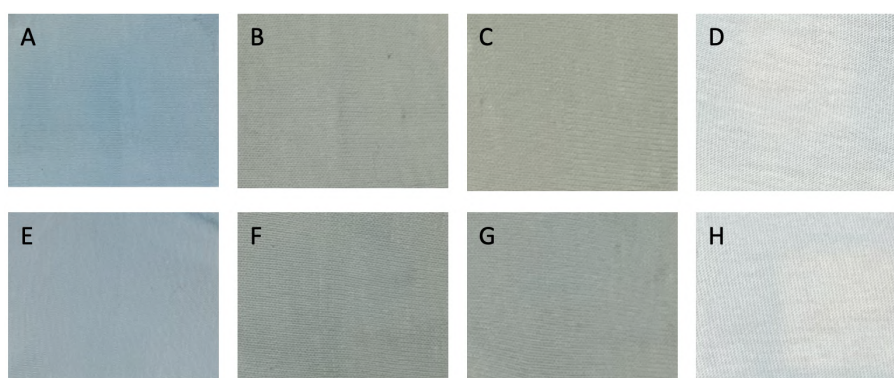


Figura 15 - Amostras resultantes do processo de tingimento com ficocianina e pré-mordentagem com alumínio de potássio numa concentração de 0,3 g/L para pH ácido (A, B, C e D) e pH neutro (E, F, G e H), em que: A e E - antes da lavagem; B e F - após 1 lavagem com detergente neutro; C e G – após 2 lavagens com detergente neutro; D e H – após 3 semanas de exposição à luz solar.

Tabela 15 - Valores de K/S , e respetivo CV (%), e das coordenadas de cor das amostras resultantes do processo de tingimento com ficocianina e pré-mordentagem com alúmen de potássio numa concentração de 0,3 g/L e $CV_{K/S}$ (%) e CV_{b^*} após lavagem com detergente neutro

pH	K/S	$CV_{K/S}$ (%)	L^*	a^*	b^*	$CV_{K/S}$ Após lavagem (%)	CV_{b^*} Após lavagem (%)
Ácido	$0,31 \pm 0,07$	23	80 ± 1	-8 ± 1	-9 ± 2	10	144
Neutro	$0,28 \pm 0,05$	17	80 ± 1	$-6,4 \pm 0,6$	-8 ± 1	11	46

Os valores apresentados correspondem à média $\pm$ desvio padrão de dois ensaios independentes.

Pela análise da Figura 15.A e 15.E, a pré-mordentagem permitiu obter a tonalidade azul característica da ficocianina, apresentando valores de K/S entre $0,31 \pm 0,07$ e $0,28 \pm 0,05$ e valores de b^* entre -9 ± 2 e -8 ± 1 para pH ácido e neutro, respetivamente (Tabela 15). Contudo, este tratamento não foi suficiente para garantir a solidez à lavagem e à luz das amostras tingidas com ficocianina, uma vez que se verificou uma alteração significativa na cor azul logo após a primeira lavagem com detergente neutro (Figura 15.B, 15.C, 15.F e 15.G) e o mesmo se verificou para a exposição à luz solar (Figura 15.D e 15.H). A alteração da cor azul após as lavagens foi notória visualmente e posteriormente comprovada pelos valores de CV_{b^*} determinados (144 e 46 % para pH ácido e neutro, respetivamente).

Pós-mordentagem

Por último, testou-se a pós-mordentagem para a mesma concentração de alúmen de potássio (0,3 g/L). Estes ensaios foram realizados a pH ácido e neutro, durante 15 e 30 min, estando representadas nas Figuras 16 e 17 as amostras tingidas e a respetiva solidez à lavagem e à luz. Na Tabela 16 são apresentados os valores de K/S e coordenadas de cor das amostras originais e os CV relativos ao K/S e coordenada b^* após lavagem.

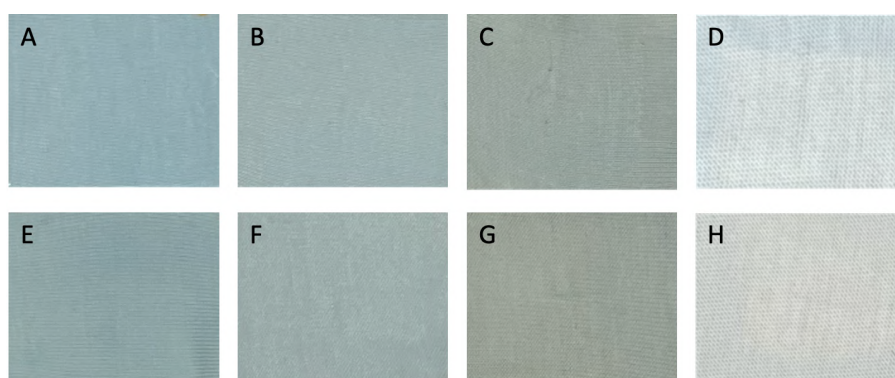


Figura 16 - Amostras resultantes do processo de tingimento com ficocianina e pós-mordentagem com alúmen de potássio numa concentração de 0,3 g/L para pH ácido, durante 15 min (A, B, C e D) e 30 min (E, F, G e H), em que: A e E - antes da lavagem; B e F - após 1 lavagem com detergente neutro; C e G - após 2 lavagens com detergente neutro; D e H - após 3 semanas de exposição à luz solar.

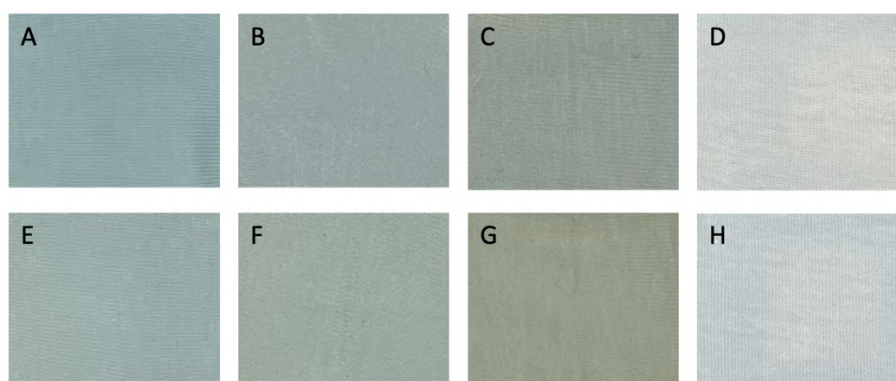


Figura 17 - Amostras resultantes do processo de tingimento com ficocianina e pós-mordentagem com alúmen de potássio numa concentração de 0,3 g/L para pH neutro, durante 15 min (A, B, C e D) e 30 min (E, F, G e H), em que: A e E - antes da lavagem; B e F - após 1 lavagem com detergente neutro; C e G - após 2 lavagens com detergente neutro; D e H - após 3 semanas de exposição à luz solar.

Tabela 16 - Valores de K/S , e respetivo CV (%), e das coordenadas de cor das amostras resultantes do processo de tingimento com ficocianina e pós-mordentagem com alúmen de potássio numa concentração de 0,3 g/L e $CV_{K/S}$ (%) e CV_{b^*} após lavagem com detergente neutro

pH	Tempo (min)	K/S	$CV_{K/S}$ (%)	L^*	a^*	b^*	$CV_{K/S}$ Após lavagem (%)	CV_{b^*} Após lavagem (%)
Ácido	15	$0,40 \pm 0,07$	17	$78,5 \pm 0,9$	-9 ± 1	-12 ± 1	104	36
	30	$0,32 \pm 0,02$	7	$79,9 \pm 0,5$	$-7,3 \pm 0,4$	$-10,0 \pm 0,5$	9	38
Neutro	15	$0,31 \pm 0,03$	10	$79,1 \pm 0,8$	$-7,1 \pm 0,4$	$-7,3 \pm 0,8$	8	38
	30	$0,30 \pm 0,03$	10	$79,1 \pm 0,8$	$-6,6 \pm 0,3$	$-7,1 \pm 0,7$	30	99

Os valores apresentados correspondem à média $\pm$ desvio padrão de dois ensaios independentes.

Pela análise da Figura 16 e 17, verifica-se que as amostras preparadas a pH ácido com pós-mordentagem apresentaram uma tonalidade de azul mais intensa, que foi posteriormente comprovada pelo menor valor de b^* apresentado na Tabela 16 para estas amostras (-12 ± 1 e $-10,0 \pm 0,5$, para pH ácido, e $-7,3 \pm 0,8$ e $-7,1 \pm 0,7$, para pH básico). Além disso, usando o processo de pós-mordentagem, foi possível obter amostras mais uniformes em termos de manchas. No entanto, nenhuma das condições de pós-mordentagem testadas resultou em amostras com boa solidez à lavagem e à luz, uma vez que se verificaram alterações significativas da cor após as lavagens com detergente neutro (Figura 16.B, 16.C, 16.F e 16.G e Figura 17.B, 17.C, 17.F e 17.G) e a exposição à luz solar (16.D e 16.H e Figura 17.D e 17.H). No caso da solidez à lavagem, a alteração da cor tornou-se ainda mais evidente pelos elevados valores de CV_{b^*} determinados para as amostras preparadas nestas condições após lavagem, que variaram entre 36 e 99 % (Tabela 16).

4.1.2.4.2 Ácido tânico

Co-mordentagem

Tal como para o alúmen de potássio, começou-se por realizar ensaios de co-mordentagem com ácido tânico utilizando-se diferentes concentrações deste mordente: 0,3, 0,5, 0,7 e 1 g/L. As amostras resultantes deste processo são apresentadas na Figura 18.

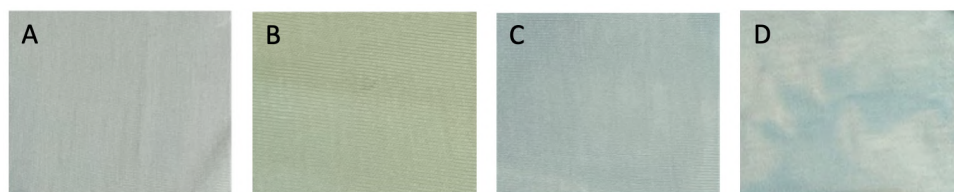


Figura 18 - Amostras resultantes do tingimento com ficocianina (4 % m/m) usando co-mordentagem com ácido tânico em diferentes concentrações: A – 0,3 g/L; B – 0,5 g/L; C – 0,7 g/L; D – 1 g/L.

Analisando a Figura 18, verifica-se que dependendo da quantidade de mordente utilizado, o tom de azul também varia, sendo que para a concentração de ácido tânico mais baixa, a amostra apresentou uma cor menos azulada (Figura 18.A) e para a concentração seguinte (0,5 g/L) obteve-se uma cor esverdeada (Figura 18.B). As amostras com 0,7 e 1 g/L de ácido tânico (Figura 18.C e 18.D) foram as que apresentaram uma tonalidade azul mais intensa, mas foram também as amostras que apresentaram um maior grau de manchamento. De facto, apenas a amostra preparada com 0,3 g/L não apresentou manchas (Figura 18.A).

Tendo em conta estes resultados, realizaram-se ensaios de solidez à lavagem e à luz para as amostras preparadas por co-mordentagem com ácido tânico numa concentração de 0,3 g/L. Na Figura 19 são apresentadas estas amostras e os respetivos resultados de solidez à lavagem e à luz. A Tabela 17 apresenta os valores de K/S e coordenadas de cor das amostras originais e os CV relativos ao K/S e coordenada b^* após lavagem.

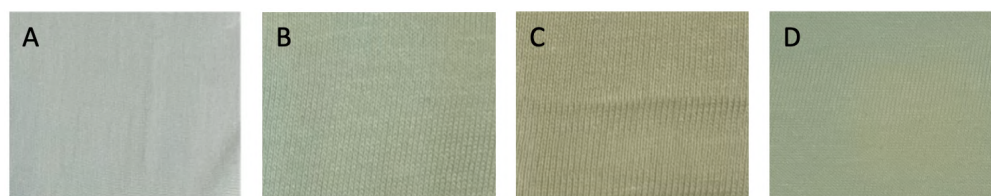


Figura 19 - Amostras resultantes do processo de tingimento com ficocianina e co-mordentagem com ácido tânico numa concentração de 0,3 g/L, em que: A - antes da lavagem; B - após 1 lavagem com detergente neutro; C - após 2 lavagens com detergente neutro; D - após 3 semanas de exposição à luz solar.

Tabela 17 - Valores de K/S , α e respetivo CV (%) e das coordenadas de cor das amostras resultantes do processo de tingimento com ficocianina e co-mordentagem com ácido tânico numa concentração de 0,3 g/L, e $CV_{K/S}$ (%) e CV_{b^*} após a lavagem com detergente neutro

K/S	$CV_{K/S}$ (%)	L^*	a^*	b^*	$CV_{K/S}$ Após lavagem (%)	CV_{b^*} Após lavagem (%)
$0,40 \pm 0,03$	8	$80,6 \pm 0,4$	$-6,4 \pm 0,5$	$0,0 \pm 0,9$	20	96

Os valores apresentados correspondem à média $\pm$ desvio padrão de dois ensaios independentes.

Como se pode observar pela Figura 19 e pela Tabela 17, a pré-mordentagem com ácido tânico numa concentração de 0,3 g/L não teve efeitos positivos na solidez à lavagem e à luz, tendo-se observado alterações significativas na intensidade da cor ($CV_{K/S}$ após lavagem foi de 20 %) e na tonalidade azul (CV_{b^*} foi de 96 %) após as lavagens com detergente neutro.

Pré-mordentagem

Após os ensaios de co-mordentagem, realizaram-se ensaios de pré-mordentagem com uma concentração de ácido tânico de 0,3 g/L, a pH ácido e neutro. Os resultados obtidos para pH ácido e respetiva solidez à lavagem e à luz são apresentados na Figura 20. Os resultados obtidos para pH neutro não são apresentados porque nestas condições a amostra apresentou um elevado grau de manchamento. Na Tabela 18 são apresentados os valores de K/S e coordenadas de cor das amostras originais obtidas por pré-mordentagem e ainda os CV relativos ao K/S e coordenada b^* após as lavagens.

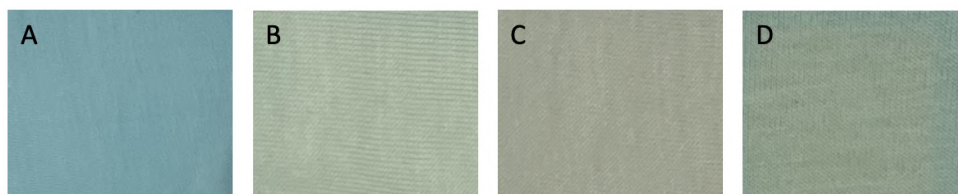


Figura 20 - Amostras resultantes do processo de tingimento com ficocianina e pré-mordentagem com ácido tânico numa concentração de 0,3 g/L, em que: A - antes da lavagem; B - após 1 lavagem com detergente neutro; C - após 2 lavagens com detergente neutro; D - após 3 semanas de exposição à luz solar.

Tabela 18 - Valores de K/S , e respetivo CV (%), e das coordenadas de cor das amostras resultantes do processo de tingimento com ficocianina e pré-mordentagem com ácido tânico numa concentração de 0,3 g/L e $CV_{K/S}$ (%) e CV_{b^*} após a lavagem com detergente neutro

K/S	$CV_{K/S}$ (%)	L^*	a^*	b^*	$CV_{K/S}$ Após lavagem (%)	CV_{b^*} Após lavagem (%)
$0,60 \pm 0,12$	8	75 ± 2	-11 ± 1	-8 ± 2	8	180

Os valores apresentados correspondem à média $\pm$ desvio padrão de dois ensaios independentes.

Observando a Figura 20.A, verifica-se que a amostra resultante deste processo apresenta uma tonalidade azul bem definida e uniforme em todo o substrato, o que foi comprovado pelo maior valor de K/S obtido nestas condições ($0,60 \pm 0,12$) e pelo $CV_{K/S}$ inferior a 10 % (ver Tabela 18). No entanto, após as lavagens, a amostra perdeu a sua cor azul (Figura 20.B e 20.C), que foi comprovado pelo CV_{b^*} determinado após as lavagens (180 %). A perda de cor foi também notória após exposição à luz solar (Figura 20.D), o que indica que a pré-mordentagem com ácido tânico a 0,3 g/L não foi eficaz na melhoria da solidez à luz e à lavagem.

Pós-mordentagem

Por fim, realizaram-se ensaios de pós-mordentagem com ácido tânico na mesma concentração (0,3 g/L), a pH ácido e neutro, durante 15 e 30 min, estando representadas na Figura 21 e na Figura 22 as amostras tingidas e a respetiva solidez à lavagem e à luz (para pH ácido e neutro, respetivamente). A Tabela 19 apresenta os valores de K/S e coordenadas de cor das amostras originais obtidas por pós-mordentagem e ainda os CV relativos ao K/S e coordenada b^* após as lavagens.

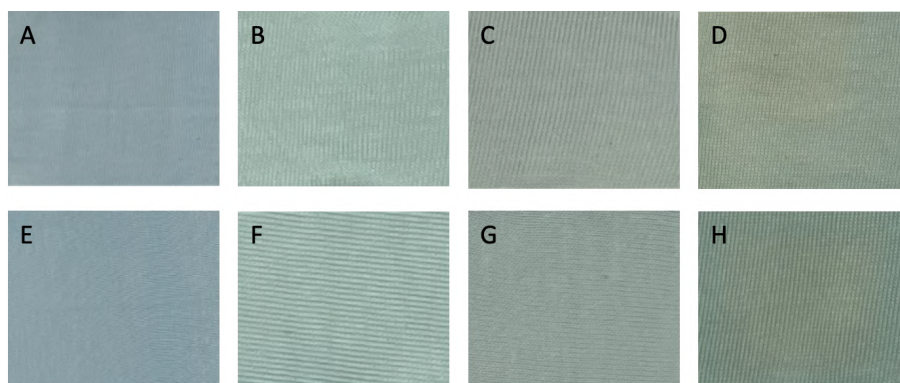


Figura 21 - Amostras resultantes do processo de tingimento com ficocianina e pós-mordentagem com ácido tânico numa concentração de 0,3 g/L para pH ácido, durante 15 min (A, B, C e D) e 30 min (E, F, G e H), em que: A e E - antes da lavagem; B e F - após 1 lavagem com detergente neutro; C e G – após 2 lavagens com detergente neutro; D e H – após 3 semanas de exposição à luz solar.

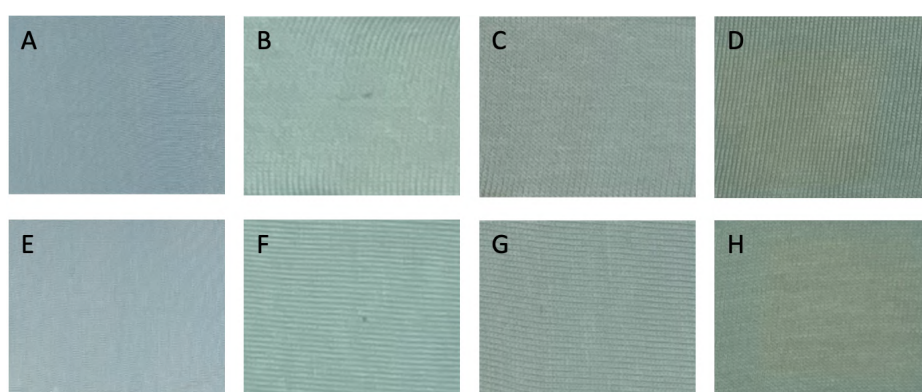


Figura 22 - Amostras resultantes do processo de tingimento com ficocianina e pós-mordentagem com ácido tânico numa concentração de 0,3 g/L para pH neutro, durante 15 min (A, B, C e D) e 30 min (E, F, G e H), em que: A e E - antes da lavagem; B e F - após 1 lavagem com detergente neutro; C e G – após 2 lavagens com detergente neutro; D e H – após 3 semanas de exposição à luz solar.

Tabela 19 - Valores de K/S , e respetivo CV (%), e das coordenadas de cor das amostras resultantes do processo de tingimento com ficocianina e pós-mordentagem com ácido tânico numa concentração de 0,3 g/L, e $CV_{K/S}$ (%) e CV_{b^*} (%) após a lavagem com detergente neutro

pH	Tempo (min)	K/S	$CV_{K/S}$ (%)	L^*	a^*	b^*	$CV_{K/S}$ Após lavagem (%)	CV_{b^*} Após lavagem (%)
Ácido	15	$0,37 \pm 0,03$	9	$78,4 \pm 0,9$	-8 ± 1	-5 ± 2	14	104
	30	$0,42 \pm 0,02$	5	$76,2 \pm 0,2$	$-8,7 \pm 0,5$	-6 ± 1	10	82
Neutro	15	$0,44 \pm 0,02$	5	$76,3 \pm 0,5$	$-9,4 \pm 0,3$	$-8,1 \pm 0,4$	15	77
	30	$0,44 \pm 0,01$	3	$76,3 \pm 0,3$	$-9,4 \pm 0,3$	-6 ± 4	14	52

Os valores apresentados correspondem à média $\pm$ desvio padrão de dois ensaios independentes.

A análise da Figura 21 e Figura 22 demonstra que a pós-mordentagem com ácido tânico permitiu obter uma tonalidade azul uniformemente distribuída pelo substrato têxtil, o que foi comprovado pelo valor de $CV_{K/S}$, que variou entre 3 e 9 % (ver Tabela 19). Contudo, tal como para todos os ensaios de mordentagem previamente realizados, estas condições não foram suficientes para garantir a solidez dos tingimentos às lavagens e à luz. Isto porque, quer a lavagem com detergente neutro, quer a exposição à luz solar, resultaram em alterações significativas na tonalidade azul das amostras originais. De facto, no

caso da lavagem, o CV_{b*} obtido após as lavagens for bastante elevado (52 a 104 %), o que confirma esta variação de tonalidade.

Em suma, o uso de alúmen de potássio e ácido tânico como mordentes permitiu obter diferentes tonalidades de azul e tingimentos uniformes, especialmente nos ensaios de pré- e pós-mordentagem com ácido tânico, o que vai de encontro a alguns estudos referidos na literatura [37, 38]. No entanto, nas condições testadas, estes tratamentos não permitiram melhorar a solidez dos tingimentos à lavagem e à luz.

4.2 Tingimento com clorofilina, fucoxantina e astaxantina

Após as sucessivas otimizações do processo de tingimento com ficocianina, foram realizados ensaios de tingimento com outros pigmentos de algas como a clorofilina, fucoxantina e astaxantina, respetivamente. Estes ensaios foram realizados com uma concentração de pigmento de 4 % (m/m) e diferentes gamas de pH, a 50 °C, com um tempo de tingimento de 120 min e um gradiente de aquecimento de 1 °C/min.

4.2.1 Clorofilina

Em primeiro lugar, utilizou-se a clorofilina como pigmento. A Figura 23 apresenta as amostras resultantes deste processo para diferentes gamas de pH: ácido, neutro e básico.

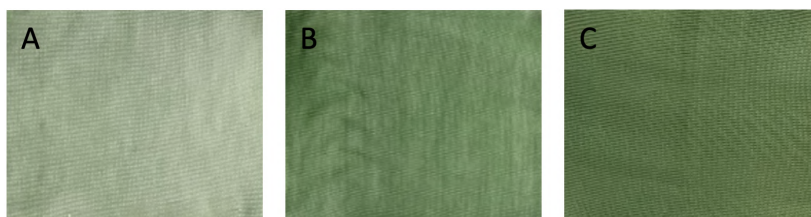


Figura 23 - Amostras resultantes dos ensaios de tingimento de algodão cationizado com 4 % (m/m) de clorofilina, temperatura de 50 °C, tempo de tingimento de 120 min e gradiente de aquecimento de 1 °C/min, em que: A - pH ácido; B - pH neutro; C - pH básico.

Como é possível observar pela Figura 23, todas as amostras apresentaram uma tonalidade verde típica do pigmento clorofila no qual a clorofilina tem origem. As amostras tingidas a pH ácido e neutro encontram-se bastante manchadas, o que foi confirmado pelos valores de $CV_{K/S}$ (%) determinados para estas amostras superiores a 10 % (dados não apresentados). A presença de manchas quando se utiliza clorofilina a níveis de pH ácidos e neutros pode ser atribuída às interações dependentes do pH que ocorrem entre o pigmento e o substrato têxtil [80]. No caso do tingimento a pH básico, a amostra apresentou uma tonalidade verde uniforme em toda a área do substrato, que ficou comprovada pelo valor de $CV_{K/S}$ determinado para esta amostra (8 %, tal como apresentado na Tabela 20). O valor obtido para o K/S (5,2) foi na mesma ordem de grandeza ao obtido na literatura para a clorofila ($K/S=8$) para a mesma concentração de pigmento [81]. Dada a uniformidade do tingimento com clorofilina a pH básico, realizaram-se ensaios de solidez à lavagem (1 e 2 lavagens com detergente não fosfatado) e à luz para estas amostras, sendo os resultados apresentados na Figura 24. A Tabela 20 apresenta os resultados do

CV e coordenadas de cor para a amostra original e ainda o CV (%) entre as amostras originais e as amostras lavadas relativo aos valores de K/S e coordenada a^* .

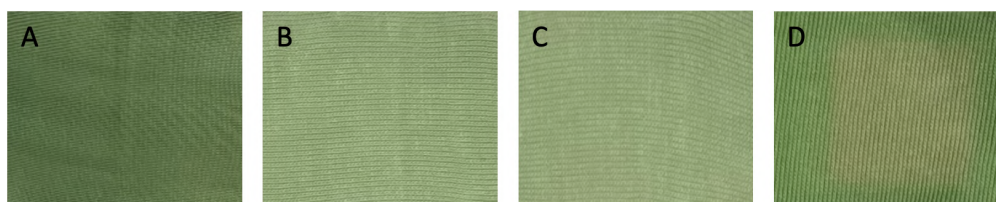


Figura 24 - Amostras resultantes dos ensaios de tingimento de algodão cationizado com clorofilina (4 % m/m), gradiente de aquecimento 1 °C/min, tempo de tingimento de 120 min e temperatura de 50 °C para pH básico, em que: A - antes da lavagem; B - após 1 lavagem com detergente não fosfatado; C - após 2 lavagens com detergente não fosfatado; D - após 3 semanas de exposição à luz solar.

Tabela 20 - Valores de K/S , e respetivo CV (%) e das coordenadas de cor das amostras tingidas com clorofilina (4 % m/m) a pH básico e $CV_{K/S}$ (%) e CV_{a^*} após duas lavagens com detergente não fosfatado

pH	K/S	$CV_{K/S}$ (%)	L^*	a^*	b^*	$CV_{K/S}$ Após lavagem (%)	CV_{a^*} Após lavagem (%)
Básico	$5,2 \pm 0,4$	8	63 ± 2	$-15,3 \pm 0,3$	$16,1 \pm 0,4$	47	468

Os valores apresentados correspondem à média $\pm$ desvio padrão de dois ensaios independentes.

Pela análise da Figura 24, é de notar que as amostras preparadas com clorofilina nas condições testadas não apresentam solidez à lavagem, tendo ficado com uma cor muito mais clara logo após a primeira lavagem (Figura 24.B). Contudo, importa salientar que da primeira para a segunda lavagem parece não ter ocorrido perda de cor adicional (Figura 24.C), o que poderá indicar que a cor removida na primeira lavagem pode estar relacionada com a remoção de pigmento em excesso que não se tenha ligado às fibras. Apesar de estes resultados serem facilmente observados pela avaliação visual das amostras, também os CV (%) determinados em relação ao K/S e à coordenada a^* (47 e 468 %, respetivamente) indicam que houve uma alteração significativa na cor das amostras lavadas. Para além de não apresentarem solidez à lavagem, as amostras tingidas com clorofilina também não apresentaram solidez à luz, uma vez que se verifica a perda da cor verde nesta amostra após 3 semanas de exposição à luz solar (Figura 24.D). Tal como a ficocianina, a clorofila é um pigmento fotossintético altamente sensível à luz, o que significa que o processo terá de ser otimizado no sentido de melhorar a solidez a estes dois parâmetros.

4.2.2 Fucoxantina

De seguida, foram realizados ensaios de tingimento com fucoxantina a pH ácido, neutro e básico. Na Figura 25 são apresentadas as amostras resultantes destes tingimentos e a respetiva solidez à lavagem e à luz. A Tabela 21 apresenta os resultados do K/S e coordenadas de cor para a amostra original e ainda o CV (%) entre as amostras originais e as amostras lavadas relativo aos valores de K/S e coordenada b^* .

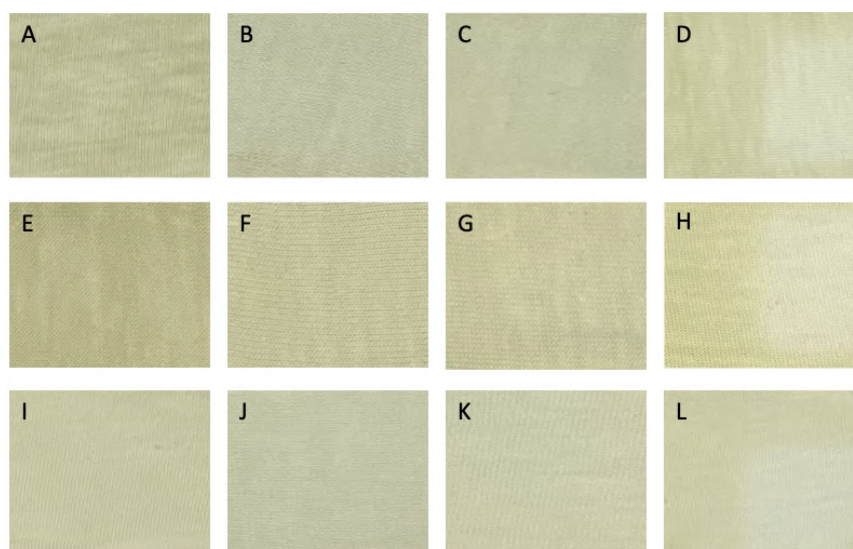


Figura 25 - Amostras resultantes dos ensaios de tingimento de algodão cationizado com fucoxantina (4 % m/m), gradiente de aquecimento 1 °C/min, tempo de tingimento de 120 min e temperatura de 50 °C para pH ácido (A, B, C e D), pH neutro (E, F, G e H) e pH básico.

Tabela 21 - Valores de K/S , e respetivo CV (%), e das coordenadas de cor das amostras tingidas com fucoxantina (4 % m/m) a pH ácido, neutro e básico e $CV_{K/S}$ (%) e CV_{b^*} após duas lavagens com detergente não fosfatado

pH	K/S	$CV_{K/S}$ (%)	L^*	a^*	b^*	$CV_{K/S}$ Após lavagem (%)	CV_{b^*} Após lavagem (%)
Ácido	$0,61 \pm 0,06$	9	$84,0 \pm 0,4$	$-3,9 \pm 0,1$	13 ± 6	26	13
Neutro	$0,86 \pm 0,06$	7	$83,0 \pm 0,7$	$-3,5 \pm 0,2$	$15,4 \pm 0,6$	26	15
Básico	$0,59 \pm 0,08$	10	$85,2 \pm 0,9$	$-3,4 \pm 0,5$	$11,6 \pm 0,6$	18	12

Os valores apresentados correspondem à média $\pm$ desvio padrão de dois ensaios independentes.

Pela análise da Figura 25, verifica-se que os substratos têxteis tingidos com fucoxantina resultaram numa tonalidade amarelada, não se observando diferenças significativas em termos de cor para as três gamas de pH testadas. De facto, todas as amostras apresentaram valores de b^* positivos (entre $11,6 \pm 0,6$ e $15,4 \pm 0,6$), o que confirma a tonalidade amarela das amostras. Para além disso, o tingimento com este pigmento, nas condições testadas, ficou uniforme, não se observando manchas para nenhuma das gamas de pH testadas. Estes resultados foram confirmados pelos valores de $CV_{K/S}$ (%) determinados, que variaram entre 7 e 10 % (Tabela 21). Quanto à intensidade de cor, apesar de visualmente todas as amostras parecerem semelhantes, a amostra tingida a pH neutro apresentou um valor superior ($0,86 \pm 0,06$), o que poderá indicar uma maior estabilidade deste pigmento nestas condições de pH. Para pH ácido e básico os valores de K/S foram de $0,61 \pm 0,06$ e $0,59 \pm 0,08$, respetivamente. Estes resultados demonstram rendimentos colorísticos promissores quando comparados com os valores tipicamente encontrados na literatura para pigmentos com origem em algas (0,14-5,2) [38, 81]. Apesar da uniformidade de cor em todas as condições testadas, nenhuma das amostras tingidas com fucoxantina apresentou solidez à lavagem e à luz. No caso da solidez à lavagem, a análise visual das amostras (Figura 25) não demonstra de forma evidente a baixa solidez à lavagem, tendo-se verificado a

variação na intensidade de cor e no valor de b^* pelo CV (%) destes parâmetros antes e após as lavagens, que foi superior a 10 % (Tabela 21). Já a baixa solidez à luz destas amostras é totalmente perceptível pela sua observação visual (Figura 25.D, 25.H e 25.L), onde se verifica a perda de cor na zona do substrato que foi exposta à luz. Este resultado está de acordo com os resultados observados para os restantes pigmentos, por se tratar de um pigmento fotossintético, que tipicamente são muito sensíveis à luz.

4.2.3 Astaxantina

Por último, utilizou-se a astaxantina para ensaios de tingimento, tendo-se testado também diferentes gamas de pH (ácido, neutro e básico). Na Figura 26 encontram-se as amostras tingidas com astaxantina e a sua solidez à lavagem e à luz. A Tabela 22 apresenta os resultados do K/S e coordenadas de cor para a amostra original e ainda o CV (%) entre as amostras originais e as amostras lavadas relativo aos valores de K/S e coordenada b^* .

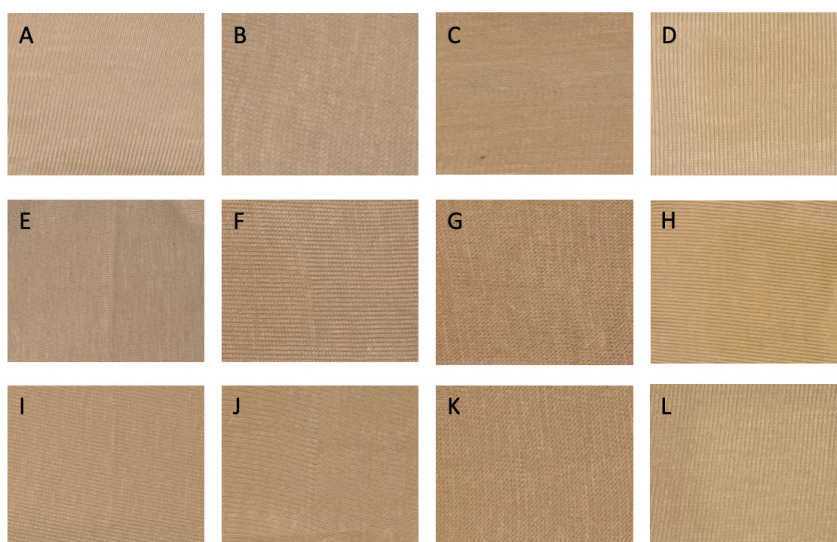


Figura 26 - Amostras resultantes dos ensaios de tingimento de algodão cationizado com astaxantina (4 % m/m), gradiente de aquecimento 1 °C/min, tempo de tingimento de 120 min e temperatura de 50 °C para pH ácido (A, B, C e D), pH neutro (E, F, G e H) e pH básico (I, J, K e L) em que: A, E e I - antes da lavagem; B, F e J - após 1 lavagem com detergente ECE não-fosfatado; C, G e K - após 2 lavagens com detergente não fosfatado; D, H e L - após 3 semanas de exposição à luz solar.

Tabela 22 - Valores de K/S , e respetivo CV (%), e das coordenadas de cor das amostras tingidas com astaxantina (4 % m/m) a pH ácido, neutro e básico e $CV_{K/S}$ (%) e CV_{b^*} após duas lavagens com detergente não fosfatado

pH	K/S	$CV_{K/S}$ (%)	L^*	a^*	b^*	$CV_{K/S}$ Após lavagem (%)	CV_{a^*} Após lavagem (%)
Ácido	$0,52 \pm 0,03$	7	$77,3 \pm 0,6$	$8,1 \pm 0,3$	$11,1 \pm 0,2$	34	3
Neutro	$0,74 \pm 0,05$	7	$73,3 \pm 0,7$	$9,6 \pm 0,2$	$11,7 \pm 0,3$	36	2
Básico	$1,33 \pm 0,05$	4	$68,8 \pm 0,4$	$8,7 \pm 0,2$	$15,6 \pm 0,3$	8	7

Os valores apresentados correspondem à média $\pm$ desvio padrão de dois ensaios independentes.

Pela análise da Figura 25.A, 25.E e 25.I, verifica-se que as amostras obtidas após tingimento com astaxantina apresentaram uma tonalidade alaranjada e com distribuição uniforme. A tonalidade alaranjada é dada pelos valores da coordenada a^* que, no caso das amostras preparadas, variou entre $8,1 \pm 0,3$ e $9,6 \pm 0,2$ (Tabela 22). A uniformidade nos tingimentos confirmou-se pelos baixos valores de $CV_{K/S}$,

que rondou os 4 a 7 %. Quanto à intensidade da cor, verificou-se que este parâmetro aumentou com o aumento do pH, tendo-se registado o maior rendimento colorístico para o pH básico ($1,33 \pm 0,05$). Comparando com os restantes pigmentos testados, a astaxantina foi a que apresentou maiores rendimentos colorísticos, o que a torna bastante promissora para aplicação no tingimento de estruturas têxteis. Em termos de solidez, a utilização deste pigmento também demonstrou ser mais promissora. No caso da solidez à lavagem, houve uma perda na intensidade de cor significativa apenas para pH ácido e neutro (34 e 36 %, respetivamente). Para pH básico, a perda de intensidade de cor dada pelo $CV_{K/S}$ foi de apenas 8 %, podendo-se considerar que não variou significativamente. Além disso, para todas as gamas de pH testadas, não se verificaram alterações significativas na coordenada b^* (CV_{b^*} entre 3 e 7 %), o que indica que as lavagens não influenciaram significativamente a tonalidade das amostras. Quanto à solidez à luz, é possível observar ligeiras alterações na tonalidade das amostras nas zonas que foram expostas à luz, uma vez que se trata de um pigmento fotossintético, mas em menor grau que nos restantes pigmentos testados.

4.3 Tingimento com biomassa

De forma a diminuir os custos inerentes à extração dos pigmentos para posterior aplicação nos processos de tingimento, decidiu-se testar a aplicação de biomassa de *Arthrospira platensis* diretamente no processo de tingimento. Selecionou-se esta biomassa, por se tratar da espécie tipicamente conhecida pela produção de ficocianina, um dos pigmentos estudados neste trabalho. Desta forma, realizaram-se ensaios com biomassa previamente seca por *spray-drying*, tendo-se utilizado uma concentração de biomassa de 2 % (m/m). Os ensaios realizaram-se a 50 °C, durante 120 min e com um gradiente de aquecimento de 1 °C/min. Testaram-se ainda duas gamas de pH, ácido e neutro, uma vez que esta biomassa contém maioritariamente ficocianina, que se degrada a pH básico. Na Figura 27 são apresentadas as amostras tingidas com *A. platensis* e os resultados obtidos para a sua solidez à lavagem (duas lavagens com detergente neutro) e à luz.

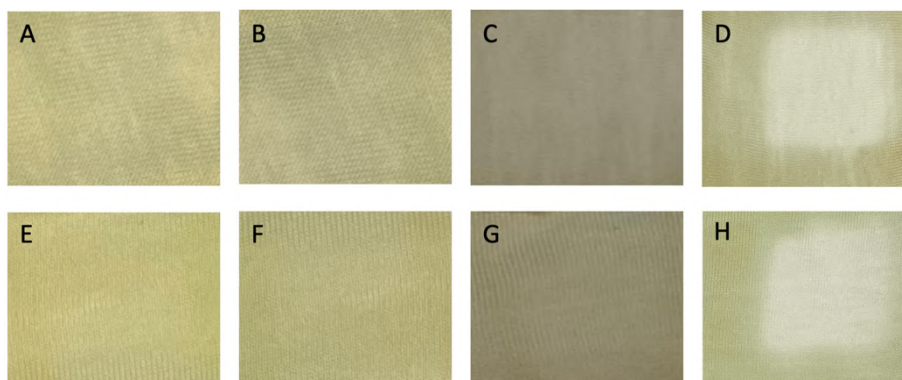


Figura 27 - Amostras resultantes dos ensaios de tingimento de algodão cationizado com biomassa de *A. platensis* (2 % m/m), gradiente de aquecimento 1 °C/min, tempo de tingimento de 120 min e temperatura de 50 °C para pH ácido (A, B, C e D) e pH básico (E, F, G, H): A e E - antes da lavagem; B e F - após 1 lavagem com detergente neutro; C e G - após 2 lavagens com detergente neutro; D e H - após 3 semanas de exposição à luz solar.

Tabela 23 - Valores de K/S , e respetivo CV (%), e das coordenadas de cor, das amostras tingidas com biomassa de *A. platensis* (2 % m/m) a pH ácido e neutro e $CV_{K/S}$ (%) e CV_{b^*} após duas lavagens com detergente neutro

pH	K/S	$CV\ K/S$ (%)	L^*	a^*	b^*	$CV_{K/S}$ Após lavagem (%)	CV_{b^*} Após lavagem (%)
Ácido	$1,3 \pm 0,1$	8	$75,0 \pm 0,9$	$3,5 \pm 0,3$	25 ± 1	26	332
Neutro	$0,80 \pm 0,02$	2	$77,3 \pm 0,3$	$-0,99 \pm 0,05$	$20,1 \pm 0,6$	20	34

Os valores apresentados correspondem à média $\pm$ desvio padrão de dois ensaios independentes.

Como se pode observar pela Figura 27.A e 27.E, as amostras tingidas com biomassa apresentaram uma tonalidade entre o amarelo e o verde, e não apresentaram manchamento. Em termos quantitativos, verifica-se que ambas as amostras apresentaram valores de K/S semelhantes aos reportados para a astaxantina (entre $0,80 \pm 0,02$ e $1,3 \pm 0,1$), o que indica um bom rendimento colorístico para um ingrediente natural. A boa afinidade entre a biomassa e o algodão cationizado poderá estar relacionada com as cargas negativas típicas da membrana celular das algas, que facilita a sua ligação às cargas positivas introduzidas no algodão através do processo de cationização. Apesar do bom rendimento colorístico, as amostras tingidas com biomassa de *A. platensis* não apresentaram boa solidez à lavagem, tendo-se observado diferenças significativas na tonalidade e intensidade de cor após duas lavagens, mesmo utilizando um detergente neutro (Figura 27.C e 27.G). Este dado foi posteriormente comprovado pelos $CV_{K/S}$ (%) e pelo CV_{b^*} , que foram muito superiores a 10 % (Tabela 23). Ao mesmo tempo, estas amostras não apresentaram solidez à luz, observando-se diferenças significativas na cor das amostras nas zonas que foram expostas à luz solar (Figura 27.D e 27.H).

Em termos de tingimento, pode-se afirmar que a aplicação direta da biomassa nas condições testadas permite obter amostras com bom rendimento colorístico e uniformes. Contudo, esta aplicação falha no que diz respeito à solidez à lavagem e à luz. Assim, será necessário testar soluções que permitam aumentar a solidez à lavagem e à luz, de forma a permitir a utilização da biomassa como agente de cor, evitando assim os processos de extração de pigmentos, que constituem uma das etapas mais dispendiosas do processamento de biomassa de algas.

4.4 Scale-up

Por último, avaliou-se a possibilidade de fazer o *scale-up* do processo de tingimento da ficocianina. Nestes ensaios, selecionou-se uma das condições mais promissoras para o tingimento com este pigmento. Assim, realizaram-se ensaios com uma concentração de ficocianina de 4 % (m/m) a pH neutro e uma razão de banho de 1:20, com as seguintes condições de tingimento: temperatura de 50 °C, tempo de 120 min, e gradiente de aquecimento de 1 °C/min. Na Figura 28 é apresentada a amostra resultante deste processo de *scale-up* e na Tabela 24 são apresentados os valores de K/S e coordenadas de cor determinados.

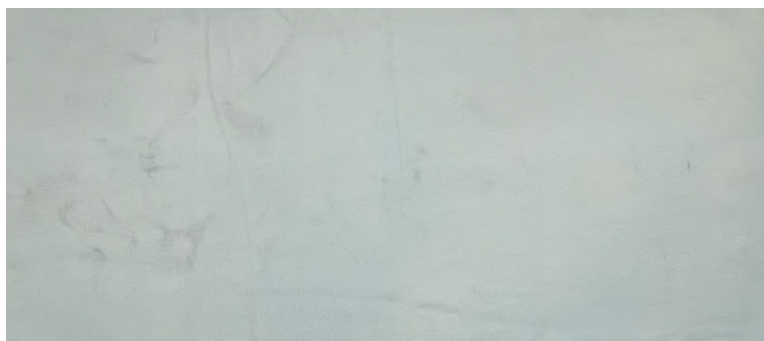


Figura 28 – Amostra resultante do scale-up do processo de tingimento com ficocianina.

Tabela 24 - Análise do K/S , do respetivo CV (%) e das coordenadas de cor do scale-up (4 %)

K/S	$CV_{K/S}$ (%)	L^*	a^*	b^*
$0,22 \pm 0,02$	14	$81,2 \pm 0,9$	$-4,4 \pm 0,5$	$-6,2 \pm 0,5$

Os valores apresentados correspondem à média $\pm$ desvio padrão de dois ensaios independentes.

Tal como seria de esperar, a amostra resultante deste processo apresenta uma tonalidade azul característica do pigmento utilizado (Figura 28). Contudo, a tonalidade obtida é mais clara do que as tonalidades previamente obtidas nos tingimentos com este pigmento. De facto, o valor de K/S determinado para esta amostra foi inferior ao valor obtido nos processos com razão de banho 1:100 ($0,22 \pm 0,02$), o que demonstra uma menor intensidade de cor. Além disso, o valor determinado para coordenada b^* foi superior nestes ensaios ($-6,2 \pm 0,5$), o que confirma a tonalidade de azul mais clara. Para além do baixo rendimento colorístico observado nestas condições, a amostra apresentou algum manchamento (Figura 28), apresentando um $CV_{K/S}$ de 14 %. Uma das razões para estes resultados pode dever-se a alterações nas condições hidrodinâmicas do banho, uma vez que nestes ensaios foram utilizados copos diferentes, e quantidades de banho e malha diferentes. Estas alterações poderão ter contribuído para uma alteração no contacto entre o pigmento e a fibra, que pode levar ao aparecimento de manchas na malha. Outra das razões pode ter a ver com um pré-tratamento não uniforme sobre malha, o que leva ao aparecimento de manchas e que se torna mais evidente quando se usam amostras de substrato têxtil maiores.

Assim, verifica-se que será necessário fazer novos ensaios de otimização, neste caso a uma escala maior, forma a obter amostras com intensidades de cor superiores e com aspeto uniforme.

5 Conclusões

Com este trabalho foi apresentada a problemática do uso de corantes na indústria têxtil, apresentando-se as algas como uma alternativa mais sustentável para o enobrecimento têxtil. Assim, pretendeu-se tingir por esgotamento substratos têxteis, nomeadamente malha *jersey* 100 % algodão (não cationizado e cationizado), de forma a analisar a possibilidade de aplicar pigmentos provenientes de algas e obter uma paleta de cores variadas. Desta forma, fizeram-se variar diferentes parâmetros tais como a concentração de pigmento e pH da solução de banho, tempo e temperatura de tingimento e gradiente de aquecimento. Para melhorar a solidez à lavagem e à luz, recorreu-se ao uso de mordentes. As amostras obtidas foram avaliadas quanto ao K/S , coordenadas de cor e solidez à lavagem e à luz.

Primeiramente, realizaram-se ensaios preliminares utilizando diferentes concentrações de ficocianina (1, 2 e 4 % m/m), com um tempo de tingimento de 120 min, a 50 °C e a um gradiente de aquecimento de 2 °C/min. Com estes ensaios, identificaram-se alguns problemas: (i) a pH básico ocorre a degradação da ficocianina; (ii) a concentração de 1 % (m/m) de ficocianina não foi suficiente para garantir o tingimento uniforme dos substratos têxteis; (iii) usando algodão não cationizado não se verificou o tingimento do substrato já que as interações que ocorrem entre o pigmento e as fibras têxteis são bastante fracas. Além disso, para todas as outras condições os tingimentos obtidos não foram uniformes. Desta forma, passou-se para a etapa de otimização do processo, tendo-se abandonado as condições referidas de (i) a (iii).

Na otimização, começou-se por diminuir o gradiente de aquecimento para 1 °C/min, já que gradientes mais baixos proporcionam uma melhor difusão e qualidade de tingimento. Desta forma, obtiveram-se amostras sem manchamento. De seguida, diminuiu-se o tempo de tingimento para 90 e 60 min, tendo-se concluído que o tempo ótimo de tingimento foi de 120 min para uma concentração de ficocianina de 2 % (m/m), e de 60 min para a concentração de 4 % (m/m). Por fim, diminuiu-se a temperatura para 40 e 35 °C, sendo a temperatura ótima de 50 e 40 °C para uma concentração de ficocianina de 2 e 4 % (m/m), respetivamente.

Apesar de este processo de otimização ter contribuído para um tingimento uniforme, as amostras obtidas não apresentaram boa solidez à lavagem e à luz. Desta forma, realizaram-se ensaios de mordentagem, em que foram testadas a co-, pré- e pós mordentagem, utilizando alúmen de potássio e ácido tânico. Primeiramente, foi realizada a co-mordentagem utilizando diferentes concentrações de mordente (0,1 a 1,2 g/L para o alúmen de potássio e 0,3 a 1,0 g/L para o ácido tânico), sendo que para ambos os mordentes, a concentração com que se obteve melhores resultados foi de 0,3 g/L. Assim, a pré- e pós-mordentagem foram realizadas com esta concentração. O uso destes mordentes permitiu obter tingimentos uniformes, com bons resultados de intensidade de cor, especialmente nos ensaios de pré- e

pós-mordentagem com ácido tânico. Contudo, estes tratamentos não permitiram melhorar a solidez dos tingimentos à lavagem e à luz.

Para as condições mais promissoras foram realizados ensaios com outros pigmentos como a clorofilina, fucoxantina e astaxantina, tendo-se obtido uma paleta de cores diversificada (em tons de verde, amarelo e laranja) e tingimentos uniformes (a pH básico para a clorofilina e nas três gamas de pH testadas para os restantes pigmentos). Utilizou-se, também, biomassa de *Arthrospira platensis*, obtendo-se um tingimento uniforme em tons de verde/amarelo. Tal como para a ficocianina, estas amostras apresentaram uma fraca solidez à lavagem e à luz.

Por fim, testou-se o aumento de escala com a ficocianina, utilizando as condições mais promissoras. Nestes ensaios, a amostra tingida apresentou várias manchas, pelo que se pode concluir que é necessário fazer uma nova otimização dos parâmetros de tingimento, de forma a obter uma coloração uniforme.

De uma forma geral, é possível concluir que o uso de pigmentos e biomassa de algas no tingimento permite obter uma paleta de cores diversificada, com tons de azul (ficocianina), verde (clorofilina), amarelo (fucoxantina e *Arthrospira platensis*) e laranja (astaxantina). Contudo, serão necessários mais estudos, uma vez que os ensaios realizados não garantiram boa solidez à lavagem e à luz e não se mostraram reproduzíveis com o aumento de escala. Além disso, será necessário fazer uma avaliação económica uma vez que a extração dos pigmentos requer técnicas especializadas e a obtenção e cultivo adequado das algas pode encarecer o processo produtivo. Por consequência, os pigmentos testados apresentam diferentes valores económicos, sendo que os preços da ficocianina oscilam entre 60 e 140 €/kg. Já a clorofilina apresenta uma faixa de preços que varia entre 100 e 140 €/kg. No caso da fucoxantina, o seu valor mostra-se mais amplo, variando entre 90 e 1000 €/kg. Por fim, a astaxantina destaca-se com preços que flutuam entre 220 e 1228 €/kg.

Como sugestões de trabalho futuro, poderão ser utilizados outros mordentes ou outros produtos auxiliares como estabilizadores, fixadores e ainda protetores UV, de forma a melhorar a solidez das amostras à lavagem e à luz. Para além disso, sugere-se nova otimização dos parâmetros de tingimento e a realização de um *scale-up* para os restantes pigmentos e biomassa. Por fim, seria interessante a utilização de outros pigmentos e biomassas para o tingimento.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

Este projeto teve como objetivo avaliar o potencial de pigmentos provenientes de algas no tingimento têxtil utilizando a tecnologia de esgotamento. Deste modo, foram realizados ensaios de tingimento à escala laboratorial com quatro pigmentos extraídos de algas (ficocianina, clorofilina, fucoxantina e astaxantina) e com biomassa (*Arthrospira platensis*), tendo-se obtido uma paleta de cores diversificada. Para além disso, otimizaram-se as condições processuais de forma a garantir tingimentos uniformes e redução de custos energéticos. Utilizaram-se, também, tecnologias de mordentagem para melhorar a solidez à lavagem e à luz das amostras obtidas.

6.2 Outros Trabalhos Realizados

Foi realizada uma avaliação da estabilidade dos pigmentos, de forma a perceber as melhores condições de tingimento a testar. Para isso, foram realizados ensaios em que se fez variar a temperatura e o pH de soluções aquosas dos pigmentos.

6.3 Apreciação Final

O trabalho desenvolvido nesta dissertação permitiu obter resultados promissores para o tingimento com pigmentos provenientes de algas, que são relevantes para a substituição dos corantes sintéticos utilizados atualmente na indústria têxtil.

7 Referências

1. Kotob, F., *What Is Sustainability?* 2011. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/282184670_What_Is_Sustainability
2. Bugge, M.M., T. Hansen, and A. Klitkou *What Is the Bioeconomy? A Review of the Literature*. Sustainability, 2016. **8**, DOI: 10.3390/su8070691.
3. Portugal, B.d. *Análise setorial da indústria dos têxteis e vestuário*. 2022 15/04/2023]; Disponível em: <https://bpstat.bportugal.pt/conteudos/publicacoes/1292>.
4. Islam, S., *15 - Waste management strategies in fashion and textiles industry: Challenges are in governance, materials culture and design-centric*, in *Waste Management in the Fashion and Textile Industries*, R. Nayak and A. Patnaik, Editors. 2021, Woodhead Publishing. p. 275-293.
5. Parliament, E. *The impact of textile production and waste on the environment (infographics)*. 2020 17/04/2023]; Disponível em: <https://www.europarl.europa.eu/news/en/headlines/society/20201208STO93327/the-impact-of-textile-production-and-waste-on-the-environment-infographics>.
6. Moldovan, S., Bou-Belda, E., Franco, E., Ferrandiz, M., Gisbert-Payá, J., Bonet-Aracil, M., *Wastewater effluents analysis from sustainable algae-based blue dyeing with phycocyanin*. Textile Research Journal, 2022. **92**(21-22): p. 3925-3939.
7. Zafar, H., et al., Tian, F., Ann Ho, J., Zhang, G., *Environmentally specific servant leadership and voluntary pro-environmental behavior in the context of green operations: A serial mediation path*. Frontiers in Psychology, 2022. **13**.
8. Etaiw, S.E.-d.H., *Crystal structure, characterization and catalytic activities of Cu(II) coordination complexes with 8-hydroxyquinoline and pyrazine-2-carboxylic acid*. Applied Organometallic Chemistry, 2018. **32**(4): p. e4213.
9. Sharma, G. and B. Kandasubramanian, *Molecularly Imprinted Polymers for Selective Recognition and Extraction of Heavy Metal Ions and Toxic Dyes*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2020. **65**(2): p. 396-418.
10. Hassan, A.F., A. Mustafa, A., Esmail, G., M. Awad, A., *Adsorption and Photo-Fenton Degradation of Methylene Blue Using Nanomagnetite/Potassium Carrageenan Bio-Composite Beads*. Arabian Journal for Science and Engineering, 2023. **48**(1): p. 353-373.
11. Wang, H.M.D., Chen, C., Huynh, P., Chang, J., *Exploring the potential of using algae in cosmetics*. Bioresource Technology, 2015. **184**: p. 355-362.
12. Khavari, F., Saidijam, M., Taheri, M., Nouri, F., *Microalgae: therapeutic potentials and applications*. Molecular Biology Reports, 2021. **48**(5): p. 4757-4765.
13. Tadros, H.R.Z., D.M.S.A. Salem, and M.N. Moawad, *Evaluation of the antifouling efficacy of biogenic constituents of some algal species*. Progress in Organic Coatings, 2021. **158**.
14. Caprita, F.C., A. Ene, and A.C. Ceoromila, *Valorification of Ulva rigida Algae in Pulp and Paper Industry for Improved Paper Characteristics and Wastewater Heavy Metal Filtration*. Sustainability, 2021. **13**(19).
15. Mir, R.A., Adeel, S., Azeem, M., Batool, F., Khan, S., *Green algae, Cladophora glomerata L.-based natural colorants: dyeing optimization and mordanting for textile processing*. Journal of Applied Phycology, 2019. **31**(4): p. 2541-2546.
16. CITEVE. Disponível em: https://citeve.pt/sobre_nos.
17. Roy Choudhury, A.K., *1 - Introduction to finishing*, in *Principles of Textile Finishing*, A.K. Roy Choudhury, Editor. 2017, Woodhead Publishing. p. 1-19.
18. Varadarajan, G., *Sustainable textile dyeing processes*. Environmental Chemistry Letters, 2016. **14**(1): p. 113-122.
19. Schonoberger, D.H., *Best Available Techniques in Textile Industry*. Federal Environmental Agency, 2003.
20. Guaratini, C.C.I.Z., Maria Valnice B. , *Corantes têxteis*. 2000.
21. Moore, S.B. and L.W. Ausley, *Systems thinking and green chemistry in the textile industry: concepts, technologies and benefits*. Journal of Cleaner Production, 2004. **12**(6): p. 585-601.
22. Chequer, F.M.D, De Olivera, G.A.R., Ferraz, E.R.A., Cardoso, J.C., Zanoni, M.V.B, De Olivera, D.P., *Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact*, in *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*, G. Melih, Editor. 2013, IntechOpen: Rijeka. p. Ch. 6.
23. V. Vassileva, E.V., Z. Zheleva, *THE KINETIC MODEL OF REACTIVE DYE FIXATION ON COTTON FIBERS*. Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 2008: p. 323-326.
24. Gonçalves, R.A.M., *Otimização do tingimento de fibras de algodão com corantes reativos bifuncionais*. 2017, Universidade do Minho.
25. Lohtander, T., S. Arola, and P. Laaksonen, *Biomordanting willow bark dye on cellulosic materials*. Coloration Technology, 2020. **136**(1): p. 3-14.
26. Becerir, B., *Color Concept in Textiles: A Review*. Journal of Textile Engineering & Fashion Technology, 2017. **1**.
27. Ly, B., Dyer, E., Feig, J., Chien, A., Del Bino, S., *Research Techniques Made Simple: Cutaneous Colorimetry: A Reliable Technique for Objective Skin Color Measurement*. The Journal of investigative dermatology, 2020. **140**: p. 3-12.e1.

28. Gnanadhas, F., Sundaramoorthy, S., Natarajan, S., Gnanamanickam, M.S., Amesho, K., Sharma, B., *Extraction of Natural Fabric Dyes from Brown Seaweeds and their Immense Properties*. 2022.
29. Hagan, E. and J. Poulin, *Statistics of the early synthetic dye industry*. Heritage Science, 2021. **9**(1): p. 33.
30. Forster, S.V. and R.M. Christie, *The significance of the introduction of synthetic dyes in the mid 19th century on the democratisation of western fashion*. JAIC - Journal of the International Colour Association, 2013. **11**.
31. Ardila-Leal, L.D., Poutou-Piñales, R.A., Pedroza-Rodríguez, A.M., Quevedo-Hidalgo, B.E., *A Brief History of Colour, the Environmental Impact of Synthetic Dyes and Removal by Using Laccases*. Molecules, 2021. **26**(13).
32. Abel, A., *24 - The history of dyes and pigments: From natural dyes to high performance pigments*, in *Colour Design (Second Edition)*, J. Best, Editor. 2012, Woodhead Publishing. p. 557-587.
33. Zarkogianni, M., Mikropoulou, E., Varella, E., Tsatsaroni, E., *Colour and fastness of natural dyes: revival of traditional dyeing techniques*. Coloration Technology, 2011. **127**(1): p. 18-27.
34. Yadav, S., Tiwari, K.S., Gupta, C., Tiwari, M.K., Khan, A., Sonkar, S.P., *A brief review on natural dyes, pigments: Recent advances and future perspectives*. Results in Chemistry, 2023. **5**: p. 100733.
35. Patel, B.H., *11 - Natural dyes*, in *Handbook of Textile and Industrial Dyeing*, M. Clark, Editor. 2011, Woodhead Publishing. p. 395-424.
36. Pinheiro, L., Kohan, L., Duarte, L.O., Garavello, M.E.P.E, Baruque-Ramos, J., *Biomordants and new alternatives to the sustainable natural fiber dyeings*. SN Applied Sciences, 2019. **1**(11): p. 1356.
37. Azeem, M., Iqbal, N., Mir, R.A., Adeel, S., Batool, F., *Harnessing natural colorants from algal species for fabric dyeing: a sustainable eco-friendly approach for textile processing*. Journal of Applied Phycology, 2019. **31**(6): p. 3941-3948.
38. Baek, N.-w., Zhang, X., Lou, J.-F., Fan, X.-R., *Dyeing Fabrics with a Colorant Extracted from Blue-Green Algae*. AATCC Journal of Research, 2022. **9**(5): p. 223-230.
39. Ab Kadir, M., Ahmad, W.Y.W., Ahmad, M.R., *Utilization of Eco-Colourant from Green Seaweed on Textile Dyeing*. 2014.
40. Erdem İsmal, Ö. and L. Yıldırım, *Metal mordants and biomordants*. 2019. p. 57-82.
41. Sandin, G. and G.M. Peters, *Environmental impact of textile reuse and recycling – A review*. Journal of Cleaner Production, 2018. **184**: p. 353-365.
42. Wolela AD, E.G., *Major Development in Cotton Coloration: A Review*. 2022.
43. Akil, H.M., Omar, M.F., Mazuki, A.A.M., Safiee, S., Ishak, Z.A.M., Abu Bakar, A., *Kenaf fiber reinforced composites: A review*. Materials & Design, 2011. **32**(8): p. 4107-4121.
44. Alberts B, J.A., Lewis J, Johnson, A., Raff, M., *Molecular Biology of the Cell*. 4th edition ed. The Plant Cell Wall. 2002.
45. Ben Ticha, M., Haddar, W., Meksi, N., Guesmi, A., Farouk, M., *Improving dyeability of modified cotton fabrics by the natural aqueous extract from red cabbage using ultrasonic energy*. Carbohydrate Polymers, 2016. **154**: p. 287-295.
46. Haddar, W., Ticha, M.B., Guesmi, A., Khoffi, F., Durand, B., *A novel approach for a natural dyeing process of cotton fabric with Hibiscus mutabilis (Gulzuba): Process development and optimization using statistical analysis*. Journal of Cleaner Production, 2014. **68**: p. 114–120.
47. Pereira, B., Matos, F.S., *From Regenerated Wood Pulp Fibers to Cationic Cellulose: Preparation, Characterization and Dyeing Properties*. Polysaccharides, 2022. **3**(3): p. 609-624.
48. Yu, C., Lu, Y., Chang, Y., Liang, S., Tao, K., *Facile salt-free process for cotton fabric dyeing: Pad-irradiate-pad-steam process using 3-chloro-2-hydroxypropyl trimethyl ammonium chloride*. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2019. **38**(6): p. e13252.
49. El-Shishtawy, R., N. Ahmed, and S. Nassar, *Novel green coloration of cotton fabric. Part I: Bio-mordanting and dyeing characteristics of cotton fabrics with madder, alkanet, rhubarb and curcumin natural dyes*. Egyptian Journal of Chemistry, 2020. **63**: p. 6-8.
50. Kim, S.K. and I. Wijesekara, *Development and biological activities of marine-derived bioactive peptides: A review*. Journal of Functional Foods, 2010. **2**(1): p. 1-9.
51. Osorio, C., Machado, S., *Pigments Content (Chlorophylls, Fucoxanthin and Phycobiliproteins) of Different Commercial Dried Algae*. Separations, 2020. **7**(2).
52. Barkia, I., N. Saari, *Microalgae for High-Value Products Towards Human Health and Nutrition*. Marine Drugs, 2019. **17**(5).
53. Boonsong, P., N. Laohakunjit, and O. Kerdchoechuen, *Natural pigments from six species of Thai plants extracted by water for hair dyeing product application*. Journal of Cleaner Production, 2012. **37**: p. 93-106.
54. Matos Â, P., Feller, R., Moecke, E.H.S, Sant'Anna, E.S., *Biomass, lipid productivities and fatty acids composition of marine Nannochloropsis gaditana cultured in desalination concentrate*. Bioresour Technol, 2015. **197**: p. 48-55.
55. Rani, K., *Utilizing Natural Colorants Of Brown Seaweeds in Bioactive Fabric Dyeing*. Journal of Weed Science Research, 2020. **27**: p. 403-414.
56. Rr, S.K., G.M. Madhu, and S.V. Satyanarayana, *Spirulina in combating Protein Energy Malnutrition (PEM) and Protein Energy Wasting (PEW) - A review*. Journal of Nutrition Research, 2015.
57. Bryant, D.A., Guglielmi, G., Marscac, N.T., Castets, A.-M., Cohen-Bazire, G., *The structure of cyanobacterial phycobilisomes: a model*. Archives of Microbiology, 1979. **123**(2): p. 113-127.

58. Chaiklahan, R., N. Chirasuwan, and B. Bunnag, *Stability of phycocyanin extracted from Spirulina sp.: Influence of temperature, pH and preservatives*. Process Biochemistry, 2012. **47**(4): p. 659-664.
59. Kim, K.M., Lee, J.Y., Im, A.-R., Chae, S., *Phycocyanin Protects Against UVB-induced Apoptosis Through the PKC α / β II-Nrf-2/HO-1 Dependent Pathway in Human Primary Skin Cells*. Molecules, 2018. **23**(2).
60. Martelli, G., Folli, C., Visai, L., Daglia, M., Ferrari, D., *Thermal stability improvement of blue colorant C-Phycocyanin from Spirulina platensis for food industry applications*. Process Biochemistry, 2014. **49**(1): p. 154-159.
61. Liu, Q., Huang, Y., Zhang, R., Cai, T., Cai, Y., *Medical Application of *Spirulina platensis* Derived C-Phycocyanin*. Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine, 2016. **2016**: p. 7803846.
62. Adjali, A., Clarot, I., Chen, Z., Marchioni, E., Boudier, A., *Physicochemical degradation of phycocyanin and means to improve its stability: A short review*. J Pharm Anal, 2022. **12**(3): p. 406-414.
63. Potijun, S., C. Yaisamlee, and A. Sirikhachornkit *Pigment Production under Cold Stress in the Green Microalga Chlamydomonas reinhardtii*. Agriculture, 2021. **11**, DOI: 10.3390/agriculture11060564.
64. Zhao, Z., Hurren, C., Zhan, M. Wu, J., Sun, L., *In Situ Synthesis of a Double-Layer Chitosan Coating on Cotton Fabric to Improve the Color Fastness of Sodium Copper Chlorophyllin*. Materials, 2020. **13**, DOI: 10.3390/ma13235365.
65. Miret, S., Tascioglu, S., Burg, M., Frenken, L., Klaffke, W., *In Vitro Bioavailability of Iron from the Heme Analogue Sodium Iron Chlorophyllin*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010. **58**(2): p. 1327-1332.
66. Zeece, M., *Chapter Eight - Food colorants*, in *Introduction to the Chemistry of Food*, M. Zeece, Editor. 2020, Academic Press. p. 313-344.
67. Zhan, R., J. Wu, and J. Ouyang, *In vitro Antioxidant Activities of Sodium Zinc and Sodium Iron Chlorophyllins from Pine Needles*. Food Technology and Biotechnology, 2014. **52**: p. 505-510.
68. Richter, P., Kruger, M., *Using Colistin as a Trojan Horse: Inactivation of Gram-Negative Bacteria with Chlorophyllin*. Antibiotics, 2019. **8**, DOI: 10.3390/antibiotics8040158.
69. Richter, P.R., Strauch, S.M., Azizullah, A., Hader, D.-P., *Chlorophyllin as a possible measure against vectors of human parasites and fish parasites*. Frontiers in Environmental Science, 2014. **2**.
70. Zahrah, Z., M. Amin, and M. Alamsjah, *The effect of fucoxanthin as coloring agent on the quality of Shrimp Paste*. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2020. **441**: p. 012079.
71. Khaw, Y.S., Yusoff, F., Tan, H.T., Mazli, N.A.I., Nazarudin, M.F., Shaharuddin, N.A., *The Critical Studies of Fucoxanthin Research Trends from 1928 to June 2021: A Bibliometric Review*. Marine Drugs, 2021. **19**, DOI: 10.3390/md19110606.
72. Karpiński, T.M. and A. Adamczak, *Fucoxanthin—An Antibacterial Carotenoid*. Antioxidants, 2019. **8**(8): p. 239.
73. Higuera-Ciapara, I., L. Félix-Valenzuela, and F.M. Goycoolea, *Astaxanthin: a review of its chemistry and applications*. Crit Rev Food Sci Nutr, 2006. **46**(2): p. 185-96.
74. Ambati, R.R., Phang, S.M., Ravi, S., Aswathanarayana, R.G., *Astaxanthin: sources, extraction, stability, biological activities and its commercial applications--a review*. Mar Drugs, 2014. **12**(1): p. 128-52.
75. 神谷Atsushi Kamiya淳 神谷, 堀.照.H.堀.惣.S.惣.順.K.金.魚.U.魚.大.O.大.森.M.浩.越.K.越.梶.K.梶.田.T.田.沢.S.沢., *Immobilization method of astaxanthin to fiber*. JP2017025464A. 2016.
76. Yang, C., Zhang, L., Zhang, H., *Rapid and Efficient Conversion of All-E-astaxanthin to 9Z- and 13Z-Isomers and Assessment of Their Stability and Antioxidant Activities*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017. **65**(4): p. 818-826.
77. Chowdhury, A., *Coloration of Cationized Cellulosic Fibers—A Review*. AATCC Journal of Research, 2014. **1**: p. 11-19.
78. Ismail, M., M. Ahmad, *The effect of cationic surfactant treatment on the dyeability of cotton and silk fabrics with natural dye from brown seaweeds Sargassum sp.* International Journal of Applied and Natural Sciences, 2016. **5**: p. 19-28.
79. Jiménez-Pacheco, H., Figueroa, G.U.P., Aragon, J.A.V., Pacheco, M.C.C., Castro, Ramos, L.L.M., *Diffusion characteristics of dyeing in Polyester fiber garments referred to their mixtures with cotton and composition*. Veritas, 2019. **20**: p. 59.
80. Suciati, *Absorption of dyes from mixed fungi by cotton fabric with distinct mordants and dyeing pH*. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2022. **976**(1): p. 012031.
81. Shokry, G. and D.H. El- khatib, *One-Bath Dyeing of Cotton / Polyester Blend Fabrics with Chlorophyll Dye*. International Meliand Textile Journal, 2012. **18**.
82. Ferruzzi, M. G. and Schwartz, S. J., *Thermal Degradation of Commercial Grade Sodium Copper Chlorophyllin*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005. **53**(18): p. 7098–7102
83. Kiron, M. I., *Colour Fastness to Washing Procedure (ISO 105 C06)*. Textile Learner. <https://textilelearner.net/colour-fastness-to-washing-procedure/>
84. Kiron, M. I., *What is Color Fastness | Importance and How to Improve Colorfastness*. Textile Learner. <https://textilelearner.net/what-is-color-fastness/>
85. Kiron, M. I., *Color Fastness to Light | Light Fastness Scale*. Textile Learner. <https://textilelearner.net/color-fastness-to-light/>
86. says, N. C., *Lightfastness Explained*. Ken Bromley Art Supplies. <https://www.artsupplies.co.uk/blog/lightfastness-explained/>

Apêndice A - Retas de calibração dos pigmentos

Para o cálculo da taxa de esgotamento, foi necessário saber a concentração de pigmento na solução de banho antes e após o tingimento. Assim, para cada pigmento, foram feitas retas de calibração, no comprimento de onda de máxima absorção de cada pigmento.

Ficocianina

Na Tabela A. 1 encontram-se as concentrações das soluções-padrão preparadas de ficocianina e a sua respetiva absorvância.

Tabela A. 1 - Concentração das soluções padrão de ficocianina (g/L) e respetiva absorvância

Concentração (g/L)	Abs (615 nm)
0,5	0,807
0,25	0,429
0,1	0,17
0,05	0,081
0,025	0,04
0,01	0,017

Com os valores da tabela anterior, foi possível construir a curva de calibração da absorvância em função da concentração das soluções-padrão de ficocianina, como se pode visualizar na Figura A. 1.

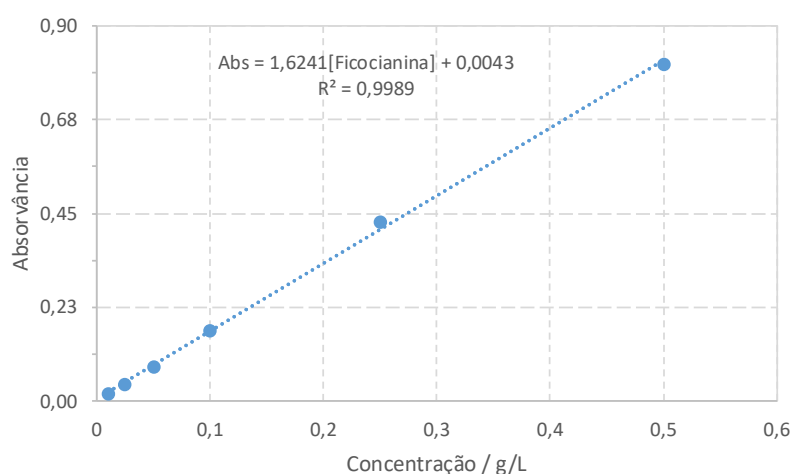


Figura A. 1 - Absorvância das soluções padrão de ficocianina em função da sua concentração (g/L).

Analisando a figura, o R^2 obtido (0,9989) confirma um bom ajuste. Para além disso, a concentração das soluções dos banhos de tingimento foi calculada a partir da equação da reta de calibração (Figura A.1).

Clorofilina

Na Tabela A. 2 encontram-se as concentrações das soluções-padrão preparadas de clorofilina e a sua respetiva absorvância.

Tabela A. 2 - Concentração das soluções padrão de clorofilina (g/L) e respetiva absorvância

Concentração (g/L)	Abs (404 nm)
0,5	1,961
0,25	0,946
0,1	0,408
0,05	0,195
0,025	0,102
0,01	0,046

Assim, foi possível construir a curva de calibração da absorvância em função da concentração das soluções-padrão de clorofilina, representada na Figura A. 2.

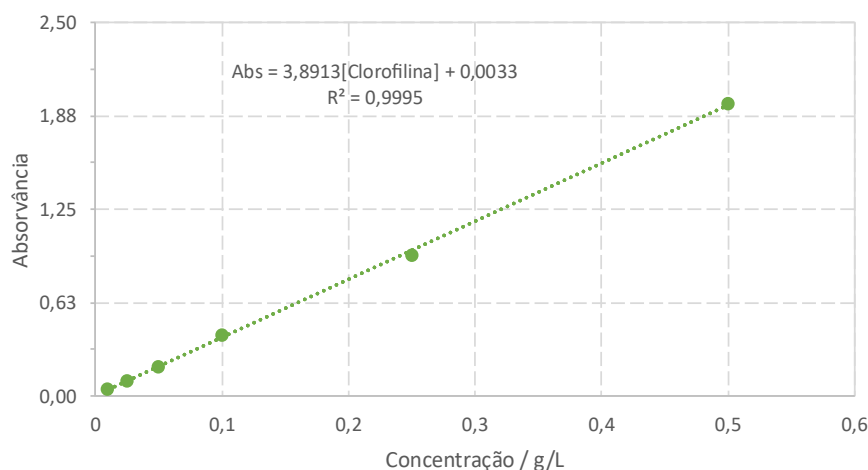


Figura A. 2 - Absorvância das soluções padrão de clorofilina em função da sua concentração (g/L).

O R^2 obtido (0,9995) confirma um ajuste muito bom. Foi, também, calculada a concentração das soluções dos banhos de tingimento de clorofilina a partir da equação da reta de calibração representada na Figura A. 2.

Fucoxantina

Na Tabela A. 3 encontram-se as concentrações das soluções-padrão preparadas de fucoxantina e a sua respetiva absorvância.

Tabela A. 3 - Concentração das soluções padrão de fucoxantina (g/L) e respetiva absorvância.

Concentração (g/L)	Abs (411 nm)
0,5	0,389
0,25	0,208
0,1	0,09
0,05	0,052
0,025	0,037
0,01	0,031

De seguida, construiu-se a curva de calibração da absorvância em função da concentração das soluções-padrão de fucoxantina, que se encontra representada na Figura A. 3.

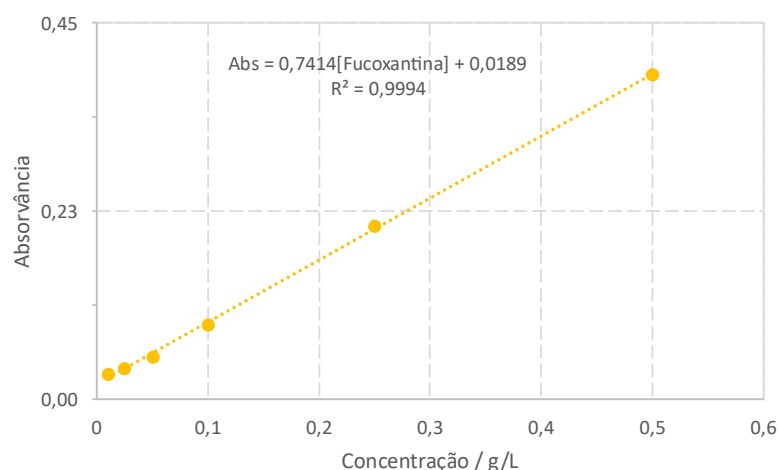


Figura A. 3 - Absorvância das soluções padrão de fucoxantina em função da sua concentração (g/L).

O coeficiente de determinação obtido (0,9994) confirma um ajuste muito bom. Para além disso, a concentração das soluções dos banhos de tingimento de fucoxantina foi calculada a partir da equação da reta de calibração (Figura A. 3).

Astaxantina

Para a astaxantina não foi possível determinar o pico de absorção máxima, como se pode visualizar na Figura A. 4.

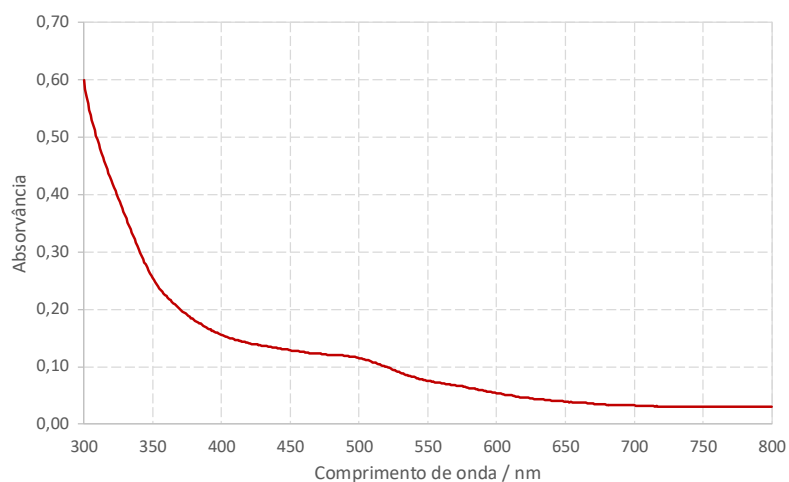


Figura A. 4 - Espectro astaxantina.

Pela figura A. 4, pode-se observar que no espectro da astaxantina não houve nenhum pico de absorção máxima. Desta maneira, não foi possível calcular a reta de calibração da absorvância em função da concentração de astaxantina (g/L).

Apêndice B - Comportamento dos pigmentos em solução aquosa em função da temperatura e do pH

Foi analisado o comportamento dos pigmentos em solução aquosa para determinar as condições ideais de tingimento. Assim, foram realizados ensaios nos quais se fez variar a temperatura e o pH, de forma a perceber o momento em que o pigmento se começava a deteriorar.

Ficocianina

Na Figura B. 1 encontra-se a absorvância de uma solução aquosa de ficocianina (g/L) em função da temperatura (°C).

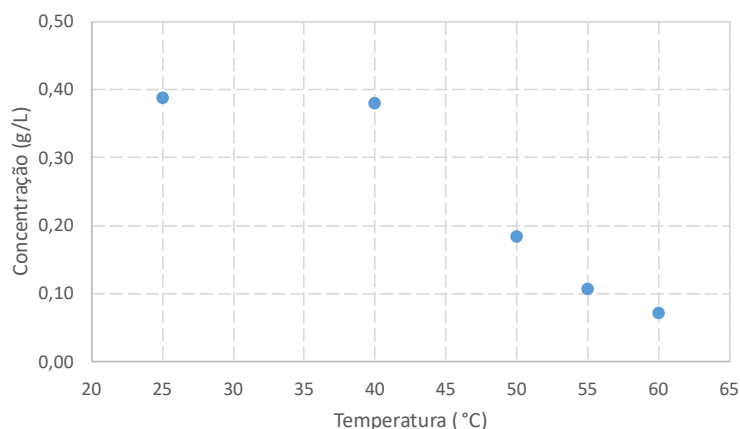


Figura B. 1 - Concentração de uma solução de ficocianina (4 % m/m) em função da temperatura.

Pela figura anterior, é de notar que, a partir dos 40 °C, a ficocianina se degrada à medida que a temperatura aumenta. Estes resultados estão de acordo com a literatura já que em estudos anteriores se analisou que a ficocianina é estável em temperaturas inferiores a 45 °C [62].

Na Figura B. 2 encontra-se representada a concentração de uma solução de ficocianina (g/L) em função do pH.

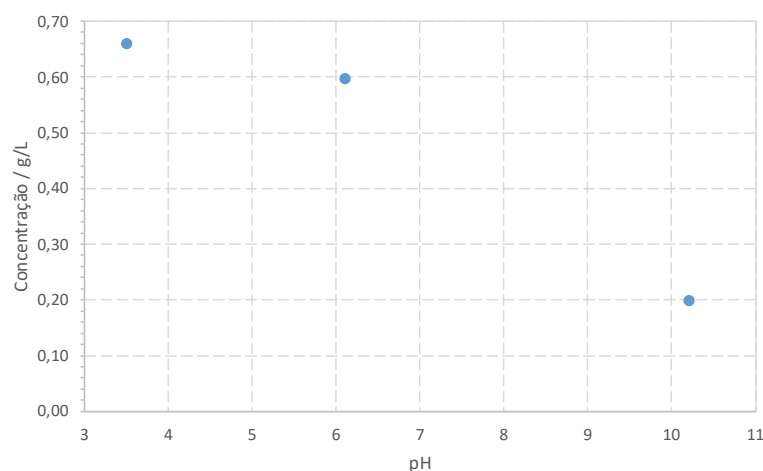


Figura B. 2 - Concentração de uma solução de ficocianina (4 % m/m) em função do pH.

Ocorre a degradação da ficocianina para valores de pH básicos, já que a sua concentração diminui bastante. Estes resultados vão de acordo com pesquisas anteriores, pois já foi estudado que as suas condições ótimas de pH para este pigmento são entre 5,5 e 6,0 [62].

Clorofilina

Na Figura B.3 encontra-se representada a concentração de uma solução de clorofilina (g/L) em função da temperatura (°C).

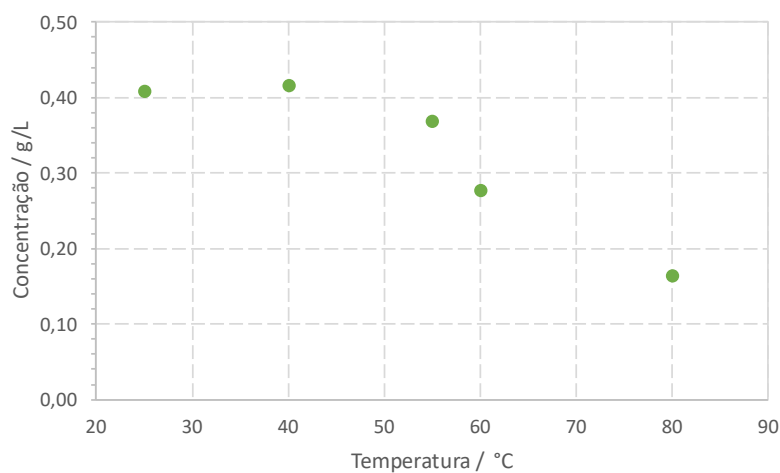


Figura B. 3 - Concentração de uma solução de clorofilina (4 % m/m) em função da temperatura.

De acordo com a figura anterior, pode-se afirmar que, a partir dos 40 °C, à medida que a temperatura aumenta, a concentração de clorofilina diminui, o que está de acordo com a literatura [82].

Na Figura B. 4 encontra-se representada a concentração de uma solução de clorofilina (g/L) em função do pH.

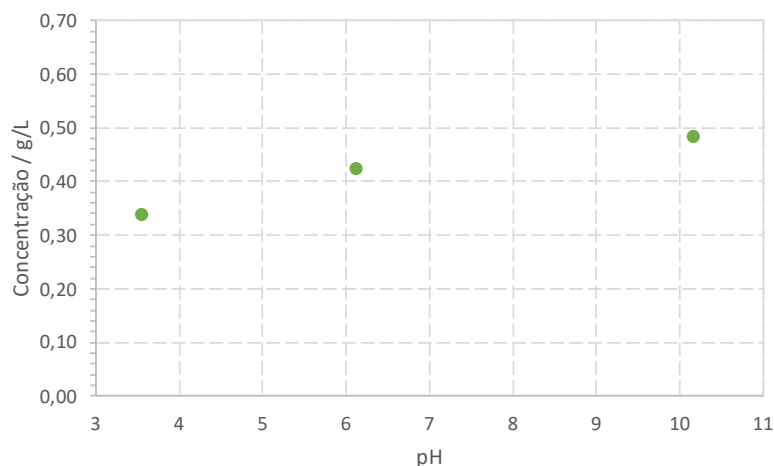


Figura B. 4 - Concentração de uma solução de clorofilina (4 % m/m) em função do pH.

Pode-se concluir que para as gamas de pH testadas não ocorreu a degradação da clorofilina, o que indica este pigmento deverá ser estável em todas elas.

Fucoxantina

Na Figura B. 5 encontra-se a concentração de uma solução de fucoxantina (g/L) em função da temperatura (°C).

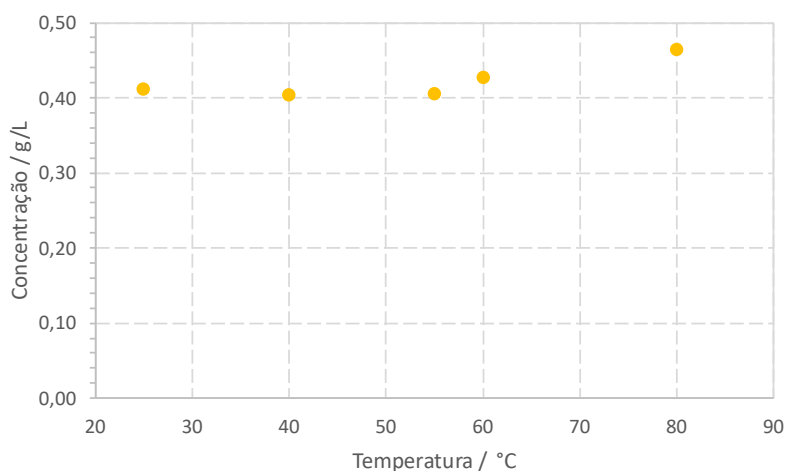


Figura B. 5 - Concentração de uma solução de fucoxantina (4 % m/m) em função da temperatura.

De acordo com a Figura B. 5, para as gamas de temperatura testadas não houve degradação da fucoxantina. Para além disso, é de notar que, a partir dos 55 °C, à medida que a temperatura aumenta, a concentração de fucoxantina também aumenta. No entanto, é de referir que com o aumento da temperatura ocorreu a evaporação da água, o que poderá justificar o aumento da concentração.

Na Figura B. 6 encontra-se a representação gráfica da concentração de uma solução de fucoxantina (g/L) em função do pH.

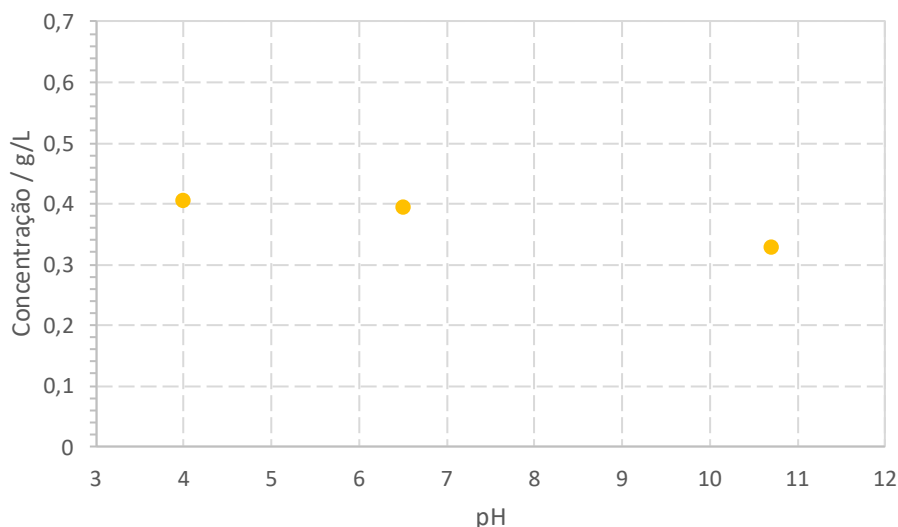


Figura B. 6 - Concentração de uma solução de fucoxantina (4 % m/m) em função do pH.

Através da figura anterior, pode-se afirmar que a fucoxantina é estável para todos os pHs, já que não ocorreu nenhuma diferença significativa na concentração da solução, sendo que os valores variaram entre 0,40 e 0,42 g/L.

Astaxantina

Na Figura B. 7 pode ser observada a mudança de cor numa solução de astaxantina quando se aumenta a temperatura.

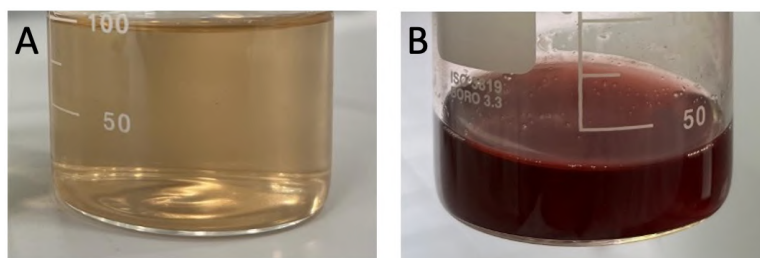


Figura B. 7 - Solução de astaxantina (4 % m/m): A - 25 °C; B - 100 °C.

Como se pode observar, quando aquecida até 100 °C, a solução ficou com uma cor muito mais escura. Assim, é possível afirmar que com o aumento da temperatura, a intensidade da cor da solução de astaxantina também aumenta, o que poderá estar relacionado com alguma alteração na molécula de astaxantina nestas condições (com implicações na absorvância da solução).

Na Figura B. 8 encontra-se a variação de cor de uma solução de astaxantina em função do pH.

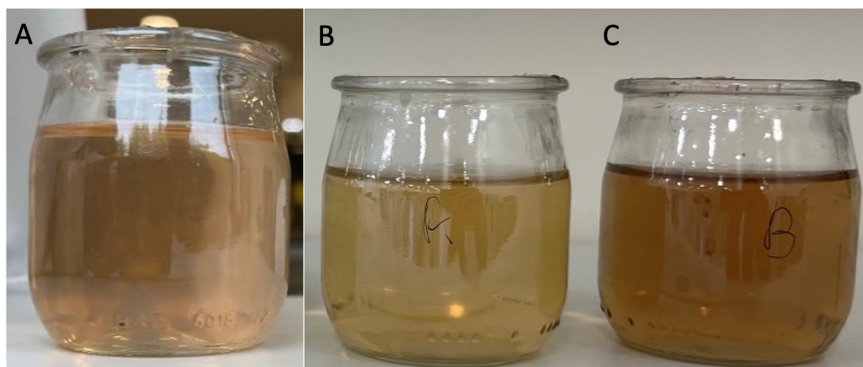


Figura B. 8 - Solução de astaxantina (4 % m/m): A – pH neutro; B – pH ácido; C – pH básico.

De acordo com a Figura B. 8, pode-se concluir que com o aumento do pH há uma alteração na tonalidade da solução que, tal como para a temperatura, poderá estar relacionada com alguma alteração a nível molecular. Contudo, não há evidências de degradação do pigmento, o que vai de encontro a estudos anteriores, que demonstram que a astaxantina é relativamente estável para uma vasta gama de pH, tolerando valores entre 2 e 10 [76].

Apêndice C - Avaliação da solidez das amostras têxteis tingidas

Avaliação da solidez à lavagem

A solidez à lavagem refere-se à capacidade do corante ou pigmento aplicado ao substrato têxtil de resistir à perda de cor durante o processo de lavagem. Na indústria têxtil, para avaliar a solidez à lavagem de amostras tingidas, recorre-se à escala de cinzentos, que é uma referência visual padronizada que permite avaliar e comparar a resistência da cor do tecido após lavagens [83].

A escala de cinzentos é composta por diferentes níveis de cinza, onde cada nível representa uma quantidade específica de perda de cor do substrato têxtil após a lavagem. Esta escala, que se encontra representada na Figura C. 1, geralmente varia de 1 a 5, com 1 sendo a pior solidez à lavagem (maior perda de cor) e 5 sendo a melhor solidez à lavagem (sem perda de cor).

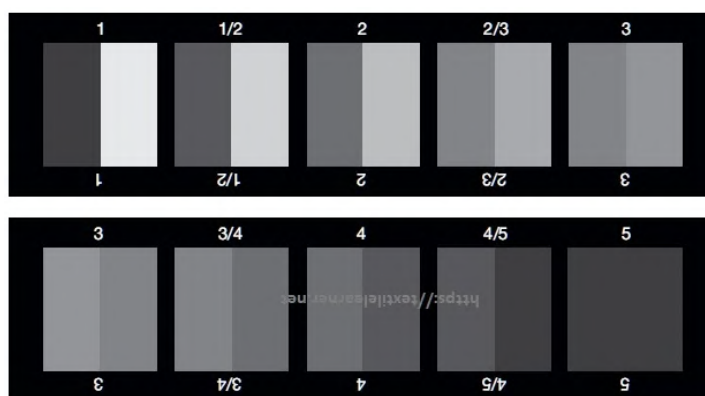


Figura C. 1 - Escala de cinzentos [84].

Avaliação da solidez à luz

A avaliação da solidez à luz de amostras têxteis tingidas é determinada por um teste chamado solidez da cor à luz. Para medir a solidez da cor, é utilizada uma escala azul. Depois de completar o teste, a amostra é comparada com esta escala, que envolve a exposição das amostras a diferentes níveis de luz azul, simulando condições de exposição à luz solar ou à luz artificial, de forma a determinar a rapidez com que as cores perdem a sua intensidade [85].

A escala de azuis geralmente varia de 1 a 8, como se pode observar na Figura C. 2.

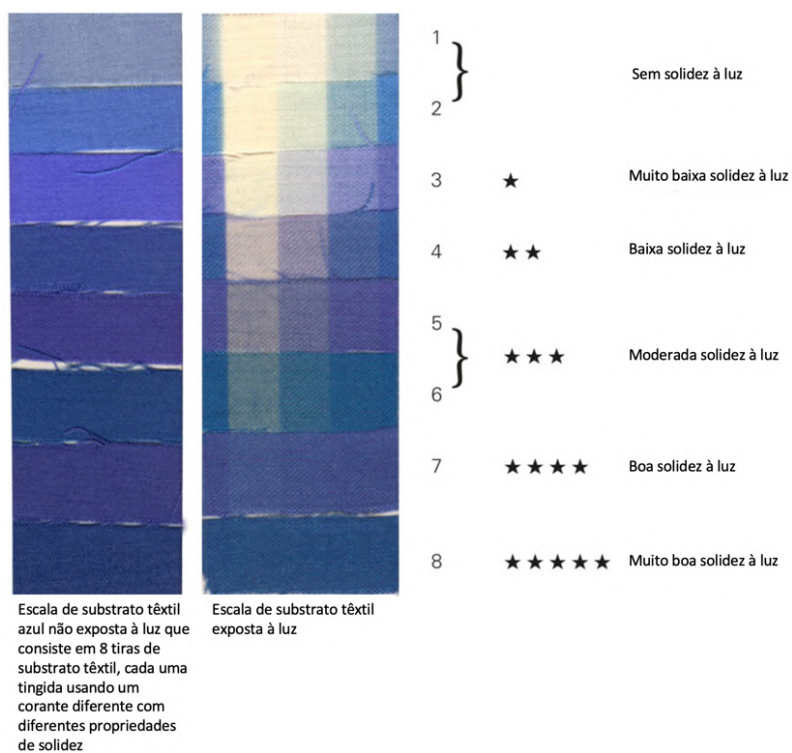


Figura C. 2 - Escala de azuis (Adaptado de [86]).