

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,**  
**METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

**SÉRGIO ROBERTO KNORR VELHO**

**DESENVOLVIMENTO DE CORANTES NATURAIS ESTRUTURADOS PARA**  
**USO EM PLÁSTICO**

**PORTO ALEGRE**  
**2016**

**SÉRGIO ROBERTO KNORR VELHO**

**DESENVOLVIMENTO DE CORANTES NATURAIS PARA USO EM PLÁSTICO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, modalidade acadêmica.

*ORIENTADOR: Prof. Dr. Carlos Otavio Petter*

PORTO ALEGRE

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Carlos Alexandre Netto

Vice-Reitor: Rui Vicente Oppermann

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretor: Luiz Carlos Pinto da Silva Filho

Vice-Diretora: Carla Schwenber Ten Caten

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,  
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

Coordenador: Carlos Pérez Bergmann

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

#### CIP - Catalogação na Publicação

VELHO, Sérgio Roberto Knorr  
DESENVOLVIMENTO DE CORANTES NATURAIS PARA USO EM  
PLÁSTICO / Sérgio Roberto Knorr VELHO. -- 2016.  
79 f.

Orientador: Carlos Otavio PETER.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do  
Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de  
Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2016.

1. corantes naturais. 2. intemperismo. 3.  
encapsulamento. 4. processo sol-gel. 5. plástico. I.  
PETER, Carlos Otavio, orient. II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os  
dados fornecidos pelo(a) autor(a).

**SÉRGIO ROBERTO KNORR VELHO**

**DESENVOLVIMENTO DE CORANTES NATURAIS PARA USO EM PLÁSTICO**

Esta dissertação de Mestrado foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e aprovado em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

---

*Prof. Dr. Carlos Otavio Petter*

**APROVADO EM: 02/09/2016**

**BANCA EXAMINADORA**

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos – UFRGS \_\_\_\_\_

Prof.a Dr.a Gelsa Edith Navarro Hidalgo – UFRGS \_\_\_\_\_

Prof. Dr. Paulo Nunes Conceição – UFRGS \_\_\_\_\_

Dedico este trabalho às  
minhas filhas Isabella e Luísa.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Carlos Otavio Petter pela orientação, paciência e conhecimento ao trabalho realizado.

Ao Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos e aos pesquisadores – Luis Fernando Wentz Brum, Cristiane dos Santos, Robelsa de Fátima Vasconcelos, Pedro Maraschim Zancan e Éverton Cristian Morais pela execução do trabalho de síntese e análise dos corantes encapsulados que resultou no registro de patente BR 102013 0219835.

A Prof.<sup>a</sup> Dr.a Mariliz Guterres Soares e aos pesquisadores – Soriene Roehrs Bordignon, Wagner Fernando Fuck e Abel Vergara Shorr, pelos desenvolvimentos prévios do uso dos corantes naturais estruturados para uso em couro.

A Prof.<sup>a</sup> Dr.a Maria de Jesus Coutinho Varejão do Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia (INPA) que coordenou a equipe dos pesquisadores Cristiano Souza do Nascimento e André da Rocha Mota que pesquisou novas fontes de corantes naturais no Laboratório de Química da Madeira em Manaus.

Ao Prof. Dr. Lênio José Guerreiro de Faria da Universidade Federal do Pará por ter nos recebido e nos fornecido informações importantes para esse trabalho.

Ao Centro de Engenharia de Polímeros do SENAI, em nome de sua diretora Sr.a Viviane Meyer Hammel Lovison e pela equipe de analistas coordenados pela Sr.a Silvana Genehr Dörr pelo apoio aos ensaios de intemperismo realizados.

A empresa BEPLAST em nome de seus diretores e equipe, Sr. Alexandre Melhado e Sr. Corinto de Bem e Canto Filho, que apoiaram o projeto desde o início e proporcionaram a injeção dos corantes naturais encapsulados em matriz de PVC.

Aos meus colegas e coordenadores do Ministério da Ciência Tecnologia e Inovação pelo suporte e apoio, em especial: Sr.a Cristina Akemi Shimoda Uechi, Sr. Cezar Luciano de Oliveira, Sr.a Maíra Murrieta Costa e ao Coordenador Geral Prof. Dr. Jorge Mario Campagnolo.

O projeto contou com o financiamento do Programa de Subvenção Econômica INOVA Pequena Empresa RS 2009 do SEBRAE-RS, IEL, FINEP e FAPERGS e da contrapartida financeira da empresa KNORR PRODUTOS TÉCNICOS LTDA, iniciando-se em janeiro de 2010 e do Programa de Formação de Recursos Humanos em Áreas Estratégicas (RHAE) Pesquisador na Empresa – Edital MCT/CNPq nº 75/2010 processo nº 550536/2011-6 de 01/03/2011 a 30/06/2013.

## RESUMO

O trabalho buscou identificar se o intemperismo acelerado Xênon, utilizando a norma ASTM D4452-12, em corantes naturais encapsulados em matriz de sílica pelo processo sol gel com o uso de alcóxidos, conforme descrito pela patente INPI BR 10 2013 0219835, e injetadas em matriz de policloreto de polivinila (PVC) preservam as características de cor original dos corantes. Utilizou-se comparação dos mesmos corantes naturais – carmim, curcuma, índigo e urucum – sem encapsulamento e com encapsulamento, e injetados na mesma matriz de PVC. Executou-se a determinação da variação da cor antes do ensaio de intemperismo e após 126 h, 252 h, 378 h e 504 h em câmara de intemperismo Xênon utilizando-se a norma ASTM D4459-12. Utilizou-se o corante Tartrazina (INS 102) um azo corante sem encapsulamento como comparação do comportamento dos corantes naturais com um corante sintético. Os resultados indicam que não houve proteção da perda da coloração para os corantes naturais encapsulados, sendo a perda de coloração mais acentuada que os não encapsulados. Concluiu-se que é necessário executar alguns cuidados nas fases de encapsulamento dos corantes naturais como: uma dispersão cuidadosa dos corantes naturais e inclusão de um processo de repetição do encapsulamento do xerogel.

**Palavras-chave:** Corantes naturais. Intemperismo. Encapsulamento. Plástico.

## **ABSTRACT**

The study aimed to identify the Xenon accelerated weathering, using ASTM D4452-12 standards, of natural dyes encapsulated in the silica matrix by the sol-gel process with the use of alkoxides as described by the patent INPI BR 10 2013 0219835, and injected into matrix of polyvinyl chloride (PVC) preserve characteristics of original color of the dye. We used to compare the same natural colors - carmine, turmeric, indigo and annatto - without encapsulation and with encapsulation, and injected into the same matrix of PVC. Performed to determine the change in color before the weathering test after 126 h, 252 h, 378 h and 504 h in Xenon weathering chamber using ASTM D4459-12 standards. We used the dye Tartrazine (INS 102) an azo dye without encapsulation as a comparison of the behavior of natural dyes with a synthetic dye. The results indicate that there was no protection of natural dyes encapsulated, with the loss of saturation more severe than the non-encapsulated natural dyes. It follows that some care needs to perform the encapsulation stages of natural dyes as a careful dispersion of natural colorants includes a process of repeat the encapsulation of the xerogel.

**Keywords:** Natural dyes. Weathering. Encapsulation. Plastic.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Duas conchas do gastrópode <i>Bolinus brandaris</i> .....	15
Figura 2 – Macroestrutura de comunicação institucional do RETP Brasil.....	18
Figura 3 – Ciclo de vida ideal dos polímeros biodegradáveis provenientes de fontes renováveis.....	20
Figura 4 – Urucum.....	22
Figura 5 – Sementes de Urucum.....	23
Figura 6 – Estrutura molecular do corante de urucum.....	24
Figura 7 – Desenho da <i>Curcuma Longa L.</i> .....	25
Figura 8 – Estrutura molecular da curcumina.....	26
Figura 9 – Estrutura molecular do ácido carmínico de cochonilha.....	27
Figura 10 – <i>Dactylopius coccus</i> .....	28
Figura 11 – <i>Indigofera tinctoria L.</i> .....	29
Figura 12 – Fórmula molecular Indigo.....	29
Figura 13 – Plant Bottle da Coca Cola.....	32
Figura 14 – Pote de Margarina da Bunge produzido em PLA.....	34
Figura 15 – Estrutura Molecular Básica do PHA.....	35
Figura 16 – Fórmula estrutural do polímero do ácido 3-hidroxibutírico (PHB).....	35
Figura 17 – Processo de preparação dos corantes pelo processo sol-gel.....	38
Figura 18 – Energia do fóton x Comprimento de onda.....	40
Figura 19 – Comparação espectral de lâmpadas de Xenônio.....	42
Figura 20 – O significado geométrico das coordenadas $L^*a^*b^*$ e $L^*C^*h^\circ$ .....	44
Figura 21 – Fluxograma.....	49
Figura 22 – Espaço de cor CIEL $a^*b^*$ .....	53
Figura 23 – Fotos da amostra “Carmim Encapsulado”.....	54
Figura 24 – Fotos da amostra “Carmim Não Encapsulado”.....	55
Figura 25 – Fotos da amostra “Curcuma Encapsulado”.....	56
Figura 26 – Fotos da amostra “Curcuma Não Encapsulado”.....	57
Figura 27 – Fotos da amostra “Indigo Encapsulado”.....	58
Figura 28 – Fotos da amostra “Indigo Não Encapsulado”.....	59
Figura 29 – Fotos da amostra “Urucum Encapsulado”.....	60
Figura 30 – Fotos da amostra “Urucum Não Encapsulado”.....	61
Figura 31 – Fotos da amostra “Tartrazina Não Encapsulado”.....	62
Figura 32 – Gráfico $\Delta E$ x t/h – Corante: Carmim.....	64
Figura 33 – Gráficos $\Delta a^*$ x t/h, $\Delta b^*$ x t/h e $\Delta L^*$ x t/h – Corante: Carmim.....	65
Figura 34 – Gráfico $\Delta E$ x t/h – Corante: Curucuma.....	67
Figura 35 – Gráfico $\Delta a^*$ x t/h, $\Delta b^*$ x t/h e $\Delta L^*$ x t/h – Corante: Curcuma.....	68
Figura 36 - Gráfico $\Delta E$ x t/h – Corante: Indigo.....	70
Figura 37 - Gráfico $\Delta a^*$ x t/h, $\Delta b^*$ x t/h e $\Delta L^*$ x t/h – Corante: Indigo.....	71
Figura 38 - Gráfico $\Delta E$ x t/h – Corante: Urucum.....	73
Figura 39 - Gráfico $\Delta a^*$ x t/h, $\Delta b^*$ x t/h e $\Delta L^*$ x t/h – Corante: Urucum.....	74
Figura 40 - Gráfico $\Delta a^*$ x t/h, $\Delta b^*$ x t/h e $\Delta L^*$ x t/h – Corante: Tartrazina.....	76

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Separação da radiação solar.....	40
Tabela 2 – Decomposição da Luz Ultravioleta (UV) segundo a norma ISSO 21348.....	41
Tabela 3 – Percepção humana para diferentes valores de $\Delta E$ empregada pela indústria de tintas (Norma DIN 6174, 1979).....	45
Tabela 4 – Fonte dos Corantes Naturais.....	47
Tabela 5 – Resultados da Análise BET.....	50
Tabela 6 – Condição de injeção das amostras.....	50
Tabela 7 – Parâmetros do Ensaio de Intemperismo Acelerado Xênon.....	51
Tabela 8 – Resultados do Relatório de Ensaio n <sup>o</sup> 2109/15 – Carmim Encapsulado.....	54
Tabela 9 – Resultados do Relatório de Ensaio n <sup>o</sup> 2109/15 – Carmim Não Encapsulado....	55
Tabela 10 – Resultados do Relatório de Ensaio n <sup>o</sup> 2109/15 – Curcuma Encapsulado.....	56
Tabela 11 – Resultados do Relatório de Ensaio n <sup>o</sup> 2109/15 – Curcuma Não Encapsulado.	57
Tabela 12 – Resultados do Relatório de Ensaio n <sup>o</sup> 2109/15 – Índigo Encapsulado.....	58
Tabela 13 – Resultados do Relatório de Ensaio n <sup>o</sup> 2109/15 – Índigo Não Encapsulado.....	59
Tabela 14 – Resultados do Relatório de Ensaio n <sup>o</sup> 2109/15 – Urucum Encapsulado.....	60
Tabela 15 – Resultados do Relatório de Ensaio n <sup>o</sup> 2109/15 – Urucum Não Encapsulado..	61
Tabela 16 – Resultados do Relatório de Ensaio n <sup>o</sup> 2109/15 – Tartrazina Não Encapsulado.....	62
Tabela 17 – Resultados do Relatório de Ensaio n <sup>o</sup> 2109/15 – Carmim Encapsulado e Não Encapsulado.....	63
Tabela 18 – Resultados do Relatório de Ensaio n <sup>o</sup> 2109/15 – Curcuma Encapsulado e Não Encapsulado.....	66
Tabela 19 – Resultados do Relatório de Ensaio n <sup>o</sup> 2109/15 – Índigo Encapsulado e Não Encapsulado.....	69
Tabela 20 – Resultados do Relatório de Ensaio n <sup>o</sup> 2109/15 – Urucum Encapsulado e Não Encapsulado.....	72
Tabela 21 – Resultados do Relatório de Ensaio n <sup>o</sup> 2109/15 – Tartrazina Não Encapsulado.....	75
Tabela 22 – Resumo dos Resultados quanti e qualitativos.....	77

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	12
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	15
2.1 CORANTES NATURAIS .....	22
2.1.1 Urucum ( <i>Bixa Orellana L.</i> ) .....	22
2.1.2 Curcuma ( <i>Curcuma longa L.</i> ).....	24
2.1.3 Carmim de Cochonilha ( <i>Dactylopius coccus Costa</i> ) .....	26
2.1.4 Índigo ( <i>Indigofera tinctoria L.</i> ) .....	28
2.1.5 Jenipapo ( <i>Genipa americana L.</i> ).....	30
2.1.6 Outros corantes naturais .....	30
2.2 PLÁSTICO VERDE.....	31
2.2.1 Biopolímeros de fonte renovável .....	31
2.2.2 Biopolímeros biodegradáveis.....	33
2.3 O PROCESSO SOL-GEL .....	36
2.4 INTEMPERISMO .....	39
2.5 COLORIMETRIA .....	43
<b>3 OBJETIVOS</b> .....	46
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	47
4.1 MATERIAIS .....	47
4.2 ENCAPSULAMENTO DOS CORANTES NATURAIS .....	47
4.3 INJEÇÃO EM MATRIZ DE PVC .....	50
4.4 ENSAIO DE INTEMPERISMO UTILIZANDO ASTM D4459-12 .....	51
<b>5 RESULTADOS</b> .....	52
<b>6 ANÁLISE DOS RESULTADOS</b> .....	63
6.1 CARMIM .....	63
6.2 CURCUMA .....	65
6.3 ÍNDIGO .....	68
6.4 URUCUM.....	701
6.5 TARTRAZINA.....	74
<b>7 CONCLUSÕES</b> .....	78
<b>8 CONSIDERAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	79
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	80
<b>ANEXOS</b> .....	88
ANEXO A – (Plantas das quais são extraídos os corantes naturais).....	89

## 1 INTRODUÇÃO

A cor, que contribui tanto para a beleza da Natureza, é um importante atributo sensorial que nos influencia e está presente em diversos itens como vestimentas, ambientes, alimentação, objetos em geral. Ela é determinante, por exemplo, na atratividade e aceitação global de produtos, como os alimentos (SILVA, CONSTANT, FIGUEIREDO, & MOURA, 2010).

Os corantes e os pigmentos são compostos químicos, naturais ou sintéticos, que, quando processados e aplicados a outra substância, alteram a cor desta. Desde a antiguidade o uso de corantes possui importância econômica, o que gerou uma busca pelos mesmos, primeiro os naturais com origem em plantas, animais e fungos e, posteriormente, os sintéticos durante o século XIX com o desenvolvimento da química orgânica com fonte em recursos fósseis (CARDON, 2010). As principais diferenças entre corantes naturais e sintéticos são estabilidade e custo, sendo os corantes sintéticos geralmente mais estáveis e de menor custo (LOBATO, 2013).

Estudos toxicológicos recentes (RODRIGUES, 2015), aliados aos regulamentos de proteção ao consumidor e associados na inovação por produtos sustentáveis que não tenham fonte os recursos fósseis, inferem uma nova busca por corantes naturais na substituição dos corantes sintéticos. Entretanto essa substituição deve ocorrer dentro de parâmetros aceitáveis de resistência ao intemperismo, principalmente ao desbotamento, que é a diminuição da saturação pela ação da luz, principalmente pela radiação ultravioleta (UV), associados a custos competitivos, que deram vantagem competitiva aos corantes sintéticos.

O presente estudo visa verificar a aplicação da Patente registrada no Instituto Nacional de Propriedade Intelectual (INPI) sob o número BR1020130219835, data de depósito: 28/08/2013, sob o título: "Processo de Estruturação de Corantes Naturais com Características Híbridas Compatíveis para Aplicação em Materiais Poliméricos, Fibras Celulósicas, Sintéticas e Mistas". A invenção refere-se ao processo de estruturação de corantes naturais com características híbridas e seu produto, compatível para aplicação em polímeros, fibras celulósicas e sintéticas, estáveis térmicas e mecanicamente capazes de reproduzir as características de cor dos pigmentos naturais originais com desempenho melhorado em relação à solidez a luz, assim como,

diversas alterações quando expostos às intempéries. O produto de materiais híbridos desenvolvidos pode ser aplicado em processos simplificados com a redução de insumos, produtos auxiliares e mordentes sobre materiais celulósicos, couro e materiais poliméricos como laminados sintéticos e embalagens plásticas, por exemplo.

O estudo apresentado visa verificar se o encapsulamento proposto pelo processo sol-gel de estruturação dos corantes naturais da invenção minimiza os efeitos de perda da tonalidade pelo efeito deletério da luz, ou seja, o desbotamento ou perda da cor. No encapsulamento por processo sol-gel, utiliza-se alcóxidos na obtenção de materiais híbridos, ou seja, orgânico-inorgânicos no qual ocorrem reações de hidrólise e condensação por um precursor para a formação de partículas de tamanho coloidal (sol) e posterior formação da rede tridimensional (gel).

O processo sol-gel é uma metodologia aplicada à preparação de materiais, que se baseia na polimerização, à temperatura ambiente ou a baixas temperaturas, de compostos inorgânicos simples abrindo um campo na ciência dos materiais, que se direciona a química macromolecular (AIROLDI & FARIAS, 2004).

Os corantes naturais escolhidos foram selecionados em função das experimentações prévias que resultaram no registro da patente de invenção. As melhores respostas ao ensaio de migração da cor ao Cloreto de Polivinila (PVC) (ISO 15701:1998<sup>1</sup>) foram obtidas com os seguintes corantes: índigo (azul), carmim de cochonilha (rosa) e curcuma (amarelo). Esses ensaios foram executados com os corantes encapsulados com alcóxidos em matriz de sílica. Esses corantes naturais são igualmente muito utilizados atualmente, sendo comerciais, e isso também facilitou o uso nessa pesquisa.

Os corantes naturais encapsulados na rede tridimensional com alcóxidos de silício são preparados por moagem e por seleção de tamanho de partícula para, posteriormente, serem injetados em matriz polimérica de Cloreto de Polivinila (PVC). Após a injeção dos corpos de prova houve medição do espectro colorimétrico utilizando a norma ASTM D 2244-14<sup>2</sup> e, posteriormente, foram levados a ensaios de intemperismo acelerado em câmara de arco de xenônio (Xenotest) conforme a norma

---

<sup>1</sup> ISO 15701 *Leather – Tests for colour fastness – Colour fastness to migration into plasticized poly(vinyl chloride)*

<sup>2</sup> ASTM D 2244 *Standard Practice for Calculation of Color Tolerances and Color Differences from Instrumentally Measured Color Coordinates.*

ASTM D4459-12<sup>3</sup>. Esta prática pretende simular os efeitos produzidos pela exposição da radiação solar através do vidro para avaliar a estabilidade de plásticos com uso pretendido para aplicações em ambientes internos (*indoor*). A principal vantagem do equipamento é que, por meio de filtros selecionados, a emissividade do Arco de Xenônio produz baixas concentrações de radiação ultravioleta (MATHEUS, 2002). A técnica tem sido utilizada por diversos autores para testes de solidez com corantes e pigmentos tais como Pugh e Guthrie (2002), Thetford e Chorlton (2003) e Um (2006).

O efeito da luz solar é simulado com as lâmpadas Xenochrome 320 com filtros que simulam a radiação solar, como especificado pela publicação nº 85 da Comissão Internacional de Iluminação (CIE), Tab.4, atrás de um vidro de janela. Durante as 504 horas do ensaio foram medidas com colorímetro CIELab a tonalidade das amostras nos seguintes tempos: 0 (início), 126 h, 252 h, 378 h e 504 h (final). Após o ensaio de intemperismo na câmara de Xenotest, executou-se a avaliação das medições das cores das amostras de forma a verificar precisamente a perda de saturação e tonalidade ou desbotamento, da cor dos corpos de prova durante a realização do ensaio de intemperismo.

---

<sup>3</sup> ASTM D 4459 *Standard Practice for Xenon-Arc Exposure of Plastics Intended for Indoor Applications*.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O uso de corantes pelo homem data de pelo menos 4.000 anos conforme indicam tecidos coloridos encontrados em múmias egípcias, bem como de pinturas rupestres (BECHTOLD & MUSSAK, 2009). Assim, a fascinação do uso das cores em tecidos e pinturas foi o propulsor da busca de uma paleta de cores sempre mais rica em novos tons e, necessariamente na fonte dessas cores.

O uso, principalmente de plantas e alguns animais invertebrados, foi a fonte natural inicialmente encontrada pelo homem para produzir essas cores. A Toga Picta romana que era uma vestimenta dos triunfadores e, posteriormente, dos imperadores, de cor púrpura com detalhes dourados, é um dos registros antigos do uso desses corantes naturais com origem na extração de uma secreção mucosa da glândula hipobranquial de um molusco gastrópode da Família *Muricidae*, como *Bolinus brandaris*, *Hexaplex trunculus*, *Stramonita haemostoma* e *Ocenebra erinaceus* encontrado em vários pontos do Mediterrâneo, Atlântico e Ilhas Britânicas (MICHEL, LAZAR, & MCGOVERN, 1992). O prestígio da Púrpura Tíria dos fenícios foi evidente, porém devido às dificuldades de obtenção do corante (6,6 dibromoíndigo,  $C_{16}H_8Br_2N_2O_2$ ), uma vez que, eram necessários mais de 12.000 moluscos para produzir apenas 1,4 g de corante, quase levou à extinção esses moluscos (BECHTOLD & MUSSAK, 2009).

Figura 1 – Duas conchas do gastrópode *Bolinus brandaris*<sup>4</sup>,



Fonte: Bolinus brandaris, Linnaeus, 1758, s.d. Gastropods, 2015

<sup>4</sup> Duas conchas do gastrópode *Bolinus brandaris*, também conhecido como *murex* espinhoso.

O nome de nosso país, Brasil, deriva de um corante vermelho de nome brasileína produto da oxidação da brazilina extraída da árvore de pau-brasil (*Caesalpinia echinata*). Os primeiros estudos sobre essa planta foram feitos pelo químico francês Chevreul e datam de 1808 (SOUZA, 1939).

Assim, com o avançar da história foi se descobrindo novas fontes de corantes naturais para suprir a demanda por tecidos e pinturas coloridos até que em 23 de março de 1856, William Henry Perkin conseguiu produzir em laboratório o primeiro corante sintético, a mauveína ou púrpura de anilina. A natureza era substituída por produtos sintetizados em laboratório para atender a crescente demanda por cores. Grande parte desses corantes sintéticos foi descoberta no século XIX (SOUZA, 1939). Isso somente foi possível pela descoberta dos principais grupos cromógenos nos corantes, ou seja, do arranjo básico dos átomos responsáveis pela cor.

É importante, também, distinguirmos entre corantes e pigmentos e isso se dá pela solubilidade no meio usado para tingir. Os corantes são geralmente compostos orgânicos solúveis em um solvente, enquanto os pigmentos, usados em pinturas são geralmente compostos inorgânicos ou minerais que são insolúveis no meio de pintura (óleo, água etc.) e são dispersos na matriz (BECHTOLD & MUSSAK, 2009).

Atualmente há uma busca por novas fontes de recursos renováveis e sustentáveis e nessa busca se insere a procura por os corantes naturais. Provavelmente os corantes do futuro serão uma combinação otimizada de todo o tipo de recursos, incluindo os reciclados. Serão novamente utilizados, alguns tipos de corantes naturais já conhecidos e outros ainda a serem descobertos, necessariamente produzidos ou processados por técnicas melhoradas. Além disso, há uma preocupação com a toxicidade dos corantes sintéticos, principalmente aqueles utilizados na indústria alimentícia, pois seus efeitos são mais diretos (SILVA, CONSTANT, FIGUEIREDO, & MOURA, 2010). Um comitê científico internacional de especialistas em aditivos alimentares, administrado pela *Food Agriculture Organization of the United Nations* (FAO) e pela Organização Mundial da Saúde (OMS), *Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives* (JECFA) com base em estudos toxicológicos estabelece, quando possível, a Ingestão Diária Aceitável (IDA) dos aditivos. Os corantes, como aditivos alimentares, são inofensivos à saúde desde que obedeçam aos percentuais máximos estabelecidos pela Agência Nacional de



Vigilância Sanitária (ANVISA) e, ou, pelo *Codex Alimentarius*<sup>5</sup> (PRADO & GODOY, 2003). A IDA é a quantidade estimada do aditivo alimentar, expressa em miligrama por quilo de peso corpóreo (mg/kg p.c.), que pode ser ingerida diariamente, durante toda a vida, sem oferecer risco apreciável à saúde, à luz dos conhecimentos científicos disponíveis na época da avaliação (ANVISA, 2015).

Soma-se a isso o fato de que a União Europeia (EU) limitou a colocação no mercado e a utilização de algumas substâncias e preparações perigosas (corantes azoicos) para o uso em couro e têxteis, com o objetivo de proteger a saúde do consumidor, por meio de duas decisões em janeiro de 2003 que alterou pela décima nona vez o disposto no Anexo I da Diretiva 76/769/EC (COMUNIDADES EUROPEIAS, 2002). Os corantes azo reativos são os principais corantes utilizados no setor para o tingimento do algodão no Brasil e no mundo. Devido à sua baixa fixação à fibra e a variações no processo de produção, cerca de 30% da concentração inicial utilizada nos banhos de tingimento são perdidos e vão compor o efluente final. Esses compostos apresentam uma baixa biodegradabilidade e elevada solubilidade em água e, por isso, não são completamente removidos pelos processos biológicos convencionais. Os corantes quando descartados sem tratamento adequado no corpo d'água receptor podem causar modificações estéticas, alterar a fotossíntese e a solubilidade dos gases, além de serem tóxicos e genotóxicos para a biota (PINHEIRO, 2011).

O Guia do Comitê Organizador dos Jogos Olímpicos e Paraolímpicos Rio 2016 sobre Substâncias e Materiais Nocivos (RIO 2016,2013), estabelece uma lista de substâncias proibidas e de uso restrito e que devem ser rigorosamente seguidas por todos os fornecedores. Entre essas substâncias encontram-se:

- Aminas aromáticas (Benzidina e seus sais) que tem sua base legal pela Convenção de Roterdã 769/1976/EU; e,
- Azo-compostos (corantes), corantes azoicos, na utilização em artigos têxteis e de couro, que não devem liberar aminas aromáticas com concentração superior a 30 ppm (mg/l), conforme Diretiva 1.907/2006/EU (RIO 2016, 2013).

Em 2015, foi noticiado que o Brasil entraria para a lista de países como Estados Unidos e Japão que controlam o uso de substâncias nocivas em produtos têxteis, pois um Grupo de Estudos de Segurança Química em Têxteis, antes

---

<sup>5</sup> *Codex Alimentarius* do latim Lei ou Código dos Alimentos.

denominado de produtos danosos, formado pelo Sindicato das Indústrias de Fiação e Tecelagem do Estado de São Paulo (SINDITÊXTIL-SP), Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM), Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e pela Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT) estaria trabalhando em normas dentro de uma lista de dez substâncias danosas ao meio ambiente e à saúde, entre essas as amins aromáticas e corantes azo (SINDITÊXTIL-SP, 2015). Esse pacote de normas voluntárias se encontra em discussão junto ao ABNT/CB-17 – Comitê Brasileiro de Têxteis e do Vestuário.

Grandes empresas nacionais, principalmente do comércio varejista, já evitam produtos tóxicos ao meio ambiente com base no programa internacional ZDHC (*Zero Discharge of Hazardous Chemicals*) e, o Grupo de Estudos de Segurança Química em Têxteis está trabalhando para que a norma tenha o apoio do Registro de Emissão e Transferência de Poluentes (RETP). Segundo o Manual Setorial: Atividades dos Gestores do Sistema de Informação do Ministério do Meio Ambiente:

O RETP Brasil (Fig. 2) é iniciativa do Ministério do Meio Ambiente do Governo do Brasil e integrado ao Cadastro Técnico Federal/IBAMA. Está fundamentado em marco regulatório federal e constitui ferramenta de uso internacional, como sistema de levantamento, tratamento, acesso e divulgação pública de dados (elementos alfanuméricos) e informações (dados tratados e juízo de valor) sobre as emissões e as transferências de poluentes constantes de lista oficial, presentes em atividades produtivas, que causam ou têm o potencial de causar impactos maléficos, para os compartimentos ambientais, ar, água e solo (BRASIL, 2010).

Figura 2: Macroestrutura de comunicação institucional do RETP Brasil



Fonte: Brasil, 2010.

Com efeito, existe a preocupação com os efluentes gerados durante o processo de tingimento utilizando os corantes sintéticos, que representam um grande

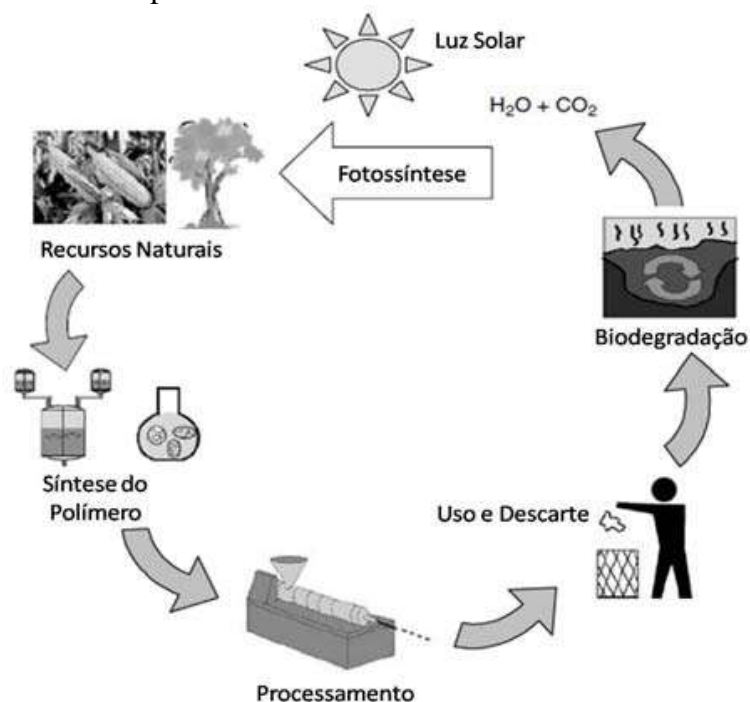
grupo de substâncias orgânicas, que podem apresentar efeitos indesejáveis ao meio ambiente como vimos. Uma das áreas promissoras para tratamento destes efluentes tem se baseado nos métodos de biodegradação. Entretanto, a maioria dos corantes sintéticos é xenófoba, ou seja, os sistemas naturais de microrganismos em rios e lagos não contêm enzimas específicas para degradação deste tipo de composto sob condições aeróbicas e, sob condições anaeróbicas a degradação do corante ocorre muito lentamente (GUARATINI, 2000).

Assim, há um campo vasto para a pesquisa de corantes naturais seja na fonte desses, conhecidos ou ainda desconhecidos, na toxicologia, na melhor tecnologia de extração para se aperfeiçoar sua produção, bem como na melhor aplicabilidade dos mesmos, minimizar defeitos indesejados como os baixos índices de solidez à luz, migração e tonalidade pálida (PADFIELD & LANDI, 1966). Entretanto, uma das vantagens é que a maioria deles apresenta baixa toxicidade, sendo muitos utilizados, inclusive, na área alimentícia (SILVA G. J., CONSTANT, FIGUEIREDO, & MOURA, 2010). Há, ainda, o efeito de ações benéficas que estes podem trazer a saúde como os carotenoides, conhecidos por suas funções de efeitos preventivos do câncer, proteção das doenças cardiovasculares e redução do risco de catarata e degeneração macular relacionadas à idade e à sua atividade antioxidante (CARDARELLI, BENASSI, & MERCADANTE, 2008). A bixina é um carotenoide presente nas sementes de urucum (TOCHINI & MERCADANTE, 2001).

Assim, com o objetivo de acelerar um sucesso comercial do projeto, alterou-se o escopo para uma nova aplicabilidade dos corantes naturais: dar cor aos “plásticos verdes” por meio de sua estruturação por encapsulamento. Entenda-se aqui a expressão “plástico verde” como biopolímeros biodegradáveis ou de origem renovável.

Os biopolímeros biodegradáveis são polímeros ou copolímeros classificados estruturalmente como polissacarídeos, poliésteres ou poliamidas, de origem renovável. Sua matéria-prima são os plantios comerciais de larga escala como milho, cana-de-açúcar, celulose, batata, trigo ou beterraba; ou óleo vegetal extraído da soja, girassol, palma ou outra planta oleaginosa. Dentro dos biopolímeros biodegradáveis de maior importância existem os seguintes: polilactato (PLA), polihidroxialcanoato (PHA), polímeros de amido (PA) e Xantana (Xan) (BRITO, AGRAWAL, ARAÚJO, & MÉLO, 2011). Esses possuem um menor impacto ambiental com a formação de um ciclo de vida fechado, como ilustrado na Figura 3.

Figura 3 – Ciclo de vida ideal dos polímeros biodegradáveis provenientes de fontes renováveis.



Fonte: Brito, Agrawal, Araújo & Mélo, 2011

Os biopolímeros de origem renovável são atribuídos aos que eram sintetizados a partir de matéria-prima proveniente do petróleo (fonte fóssil), mas que passaram a ser sintetizados a partir de fontes renováveis. O etanol proveniente da cana-de-açúcar, ou outra fonte, pode ser convertido em eteno e, então polimerizado em polietileno de baixa (PEBD) ou alta densidade (PEAD) ou, ainda, em cloreto de polivinila (PVC). Os polímeros assim formados apresentam as mesmas propriedades técnicas e de processabilidade da resina fóssil e não há necessidade de novos investimentos ou ajustes técnicos para processar o plástico verde. Existem empresas que fornecem resinas poliméricas de plástico verde de origem renovável no Brasil para usos em higiene e limpeza, cosméticos, alimentício e automotivo (BOA VISTA, SHIBAO e SANTOS, 2015; MARTINZ e QUADROS, 2008).

Para isso foi desenvolvido o encapsulamento dos corantes em sílica, transformando-os praticamente em pigmentos, objetivando as características desejáveis de baixa migração, solidez à luz (resistência aos raios UV) aceitável e resistência às temperaturas de transformação dos polímeros através da injeção ou extrusão em um estudo prospectivo. Fabjan, et al. (2012) citam que nos raros casos de estudo de estabilidade dos pigmentos orgânicos sem proteção os autores têm encontrado uma

alteração significativa de cor ( $\Delta E$ ). As vantagens do encapsulamento com sílica são à estabilidade térmica e a solventes, assim como sua transparência.

## 2.1 CORANTES NATURAIS

### 2.1.1 Urucum (*Bixa Orellana L.*)

A *Bixa Orellana Linnaeus*, ou urucuzeiro, é um arbusto tropical com altura de 2 a 5 m de origem do norte do Brasil da família *Bixacea*. Os frutos maduros em cápsulas ovóides “cachopas”, de cor castanho-escuro, cobertas por espinhos flexíveis, conforme Figura 4, podem ser colhidos em duas safras por ano, possuem tamanho de 3 a 4,5 cm com duas cavidades internas onde encontram-se as pequenas sementes em quantidade que variam de 15 a 50 unidades, veja Figura 5. No pericarpo que recobre as sementes se encontra uma resina onde se concentra o corante de cor vermelha com concentração de 1,5 a 4% em massa, dependendo da variedade (BECHTOLD & MUSSAK, 2009). O Brasil possui hoje plantações e extração comerciais de urucum e adquirimos o corante já extraído da empresa Baculerê de São Paulo.

Figura 4 – Urucum



Fonte: Bordignon, Embrapa Pará

Figura 5 – Sementes de Urucum

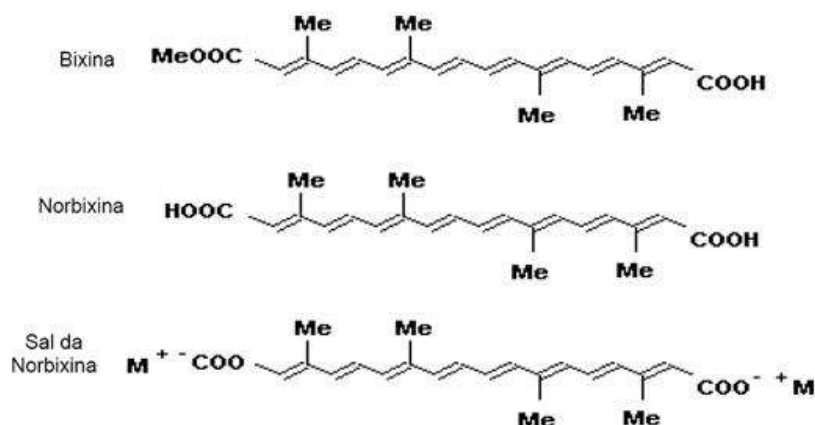


Fonte: Bordignon na UFPA

Os principais corantes extraídos são carotenóides, principalmente o isômero cis da bixina e a norbixina. Além do isômero cis (metil-hidrogênio 9'-cis-6,6' diapocaroteno 6,6' dioato), também está presente a forma trans, sendo este mais estável que o isômero cis. A trans isomerização ocorre quando o pigmento é submetido a processo de aquecimento (OLIVEIRA, 2005).

A bixina lipossolúvel possui uma cadeia isoprênica de 24 carbonos, contendo um ácido carboxílico e um éster metílico nas extremidades, perfazendo a fórmula molecular  $C_{25}H_{30}O_4$ , Figura 6, e representa 80% dos corantes extraídos do urucum (COSTA & CHAVES, 2005).

Figura 6 – Estrutura molecular do corante de urucum



Fonte: Bordignon, et al., 2011

A norbixina ( $C_{24}H_{28}O_4$ ), Figura 6, hidrossolúvel e é o derivado desmetilado da bixina que, apesar de ocorrer naturalmente, é quase sempre referida como produto da saponificação da bixina, sendo esta sua forma de obtenção para fins comerciais (COSTA & CHAVES, 2005). A norbixina é o principal corante nas extrações aquosas alcalinas.

Um dos melhores métodos, do ponto de vista custo versus eficiência da extração é a lixiviação com solução aquosa de álcalis, seguida de neutralização e precipitação dos corantes. Os melhores rendimentos, segundo (NAKANO, 1998), foram obtidos quando se utiliza um volume pequeno de NaOH 0,1M por grama de sementes à temperatura ambiente 20°C, procurando-se evitar o aquecimento devido a progressiva degradação do corante. O extrato é então filtrado ou centrifugado para a remoção das sementes e das matérias em suspensão. A solução é neutralizada com ácido clorídrico ou sulfúrico diluído, obtendo-se a precipitação da norbixina que é separada por filtração, sendo sua massa seca e moída. Existem diferentes outros métodos de extração, a saber: mecânico, por solventes orgânicos, lixiviação hidroalcoólica, via enzimática e por fluido supercrítico (OLIVEIRA, 2005).

### 2.1.2 Curcuma (*Curcuma longa* L.)

A curcuma ou açafrão, açafrão-da-terra, gengibre dourado ou mangarataia, *Curcuma longa* L., pertence à família Zingiberaceae é um arbusto perene original da Índia e sudeste asiático e tem suas plantações na região dos trópicos como no Brasil onde foi introduzida na década de 1980 (ALMEIDA, 2006). Essa planta herbácea de



cerca de 1 m de altura tem seu corante amarelo, curcumina, extraído de suas raízes (Figura 7) cuja concentração é de 1,5 a 7,1%, sendo valores médios de 2,5%. O sistema radicular é composto por um rizoma primário, o bulbo central ou pião de 8 a 12 cm e os rizomas secundários, ou dedos de 4 a 6 cm (ALMEIDA, 2006). Os principais componentes responsáveis pela cor na curcuma e na oleoresina são a curcumina (1,7-bis(4-hidroxi-3-metoxifenil)-1,6-heptadieno-3,5-diona) e dois curcuminóides (demetoxi-curcumina e bios-demetoxi-curcumina) (CHASSAGNEZ, CORREA & MEIRELES, 1997) (Figura 8). A curcumina é um pó cristalino amarelo-laranja, insolúvel em água e éter, mas solúvel em etanol e ácido acético glacial. Os níveis de concentração dos corantes de curcumina variam de 1,4 a 6,1 g/100g de tubérculo (BECHTOLD & MUSSAK, 2009).

Sua extração ocorre através de solventes orgânicos (metanol, etanol, acetona ou diclorometano) seguidos de evaporação (*stripping*) e cristalização.

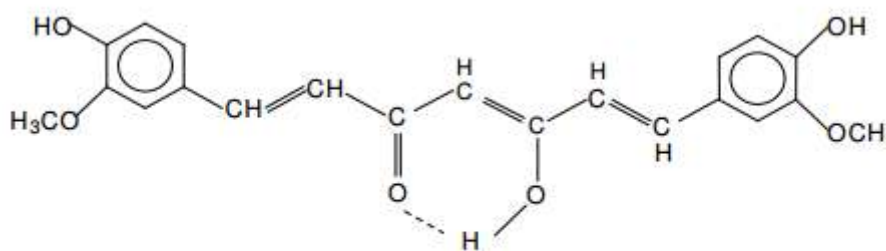
Figura 7 – Desenho da Curcuma Longa L



Fonte: <<http://curcumalonga.com/>>

A curcumina, demetoxicurcumina e bismetoxicurcumina, que são os três corantes curcuminóides encontrados na curcuma apresentam absorções no espectro do ultravioleta, nos comprimentos de onda de 429, 424 e 419 nm (ALMEIDA, 2006). Os corantes curcuminóides apresentam fluorescência amarela sob luz ultravioleta. O espectro de fluorescência apresenta excitação a 434 nm e emissão a 520 nm (ALMEIDA, 2006).

Figura 8 – Estrutura molecular da curcumina



Curcumina

Fonte: Almeida 2006

O conteúdo de óleos essenciais presentes nos rizomas da curcuma varia de 2,5 a 7% e é constituído por alcoóis sesquiterpênicos e cetonas, produtos secundários do metabolismo vegetal. Apresentam um baixo ponto de ebulição e forte aroma. Os principais componentes dos óleos essenciais são turmerona (35%), ar-turmerona (12%),  $\alpha$  e  $\beta$ -zingibereno (25%), 1-8 cineol (1%),  $\alpha$ -felandreno (1%), sabineno (0,6%) e borneol (0,5%) (ALMEIDA, 2006).

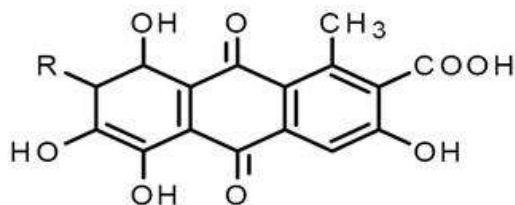
### 2.1.3 Carmim de Cochonilha (*Dactylopius coccus* Costa)

A cochonilha americana, *Dactylopius coccus* Costa da família *Coccidae*, substituiu no século XVI a fonte de corante vermelho produzido então na Europa pelos insetos parasitas *Porphyrophora polonica* (cochonilha polonesa) e *Porphyrophora hamelii* (cochonilha armênia) pelo seu conteúdo muito maior de ácido carmínico (15-20% comparado com 0,8% da Armênia e 0,6%, da Polônia). Esses já haviam substituído o *Kermes vermilio* como fonte do corante de cor vermelha (BECHTOLD & MUSSAK, 2009).

A matéria corante deriva do ácido carmínico (ácido 7-beta-d-gluco) piranosil-3,5,6,8-tetra-hidroxi-1-metil-9-,10-dioxo-antraceno-2 carboxílico), pertencente à classe das antraquinonas. A sua solubilidade depende do grupo ligado a ele. Carmim amoniacal é facilmente solúvel em água em pH 3,0 a 8,5. Carmim cálcico é pouco solúvel em água em pH 3,0 e, facilmente solúvel em pH 8,5. Nos produtos comerciais, o princípio corante está presente sob a forma de cátions amônio, cálcio, sódio ou potássio, isolados ou associados, podendo haver excesso de cátions. Os produtos comerciais

poderão conter, ainda, matéria proteica oriunda do inseto e carminato livre ou pequeno excesso de cátion alumínio.

Figura 9 – Estrutura molecular do ácido carmínico de cochonilha



Fonte: Bordignon, et al., 2011

Os corantes contendo antraquinonas e seus derivados possuem a maior resistência à solidez à luz (BECHTOLD & MUSSAK, 2009).

Este corante foi extraído dos corpos dos insetos fêmeas antes da época da postura de ovos, dessa forma, o pigmento pode constituir até 22% do seu peso seco. Esses insetos de tamanho de cerca de 2 a 5 mm de comprimento e corpo ovalado coberto por uma cera protetora esbranquiçada (Figura 10) retiram sua água e alimentos de uma cactácea (*Opuntia ficus indica*), sendo hoje considerada uma praga no nordeste brasileiro nas plantações de palma. Sua produção ocorre nos vales andinos de 1.800 a 2.700 m sobre o nível do mar no Peru, principalmente na província de Ayacucho. O seu processo de obtenção envolve a extração dos corpos dos insetos secos (estes são coletados manualmente e secos ao sol até 1/3 do peso original), com água quente ou solução alcoólica-aquosa. Após filtração, o líquido é chamado cochonilha. O carmin utilizado é um pó, solúvel em soluções alcalinas e dispersível em água, gorduras e óleos, constituindo-se numa laca de cálcio-alumínio do ácido carmínico. Fornece tonalidades vermelho-claras ou escuras, dependendo do produto alimentício onde é aplicado e da quantidade empregada.

Figura 10 – *Dactylopius coccus*



Fonte: <[http://www.huertasurbanas.com/wp-content/uploads/2014/08/77006\\_580\\_360.jpg](http://www.huertasurbanas.com/wp-content/uploads/2014/08/77006_580_360.jpg)>

#### 2.1.4 Índigo (*Indigofera tinctoria* L.)

O corante natural índigo (indigotina, 2,2'-bis (2,3-dihidro-3-oxoindolilideno),  $C_{16}H_{10}N_2O_2$ ), um dos mais antigos corantes conhecidos, é extraído da planta *Indigofera tinctoria* L. da família *Fabaceae*, também conhecida como *Indigofera sumatrana*, sendo uma das fontes naturais da cor azul e é obtido pela fermentação das folhas dessa planta anileira. Uma planta tropical achada inicialmente na Índia e sudeste asiático, onde foi cultivada e proporcionando uma importante fonte de renda, com flores que vão do vermelho ao roxo. A preparação do corante ocorre com a fermentação das folhas, que é posteriormente suspensa com água quente, formando uma pasta coloidal que é filtrada e que passa por processo de secagem. Na América Central e América do Sul há outras espécies conhecidas respectivamente *Indigofera suffruticosa* e *Indigofera arrecta*.

Figura 11 – *Indigofera tinctoria* L

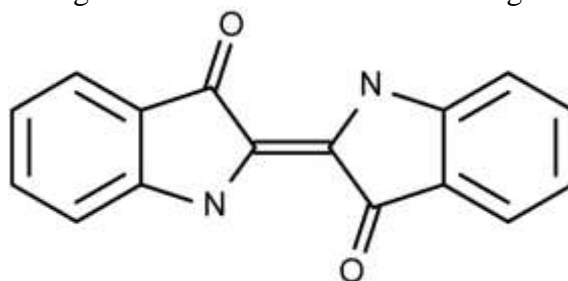


Fonte: Taubert, Paul Hermann Wilhelm (1862-1897)<sup>6</sup>;

O corante índigo é insolúvel em água, álcool ou éter, mas solúvel em sulfóxido de dimetilo (DMSO), clorofórmio, nitrobenzeno e ácido sulfúrico concentrado, tem ponto de sublimação em 390 a 392°C, massa molecular 262,27 g/mol. A molécula absorve luz na parte laranja do espectro ( $\lambda_{\text{max}} = 613 \text{ nm}$ ).

O precursor do índigo é o “indican”, um derivado sem cor, solúvel em água do ácido amino triptofan. O “Indican” através de hidrólise produz  $\beta$ -D-glucose e indoxyl. A oxidação através do ar converte o indoxyl a índigo. “Indican” é obtido pelo processamento das folhas da planta que contém cerca de 0,2 a 0,8% do composto. As folhas são imersas em água e fermentadas para converter o glicosídeo “indican” presente na planta para o corante azul indigotina. O precipitado da solução fermentada das folhas é então misturado com uma base forte como soda caustica (hidróxido de sódio), prensado em tortas, seco e transformado em pó.

Figura 12 – Fórmula molecular Índigo



Fonte: <[http://en.wikipedia.org/wiki/Índigo\\_dye](http://en.wikipedia.org/wiki/Índigo_dye)>

<sup>6</sup> Taubert, Paul Hermann Wilhelm (1862-1897) Engelman (ed.), *Natürliche Pflanzenfamilien*, 1891, p. Vol. III, 3

O índigo foi utilizado como fonte de um corante azul, sendo uma alternativa o Jenipapo (*Genipa americana* L.). Um dos grandes problemas na indústria de alimentos é a obtenção de um corante natural no tom azul (RENHE, STRINGHETA, SILVA & OLIVEIRA, 2009).

### **2.1.5 Jenipapo (*Genipa americana* L.)**

A reação espontânea de aminas primárias, incluindo proteínas com genipina, um dos iridoides constituintes do jenipapo, forma um pigmento azul, que é uma mistura de polímeros de alto peso molecular. Escassa reação não ocorre com aminas secundárias e terciárias, e o oxigênio é indispensável para a formação da cor azul (TOUYAMA, et al., 1994).

Não há registros da extração comercial da genipina e segundo resultados de Bentes et al. (2014) a formação do corante azul não causa alteração na composição do amino ácido.. Segundo (RENHE, STRINGHETA, SILVA & OLIVEIRA, 2009), a melhor extração ocorre com o fruto do Jenipapo verde com tamanhos entre 5,0 e 6,5 cm com solução de pH 4 com etanol a 50% ou 95% e temperatura de 75°C na proporção de 1:2 (1 parte de fruto para 2 de solução de álcool etílico) tempo de 30'.

### **2.1.6 Outros corantes naturais**

O estudo exploratório visou aumentar a gama de opções em corantes naturais, buscando por meio de um termo de cooperação técnico-científica com o Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia (INPA) para a pesquisa de identificação e extração de novas plantas da biodiversidade amazônica. Foram levantadas algumas alternativas por meio de bibliografia já existente descrita por Revilla (2004) como: *Borreria capitata* DC (agriãozinho tapete), *Entada polyphyllia*, *Maprounea guianensis*, *Miconia prasina*, conforme pode ser visto em Anexo A. Esses extratos foram solicitados, para extração, ao Centro de Biotecnologia da Amazônia (CBA). As cores dos extratos, que de acordo com Revilla (2004) deveriam ser de cor preta, revelaram-se de cor marrom.

## 2.2 PLÁSTICO VERDE

Depois da conferência internacional da ONU Rio+20, ocorrida de 20 a 22 de junho de 2012, no Rio de Janeiro, há um foco ainda maior na “economia verde” e na sustentabilidade dos produtos. Novos materiais oriundos de fontes renováveis ou biodegradáveis podem ser importantes para minimizar os efeitos da ação humana sobre o meio ambiente, principalmente nas tentativas de redução da carga de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) na atmosfera. O dióxido de carbono é um dos gases do efeito estufa que provocam o aquecimento do planeta, segundo relatórios do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA)/Organização das Nações Unidas (ONU).

Os materiais plásticos têm uma importância considerável no consumo atual, estando presente em todos os setores da economia (BORSCHIVER, ALMEIDA & ROITMAN, 2008). Novos materiais têm sido desenvolvidos como biopolímeros biodegradáveis ou biopolímeros de fonte renovável, o que se denominou no mercado de “plástico verde”.

### 2.2.1 Biopolímeros de fonte renovável

Os biopolímeros de fonte renovável são aqueles que têm origem em pelo menos uma fonte de origem renovável, como o etanol de cana-de-açúcar, e que não são biodegradáveis, pois quando são polimerizados possuem as mesmas características dos polímeros de fonte não renovável (BRITO, AGRAWAL, ARAÚJO & MÉLO, 2011).

Uma das maiores produtoras de resinas termoplásticas da América Latina, implantou uma unidade industrial com capacidade anual de 200.000 toneladas de eteno e polietileno verde – Polietileno de Baixa Densidade Linear (PEBDL) e Polietileno de Alta Densidade (PEAD). Obtido a partir do etanol da cana-de-açúcar, o denominado “plástico verde”, não é biodegradável, mas é reciclável, tem uma vantagem, pois no seu período de vegetação a planta (cana-de-açúcar) absorve o gás carbônico da atmosfera, proporcionando a redução do efeito estufa (SOUZA W. L., 2013A avaliação ambiental do plástico verde mostra que para cada tonelada de polietileno verde produzido são capturados e fixados até 2,5 toneladas de dióxido de oxigênio da atmosfera (ZIEM et al., 2013).

Registre-se o uso de pelo menos 30% de resina de polietileno tereftalato (PET) “verde” nas garrafas “*Plantbottle*”, Figura 13, testadas no mercado desde março de 2010 no Rio Grande do Sul e Santa Catarina, ou seja, de fonte renovável, utilizada nas garrafas de refrigerante e água de 600 ml. A fonte é o bio-MEG (monoetileno glicol) produzido a partir da fonte renovável da cana-de-açúcar. Isso demonstra a tendência do mercado brasileiro e mundial por resinas termoplásticas com apelo ecológico, que é visto por nós como uma oportunidade para corantes naturais nessas matrizes plásticas.

Figura 13 – Plant Bottle



Fonte: <[engenhariadeproducaoindustrial.blogspot.com](http://engenhariadeproducaoindustrial.blogspot.com)>. Acesso em: 22 out 2010.

Investidores estão pretendendo realizar uma planta brasileira de 60.000 ton/ano para produzir o cloreto de polivinila (PVC) a partir do etanol da cana-de-açúcar. Assim, o PVC verde será mais uma das alternativas comerciais para os biopolímeros de fonte renovável no país, conforme publicação *online*. Disponível em <<http://economia.estadao.com.br/noticias/geral,plastico-verde-ganha-mercado-e-atraiu-mais-investimentos-no-brasil-imp-,765897>>. Acesso em: 17 dez 2010. Certamente, empresas clientes, como na área calçadista, poderiam se utilizar desses produtos para uma diferenciação no mercado de calçados.



### 2.2.2 Biopolímeros biodegradáveis

Os biopolímeros biodegradáveis são definidos como qualquer polímero (proteína, ácido nucleico, polissacarídeo) produzido por um organismo vivo. A origem microbiana dessas macromoléculas faz delas produtos naturais e, certamente, muitos organismos possuem habilidade de degradá-las, o que as tornam biodegradáveis e recicláveis, fazendo com que exista interesse em uma variedade de aplicações (DIMITROV, 2009). Assim a matéria-prima principal para sua produção é uma fonte de carbono renovável, geralmente um carboidrato derivado de plantios comerciais de larga escala como cana-de-açúcar, milho, batata, trigo e beterraba, ou ainda, um óleo vegetal extraído de soja, girassol, palma ou de outra planta oleaginosa (BORSCHIVER, ALMEIDA & ROITMAN, 2008).

Diversos são os biopolímeros biodegradáveis descritos na literatura como o polilactato (PLA), o polihidroxialcanoato (PHA), os polímeros de amido (PA) e a Goma Xantana.

O polilactato (PLA) é um poliéster alifático relativamente hidrofóbico, produzido por síntese química a partir do ácido láctico obtido por fermentação bacteriana de glicose extraído do milho, com uso na confecção de embalagens como nos potes de margarina e, entre outros, com potencial para aplicações na área médica e farmacêutica (WANG, LIU, UENG & CHAN, 2004). O produto é comercializado no Brasil sendo biodegradável de 3 a 4 meses, em compostagem industrial, ou seja, umidade de 80% com temperatura constante superior a 60°C (IDUMAH, C.I; NWACHUKWU, A.N., 2013).. O produto foi aprovado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) para contato com alimentos (BRASIL, 2009). Abaixo (Figura 14) pote de margarina produzido com PLA no Brasil.

Figura 14 – Pote de Margarina produzido em PLA



Fonte: <[http://www.guiadaembalagem.com.br/noticia\\_2737-bunge\\_recebe\\_premio\\_mundial\\_de\\_sustentabilidade\\_por\\_embalagem\\_biodegradavel\\_da\\_margarina\\_cyclus.htm](http://www.guiadaembalagem.com.br/noticia_2737-bunge_recebe_premio_mundial_de_sustentabilidade_por_embalagem_biodegradavel_da_margarina_cyclus.htm)> Acesso em: 21 abr 2014.

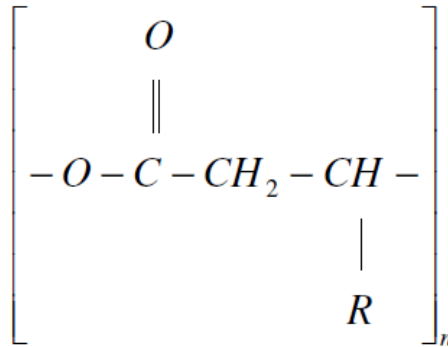
Um dos polímeros biodegradáveis mais conhecidos e promissores atualmente são o Polihidroxibutirato (PHB) e o Polihidroxibutirato-co-hidroxivalerato (PHBHV), da família dos Polihidroxialcanoatos (PHA). Os PHA constituem uma ampla família de poliésteres considerados como polímeros naturais biossintetizados por uma grande variedade de micro-organismos, bactérias gram negativas e gram positivas pertencentes a pelo menos 75 gêneros diferentes, por exemplo: *Raltonia eutropha*, *Alcaligenes latus*, *Azotobacter vinelandii* e diversas espécies de *Pseudomonas*. Sua estrutura química é composta basicamente por átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio.

A síntese ocorre a partir de carboidratos da cana-de-açúcar ou de milho, ou de óleos vegetais extraídos principalmente de soja ou palma (BORSCHIVER, ALMEIDA & ROITMAN, 2008). Ela ocorre nas células bacterianas em situações de desequilíbrio nutricional, quando há um excesso de uma fonte de carbono, concomitantemente a limitação de ao menos um nutriente essencial ao desenvolvimento e multiplicação celular, como fósforo, nitrogênio, oxigênio, entre outros. Esse fator dispara a estocagem desse carbono excedente pela bactéria, que futuramente será utilizado para a produção de energia e manutenção do organismo (DIMITROV, 2009).

Já foram identificados cerca de 150 monômeros diferentes como constituintes dos PHA, sendo que a incorporação destes monômeros aos grânulos depende do organismo produtor e do substrato a ele fornecido (DIMITROV, 2009).

Os PHA são classificados de acordo com o número de carbonos que compõe o grupo funcional R. Sua estrutura molecular básica é apresentada na Figura 15 a seguir:

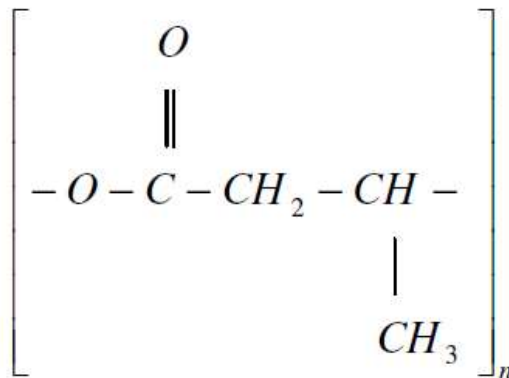
Figura 15 - Estrutura Molecular Básica do PHA



Fonte: <[https://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/degradacao\\_estabilizacao/52%20Pol%C3%ADmeros%20biodegradaveis.html](https://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/degradacao_estabilizacao/52%20Pol%C3%ADmeros%20biodegradaveis.html)>.

PHA podem ter cadeias curtas, como o Polihidroxibutirato (PHB), médias, ou longas apresentando ou não uma ligação dupla entre carbonos (C=C) no radical R como, por exemplo, no Polihidroxiundecenoato (PHU) ou Poli (-3-hidroxi-5-fenilvalerato) (PHPV). O PHB é um PHA de cadeia curta com CH<sub>3</sub> no radical R, como mostrado na Figura 16.

Figura 16 – Fórmula estrutural do polímero do ácido 3-hidroxiбутírico (PHB)



Fonte: Rosa et al.2002

O PHB é um material semicristalino com alta cristalinidade, o que dificulta seu processamento e o torna extremamente quebradiço, limitando seu uso como plástico comercial. No processo de cristalização, o PHB forma estruturas esferulíticas compostas por uma fase amorfa e outra cristalina. A degradação do polímero ocorre primeiramente na fase amorfa e subsequentemente na fase cristalina. A taxa de degradação é fortemente influenciada pelo grau de cristalinidade do material assim como sua morfologia. O tamanho dos esferulitos influencia diretamente as propriedades

mecânicas do polímero, quanto maiores essas estruturas, mais quebradiço o material, assim como influenciam também a taxa de degradação do polímero.

### 2.3 O PROCESSO SOL-GEL

Com o objetivo de melhor desempenho da solidez dos corantes naturais, buscaram-se processos de absorção em materiais inorgânicos produzidos a baixas temperaturas próximas a do ambiente, em que nenhuma decomposição de matéria orgânica ocorre.

Conforme Donatti:

O processo Sol-Gel pode ser definido como um método de obtenção de materiais vítreos ou cerâmicos através da preparação de um Sol, seguida pela sua gelificação e remoção da fase líquida. A palavra Sol deve ser utilizada para descrever a dispersão de colóides em um líquido. Os colóides por sua vez, são partículas sólidas com diâmetro compreendido entre 10 e 1000 Å, podendo conter entre 10<sup>3</sup> e 10<sup>9</sup> átomos. Nos colóides, a força gravitacional pode ser desprezada e a interação é dominada por forças de curto alcance, como as forças de van der Waals e as elétricas devido às cargas presentes na superfície das partículas. Se por algum motivo o Sol é desestabilizado e a conectividade das partículas é aumentada, a viscosidade do Sol pode aumentar até que este se torne rígido. Neste caso, dizemos que o Sol gelificou e o material rígido recebe o nome de Gel (DONATTI, 2003).

O processo baseia-se na utilização de alcóxidos de silício, no qual ocorrem reações de hidrólise e condensação por um precursor para a formação de partículas de tamanho coloidal (SOL) e posterior formação da rede tridimensional (GEL). O alcóxido é um ligante formado pela remoção do próton que forma a hidroxila do álcool, como o Metóxido ( $\bullet\text{OCH}_3$ ), ou o Etóxido ( $\bullet\text{OC}_2\text{H}_5$ ). O alcóxido metálico é uma molécula formada pela adição de um alcóxido a um metal (M) ex:  $\text{M}(\text{OCH}_3)_n$  ou  $\text{M}(\text{OC}_2\text{H}_5)_n$ , onde n é a valência do metal. Os metais alcóxidos são da família dos compostos metalorgânicos, isto é, possuem um ligante orgânico preso a um metal. Os mais estudados são o Tetraetóxido de Silício, ou Tetraethoxysilane, ou Tetraetil Ortosilicato (TEOS), cuja fórmula química é expressa por:  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  e o Tetrametóxido de Silício, ou Tetramethoxysilane, ou Tetrametil Ortosilicato (TMOS),  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ .

Os alcóxidos metálicos são precursores populares do processo Sol-Gel, pois reagem "facilmente" com a água. A cinética das reações do processo Sol-Gel pode ser descrita sob vários níveis de sofisticação. No nível mais rudimentar, utiliza-se somente a concentração dos grupos funcionais, sem se preocupar como esses grupos estão

ligados aos átomos de Silício. Dessa forma, precisou-se somente de três reações para descrever o processo, de forma geral:



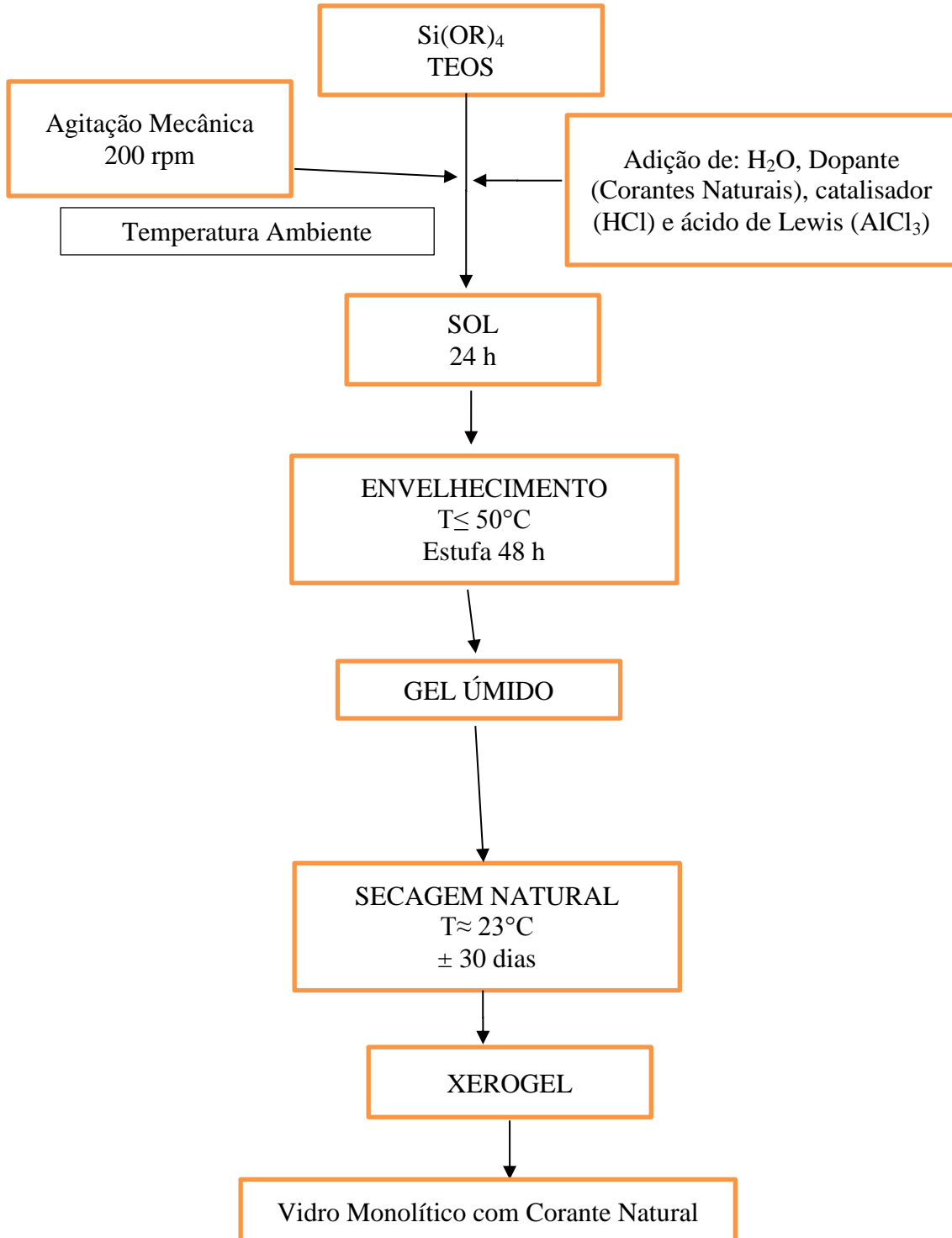
Onde: R é um grupo etila ( $\bullet\text{C}_2\text{H}_5$ ), no caso do TEOS.

A primeira reação (Eq.1) é chamada de hidrólise, porque o radical hidroxila da água liga-se diretamente com o metal. Dependendo do catalisador, da temperatura, da quantidade de água, da forma de homogeneização, do pH da solução, e de outros fatores, a reação de hidrólise pode ser incompleta. A reação de hidrólise troca grupos alcóxidos (OR) por grupos hidroxila (OH). Em seguida as reações de condensação (Eqs.2 e 3) que envolvem grupos silanol (Si-OH), produzem ligações siloxano (Si-O-Si) mais os produtos álcool (ROH) (Eq.2) ou água (Eq.3). Assim, as outras duas reações (Eqs.2 e 3) acontecem com o aparecimento de moléculas parcialmente hidrolisadas, podendo desencadear dois processos de condensação: de água (Eq.3) ou álcool (Eq.2).

Após as reações de hidrólise do alcóxido de silício e de condensação, ocorrem a gelificação, o envelhecimento e a secagem. Sendo que a secagem é o processo mais crítico do processo quando se pretende obter peças monolíticas ou quando se quer preservar as propriedades do gel úmido. A forma do produto final depende de fatores que influenciaram a evolução das reações de hidrólise e condensação, com uma grande dependência das condições iniciais como na definição do catalisador (ácido ou básico), do precursor alcóxido e do processo definido para se obter material híbrido com o corante natural.

A figura 17 abaixo apresenta um fluxograma de preparação de produtos pelo processo SOL-GEL:

Figura 17: Processo de preparação dos corantes pelo processo sol-gel



Fonte: Próprio autor

O xerogel é obtido quando a fase líquida remanescente das reações de hidrólise e policondensação são retiradas por processo convencional de secagem em estufas com temperatura inferiores a 300°C. Para a obtenção de peças monolíticas, o procedimento acima deve ser realizado lentamente para evitar trincas, pois nesse estágio, a tensão superficial exercida pelo líquido nas paredes dos poros na *interface* vapor-líquido, pode chegar a 20t/cm<sup>2</sup> para diâmetros de poros da ordem de 20 nm, em temperaturas de 150°C. Durante esse processo, a estrutura do gel é profundamente modificada, havendo uma enorme contração com diminuição da área superficial e do volume dos poros. No processo descrito para evitar-se uma degradação dos corantes naturais por altas temperaturas procurou-se utilizar temperaturas baixas ( $T \leq 50^\circ\text{C}$ ).

Não se utilizou agentes químicos chamados D.C.C.A (*drying control chemical additive*) que são introduzidos antes do sistema gelificar adicionando-se ao SOL. Os DCCA mais conhecidos são: Glicerol (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>), Formamida (NH<sub>2</sub>CHO) e N,NDimethyl Formamida HCON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Esses agentes atuam como homogeneizadores de poros, minimizando as forças capilares, permitindo uma maior velocidade na retirada dos solventes.

## 2.4 INTEMPERISMO

O intemperismo é o termo utilizado para a resposta adversa do produto ou do material às condições climáticas, frequentemente causando falhas prematuras ou indesejáveis e a deterioração das propriedades. Os três principais fatores que contribuem para o intemperismo são: radiação solar (energia da luz), temperatura e umidade. No caso de materiais poliméricos, o efeito da radiação solar, especialmente a parte do espectro ultravioleta (UV), contendo as mais altas energias, é a principal preocupação quando se discute a durabilidade dos materiais (ROBINSON, et al., 2011). A sinergia desses três fatores junto com os efeitos secundários como poluentes aéreos, fenômenos biológicos, chuva ácida etc., pode atuar em conjunto para causar o intemperismo e a consequente perda de propriedades dos materiais.

Diversas são as falhas causadas pelo intemperismo: descoloração, rachaduras, oxidação, descascamento (*peeling*) etc. Assim devemos prevenir o intemperismo e a deterioração prematura dos materiais, seja por meio da estabilização química ou mecânica bem como de testes de intemperismo para verificar a durabilidade

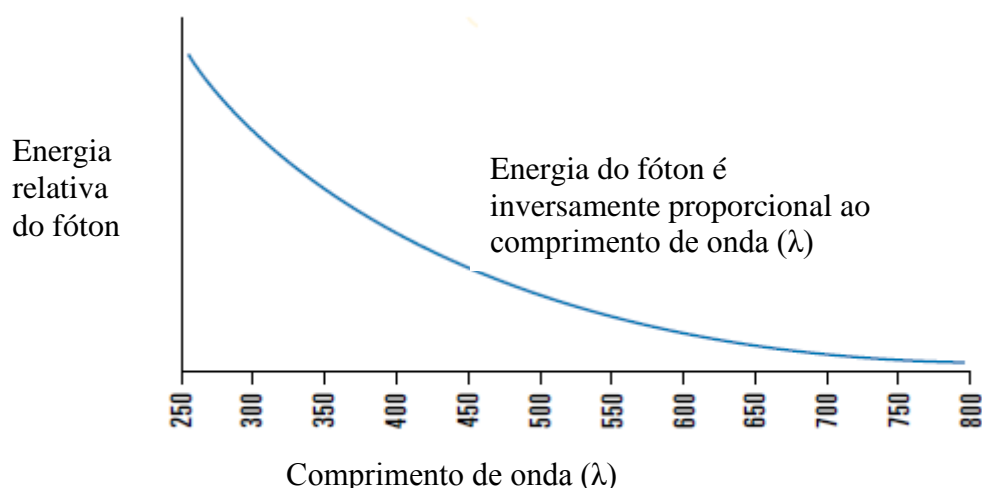
dos materiais frente às condições de uso. Várias opções de teste são possíveis e a melhor depende da aplicação e dos objetivos. Os fatores de intemperismo mais importantes para os corantes são a radiação solar e a temperatura, principalmente aos corantes injetados em plásticos.

A energia radiante que vem do sol é feita de fótons que atravessam o espaço através de ondas. Essa energia (E) é proporcional a sua frequência (ν) de acordo com a seguinte equação, onde (h) é a constante de Planck e (c) a velocidade da luz no vácuo e (λ) o comprimento de onda.

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} = 12400/\lambda \quad \dots(\text{Eq.4})$$

Assim, essa equação nos mostra que quanto menor é o comprimento de onda (λ) maior é a energia do fóton e está ilustrado na Figura 18.

Figura 18 – Energia do fóton x Comprimento de onda



Fonte: Adaptado de Atlas (2004)

A luz solar, que atinge a superfície terrestre, é separada em três faixas de comprimento de onda: ultravioleta (UV), visível (VIS) e infravermelho (IV) conforme a Tabela 1.

Tabela 1 – Separação da radiação solar

Faixa	Comprimento de onda	% da Rad.Solar
Ultravioleta (UV)	295 – 400 nm	6,8
Visível (VIS)	400 – 800 nm	55,4
Infravermelho (IV)	800 – 2450 nm	37,8

Fonte: Atlas, conforme CIE (*International Commission on Illumination*) Pub.85, Tab.4.



A faixa do ultravioleta (UV) ainda pode ser decomposta em três componentes conforme o comprimento de onda, de acordo com a Tabela 2, sendo que a radiação UV-C nunca atinge a superfície da Terra (GROSSMAN, 1977).

Tabela 2 – Decomposição da Luz Ultravioleta (UV) segundo a norma ISO 21348.

Componente	Abreviação	Comprimento de onda (nm)	Energia por fóton (eV)	Observação
Ultravioleta A	UVA	315-400	3,10 – 3,94	Luz negra, não absorvida pela camada de ozônio
Ultravioleta B	UVB	280-315	3,94 – 4,43	Onda média, a maior parte absorvida pela camada de ozônio
Ultravioleta C	UVC	100-280	4,43 – 12,4	Onda curta, germicida, completamente absorvida pela camada de ozônio

Fonte: ISO 21348 Definitions of Solar Irradiance Spectral Categories<sup>7</sup>.

O ozônio presente na estratosfera absorve a maior parte da radiação abaixo de 295 nm, sendo assim negligenciado pela maior parte dos peritos (ATLAS, 2004). A explicação para isso é que a luz é transmitida em unidades discretas chamadas fótons. A energia dos fótons é inversamente proporcional ao comprimento de onda. O sol emite radiação em comprimentos de onda bem abaixo de 242 nm. A energia dos fótons em comprimentos de onda abaixo de 242 nm é alta o suficiente para dissociar o oxigênio (O<sub>2</sub>) e criar ozônio (O<sub>3</sub>). Ozônio, que é um alótropo triatômico do oxigênio, por sua vez, é um efetivo absorvedor de UV, absorvendo toda a radiação solar abaixo de 290 nm, assim a energia desses comprimentos de onda nunca atinge a superfície da terra ao nível do mar. O ozônio absorve parcialmente o UV-B, assim a quantidade de UV-B na luz solar varia de acordo com a altitude do sol (GROSSMAN, 1977).

A irradiação espectral pode ser definida como o fluxo de radiação incidente sobre uma superfície por unidade de área e é expressa em W/m<sup>2</sup>. Para esse parâmetro é necessário indicar a faixa espectral no qual a medida é feita ou que os valores são calculados, como a 295-3000 nm (solar total) ou 295-400 nm (UV total). Quando tem-se intervalos curtos de comprimento de onda, obtém-se a irradiação espectral medida

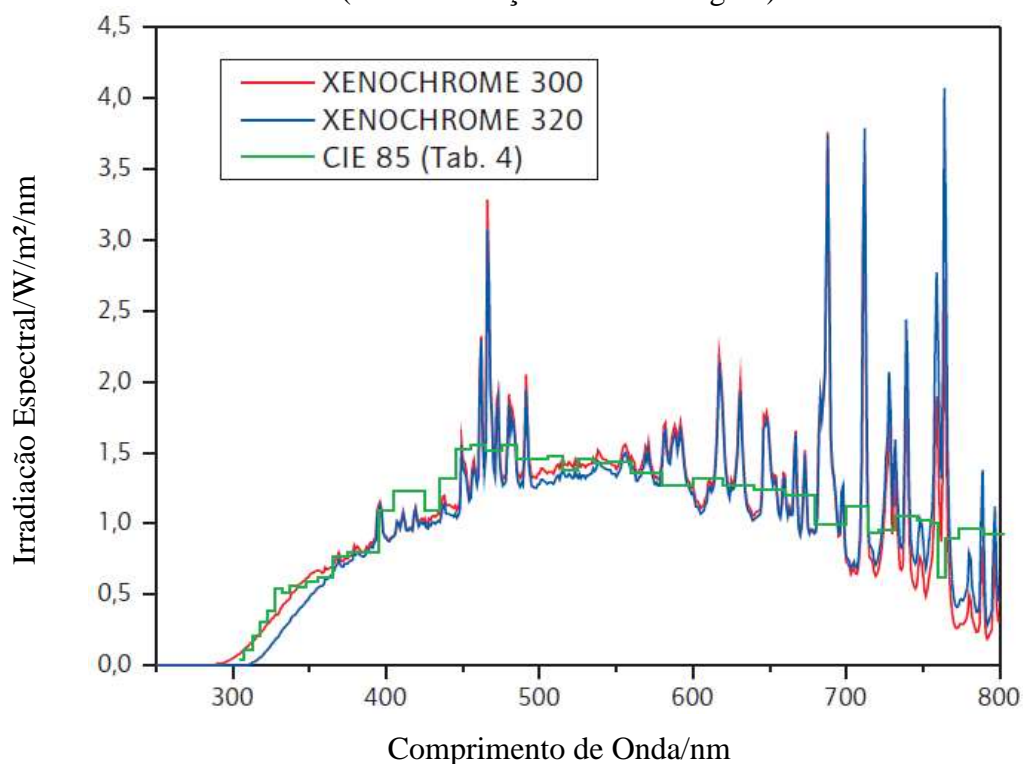
<sup>7</sup> Disponível em: <[http://www.spacewx.com/pdf/SET\\_21348\\_2004.pdf](http://www.spacewx.com/pdf/SET_21348_2004.pdf)>. Acesso em: 20 jan. 2015.

em  $W/m^2/nm$ . Para testes de intemperismo, é importante a exposição radiante, no qual o tempo é integral da irradiação espectral e tem sua unidade em  $J/m^2$ . As exposições radiantes são medidas em  $kJ/m^2$  ou  $MJ/m^2$ .

A importância da radiação UV é devido à conhecida susceptibilidade que os polímeros apresentam em se degradar pela presença da mesma (VERBEEK, HICKS & LANGDON, 2011), justamente pela elevada energia dos fótons que permite a foto oxidação e a consequente degradação.

Um padrão prático para avaliar a estabilidade de materiais plásticos para uso em aplicações internas (*indoor*) é descrito na norma ASTM D 4459-12<sup>8</sup> com o uso do Xenotest, ou seja, o intemperismo é mostrado pela exposição ao arco de xenônio destes materiais, com o uso de filtros, ou seja, vidros de uma janela que reproduzem o espectro solar através de um vidro de janela e, assim, tentam se aproximar do padrão da Comissão Internacional de Iluminação (CIE), conforme a Figura 19, logo abaixo.

Figura 19 – Comparação espectral de lâmpadas de Xenônio  
(Ver observação abaixo da figura)



Obs.: Essa comparação é de acordo com a Tabela CIE nº 85 (Tab.4) normalizados a  $550 W/m^2$  com o comprimento de onda variando de 300 a 800 nm, adaptado de Atlas (2006).

<sup>8</sup> Standard Practice for Xenon-Arc Exposure of Plastics Intended for Indoor Applications.

Entretanto, esse padrão normativo (ASTM D 4459-12) não estabelece o tempo ou a exposição radiante, necessários para produzir mudanças definitivas nas propriedades do material que mereça ser avaliado. Esse método é preferido para avaliar materiais depois de uma exposição arbitrária de tempo ou exposição radiante.

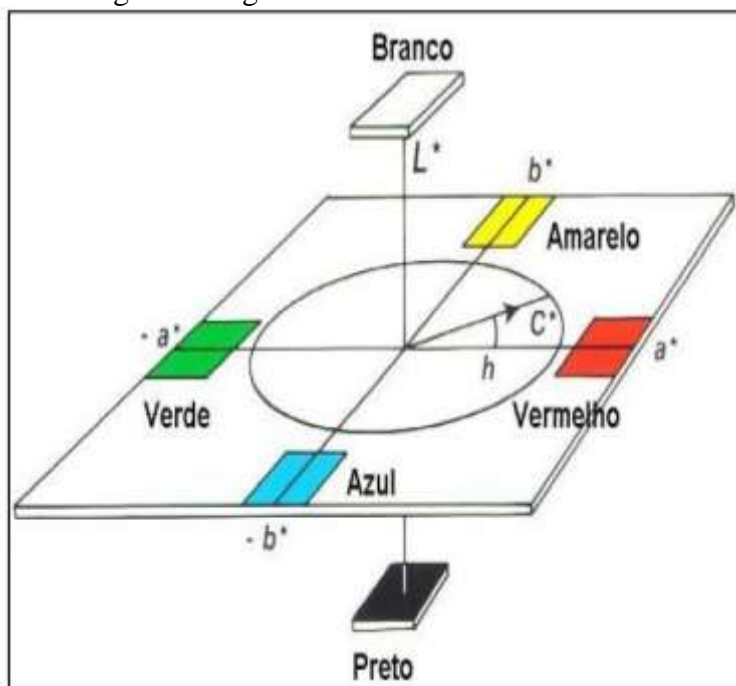
Os ensaios de intemperismo são realizados de forma a avaliar a exposição de um material sob uma determinada exposição arbitrária, pois trabalhos que relacionam o intemperismo dos materiais através da exposição natural (luz solar, ângulo de incidência, chuvas, umidade, temperatura etc.) e da exposição acelerada em laboratório (340-UVA, 313-UVB, Xenon QB e Xenon BB) podem variar muito. Pequenas variações no desempenho do intemperismo podem levar a variações significativas das taxas de falha no tempo de dado serviço (BAUER, 2000).

## 2.5 COLORIMETRIA

A colorimetria é a análise quantitativa baseada na comparação da cor de um material com a cor de outros de concentração conhecida e tomadas como padrão e refere-se à ciência e tecnologia usada para quantificar e descrever, pela ajuda de modelos matemáticos, as percepções humanas da cor.

O CIELab é um dos sistemas mais utilizados para medição de cores, sendo obtido através das coordenadas cromáticas  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ . O sistema baseia-se nos parâmetros: luminosidade, tonalidade ou matiz e saturação ou croma. A luminosidade define a escala de cinza entre o branco e o preto no eixo z. É expressa pela variável  $L^*$  e assume valores que variam do 0 (preto absoluto) para o 100 (branco total). A tonalidade é expressa pelas cores vermelho, verde, amarelo e azul, sendo representada por um plano constituído por duas retas  $a^*$  e  $b^*$  perpendiculares que passam pelo centro, conforme a Figura 20. O espaço de cor  $L^*a^*b^*$  foi criado após a teoria de cores opostas, onde duas cores não podem ser verdes e vermelhas ao mesmo tempo, ou amarelas e azuis ao mesmo tempo (VARELA et al., 2005).

Figura 20 – O significado geométrico das coordenadas  $L^*a^*b^*$  e  $L^*C^*h^\circ$ .



Fonte: (HunterLab, 1978)

O sistema CIE Lab define as coordenadas cromáticas:  $+a^*$  para vermelho,  $-a^*$  para verde,  $+b^*$  para amarelo e  $-b^*$  para azul. O ângulo da tonalidade ( $h$ ) é o ângulo do círculo, derivado dos valores de  $a^*$  e  $b^*$ , variando entre 0 e 60. A saturação ou cromata ( $C$ ) é o desvio a partir do ponto correspondente ao cinza no eixo  $L^*$  (luminosidade).

Utilizando o método descrito pela norma ASTM D 2244 a diferença de cor ou variação de tonalidade definida como  $\delta E$  pode ser medida por meio das equações abaixo, assim como a saturação ( $C^*$ ) e o ângulo da tonalidade ( $h^\circ$ ).

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad \dots(\text{Eq.5})$$

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad \dots(\text{Eq.6})$$

$$h = \tan^{-1}\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad \dots(\text{Eq.7})$$

As diferenças  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  e  $\Delta b^*$  que fisicamente representam as diferenças entre a amostra analisada, após  $x$  horas de intemperismo, e o padrão estabelecido, no caso 0 horas de intemperismo, são calculadas conforme as equações que seguem (SILVA, 2004).

$$\Delta L^* = L^*_{amostra} - L^*_{padrão} \quad \dots(\text{Eq.8})$$

$$\Delta a^* = a^*_{amostra} - a^*_{padrão} \quad \dots(\text{Eq.9})$$

$$\Delta b^* = b^*_{amostra} - b^*_{padrão} \quad \dots(\text{Eq.10})$$

$$\Delta C_{ab}^* = C^*_{ab,amostra} - C^*_{ab,padrão} \quad \dots(\text{Eq.11})$$

$$\Delta H^*_{ab} = [(\Delta E^*_{ab})^2 - (\Delta L^*)^2 - (\Delta C_{ab}^*)^2]^{1/2} \quad \dots(\text{Eq.12})$$

Assim, definindo os valores de  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  das amostras injetadas com os pigmentos encapsulados e submetendo-as ao intemperismo pode-se avaliar a perda da tonalidade com as medições do  $\delta E$ .

Assim, as diferenças de cor ( $\Delta E$ ) (Eq.5) são importantes para avaliar relações visuais e numéricas relacionando o ponto no espaço tridimensional definido pelos parâmetros  $a^*$ ,  $b^*$  e  $L^*$  antes da amostra submetida ao intemperismo e o ponto, após 126 horas, 252 horas, 378 horas ou 504 horas. SILVA, PETTER e SCHNEIDER (2007), mencionam a Tabela 3 da Norma DIN 6174 (1979) de percepção humana para diferentes valores de  $\Delta E$  empregada pela indústria de tintas.

Tabela 3 – Percepção humana para diferentes valores de  $\Delta E$  empregada pela indústria de tintas (Norma DIN 6174, 1979)

Diferenças ( $\Delta E$ )	Classificação
0,0 – 0,2	Imperceptível
0,2 – 0,5	Muito pequena
0,5 – 1,5	Pequena
1,5 – 3,0	Distinguível
3,0 – 6,0	Facilmente distinguível
Maior que 6	Muito grande

Fonte: SILVA, PETTER e SCHNEIDER (2007).

### **3 OBJETIVOS**

Neste trabalho buscou-se identificar se o intemperismo acelerado em corantes naturais encapsulados em matriz de sílica pelo processo sol gel, (patente INPI BR 10 2013 0219835) e injetadas em matriz de PVC preservam as características de cor original dos corantes. Fez-se a comparação com os mesmos corantes sem encapsulamento e injetados na mesma matriz de PVC. Utilizou-se o corante Tartrazina (INS 102) um azo corante sem encapsulamento para verificar o comportamento dos corantes naturais com um corante sintético.

Há uma expectativa de sucesso para o uso de corantes naturais no futuro próximo, principalmente para diminuição da pegada de carbono de produtos plásticos. A avaliação do ciclo de vida (ACV) já é uma realidade em alguns produtos e alguns mercados, principalmente o europeu, por meio dos selos verdes que indicam uma tendência no desenvolvimento de novos produtos, pois o consumidor poderá escolher não somente custo, mas principalmente a sustentabilidade que o produto apresenta de acordo com sua pegada seja de carbono ou hídrica. Esse fato da possibilidade de escolha auxilia na diminuição dos efeitos dos gases estufa e seus efeitos na temperatura média global. Espera-se, portanto, que esse trabalho possa contribuir nesse caminho.

O trabalho prospectivo visa responder a seguinte pergunta: Os corantes naturais podem ser utilizados para colorir polímeros em substituição a corantes sintéticos sem perda substancial de características frente ao intemperismo?

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

Os corantes naturais utilizados foram: carmim de cochonilha, cúrcuma, urucum e índigo (Tabela 4).

Tabela 4 – Fonte dos Corantes Naturais

<b>CORANTE</b>	<b>FONTE</b>
Carmim	Baculerê Corantes Naturais – Olímpia (SP)
Curcuma	Baculerê Corantes Naturais – Olímpia (SP) e Mercado Público de Porto Alegre
Urucum	Baculerê Corantes Naturais – Olímpia (SP)
Índigo Carmim	Vetec Química Fina Ltda – Duque de Caxias (RJ)

Fonte: Próprio autor

Na fase de encapsulamento foram utilizados os seguintes reagentes do Laboratório de Catálise de Polímeros do Instituto de Química da UFRGS:

Ortosilicato de tetraetilo (TEOS) 800658 – MERCK

Solução de ácido clorídrico HCl 0,2 M

Tricloreto de Alumínio – AlCl<sub>3</sub>

### 4.2. ENCAPSULAMENTO DOS CORANTES NATURAIS

Prepararam-se os xerogéis a partir da hidrólise de formas monoméricas de TEOS (Tetraetilortosilicato), empregando solução de ácido clorídrico (HCl) 0,2M como catalisador e um ácido de Lewis – Tricloreto de Alumínio (AlCl<sub>3</sub>) em proporção de 3% com relação ao conteúdo de silício e corantes naturais em solução, com exceção do corante índigo carmim em forma de pó. Os volumes utilizados de cada reagente seguiram proporção estequiométrica entre o TEOS e o ácido clorídrico.

As etapas envolvidas nesse processo incluíram a co-hidrólise e a condensação dos compostos TEOS e organossilano na presença dos catalisadores dando origem a um sistema *sol* que, posteriormente, formou um sistema *gel*. Após secagem foi obtido o extrato natural encapsulado em uma matriz de sílica contendo a funcionalidade do organossilano empregado.

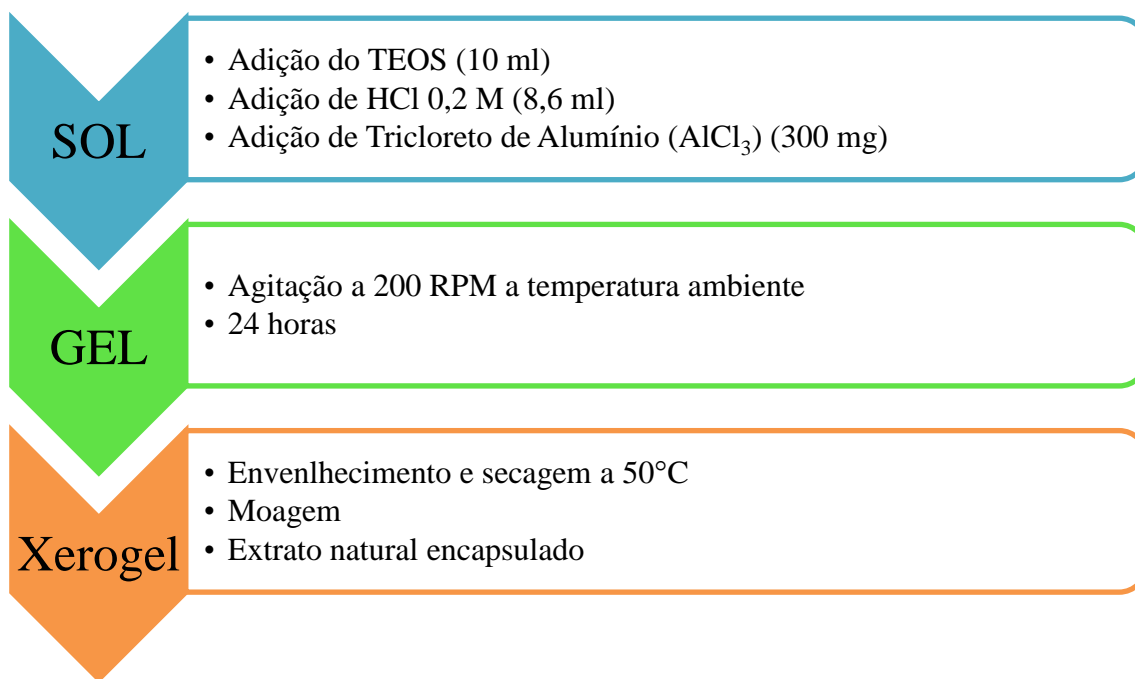
A reação de encapsulação na matriz de sílica iniciou-se com a adição de TEOS e posterior adição dos catalisadores (HCl 0,2 M e AlCl<sub>3</sub>) em agitador magnético a 200 rpm em temperatura ambiente. A reação foi mantida sob agitação por 2 horas em temperatura

ambiente até a adição da solução de corante natural ou fração de corante em pó. O tempo da reação até a gelificação foi de 24 horas. Após, as amostras foram secas em estufa a 50°C por mais 24 horas e moídas em gral de porcelana até a obtenção de um pó fino e homogêneo. Não houve peneiramento para uma seleção granulométrica das amostras executadas, mas as mesmas foram observadas por microscopia. A granulometria não foi avaliada.



O Fluxograma da Figura 21 ilustra o procedimento para a obtenção dos corantes encapsulados em matriz de sílica pelo processo sol-gel.

Figura 21: Fluxograma



Fonte: Próprio autor

Fez-se uso do método de BET (Brunauer, Emmet, Teller) ou Teoria de Adsorção Multimolecular, que é uma teoria matemática de análise das isotérmicas de nitrogênio (N<sub>2</sub>) das amostras degaseificadas, com o objetivo de descrever a adsorção física de moléculas de gás sobre uma superfície sólida e importante para a medição de área superficial específica de um material.

O equipamento para análise de área superficial por BET realiza medidas de área superficial específica através da determinação do volume de gás adsorvido fisicamente na superfície da amostra. O procedimento experimental utiliza gás de nitrogênio devido a sua facilidade de obtenção em estado puro e por apresentar interação relativamente alta com a grande maioria dos sólidos. (ROUHANI et al., 2013 e TEXEIRA, COUTINHO e GOMES, 2001).

Chegou-se aos seguintes resultados para os corantes naturais encapsulados:

Tabela 5 – Resultados da Análise BET.

CORANTE	ÁREA ESPECÍFICA (S <sub>BET</sub> )	DIÂMETRO MÉDIO DE POROS	RAIO DE GIRO	INTENSIDADE DE COR
	m <sup>2</sup> /g	Å Angstrom	Nm Nanômetros	C*
Carmim	343,67	19,78	1,42	19,54
Curcuma	3,33	100,1	0,66	30,31
Índigo	621,84	20,70	0,43	8,37

Fonte: Patente INPI BR 10 2013 0219835

#### 4.3 INJEÇÃO EM MATRIZ DE PVC

Executaram-se a produção e preparação dos corantes naturais encapsulados em matriz de sílica por meio do processo sol-gel no Laboratório de Química Inorgânica da UFRGS e processaram-se os testes de injeção na empresa BEPLAST em São Leopoldo. As amostras foram injetadas no início de julho de 2015, sendo que cada corante (encapsulado ou não encapsulado) gerou 5 (cinco) corpos de prova cada.

Utilizou-se o PVC, pois as temperaturas de injeção são baixas e ajudam a não degradar os corantes naturais por altas temperaturas. Foram utilizadas as seguintes condições de injeção:

Tabela 6 – Condição de injeção das amostras.

Condições de Injeção	
Temperatura de Injeção	190°C
Tempo de Injeção	30 segundos
Concentração do Corante (encapsulado e não encapsulado)	5% WT

Fonte: Empresa BEPLAST, São Leopoldo.

Os corpos de prova apresentam o seguinte tamanho: 57 mm x 45 mm x 20 mm.

Entretanto as amostras injetadas apresentam espessuras diversas com variação de brilho, marcas de fluxo, presença de pontos escuros e bolhas.

#### 4.4 ENSAIO DE INTEMPERISMO UTILIZANDO ASTM D4459-12

O ensaio de intemperismo acelerado Xênon utilizou a norma de referência ASTM D 4459-12 – Prática padrão para Exposição ao arco de Xenônio de Plásticos destinados a aplicações em Interiores – e foi executado nos laboratórios do CENTRO TECNOLÓGICO DE POLÍMEROS SENAI em São Leopoldo, no período de 21 de novembro de 2015 e 15 de dezembro de 2015. Os resultados foram emitidos por meio do Relatório de Ensaio nº 2109/15 em 16 de dezembro de 2015.

O ensaio consiste em expor os corpos de prova ao intemperismo com o uso de lâmpada de Xenônio, simulando a reprodução dos danos causados pela radiação ultravioleta (UV) (TUTAK, DEMIRYÜREK, BULUT, 2011 e MARKARIAN, 2004), conforme as características da Tabela 7, retirando-os em 126 horas, 252 horas, 378 horas e finalizando em 504 horas.

As correlações de classificação do ensaio acelerado de intemperismo utilizando 27 revestimentos automotivos de tintas de alto brilho foram executadas utilizando a câmara de intemperismo com lâmpadas de xenônio e comparadas com o intemperismo natural executadas no estado da Flórida (EUA) foram conduzidas por GROSSMAN (1977) com bons resultados de correlação (0,88 a 0,95). A correlação de classificação utilizada neste caso foi o coeficiente de correlação de postos de Spearman (RHO), uma medida estatística de correlação não paramétrica. Temos que considerar ainda que o intemperismo de laboratório é dependente do material, pois um material que é vulnerável a luz visível e UV de ondas mais longas geralmente degradarão mais rapidamente em um equipamento xenon.

O ensaio foi realizado utilizando-se os seguintes parâmetros:

Tabela 7 – Parâmetros do Ensaio de Intemperismo Acelerado Xênon

<b>Intemperismo Acelerado Xênon</b>	
Equipamento utilizado para exposição ao Intemperismo Acelerado Xênon	Câmara de intemperismo Q-Sun Xe-3-HS marca Q-Lab, nº de série 13-0681-47-X3Hs. Radiômetro CR20/340/BSL e nº de série 12-27717-1-340/BSL
Equipamento utilizado para avaliação da variação da cor	ASTM D2244-11 Espectrofotômetro: BYK Gardner modelo Spectro-Guide 45/0 Gloss (Geometria 45 circ./0) nº de série 036848 Sistema de cor CIE L*a*b*. Iluminante D65 e Observador 10°
Tipo de lâmpada utilizada	Lâmpada de Xenônio
Tempo total de ensaio*	504 horas

Data do início da exposição	21/11/2015
Norma de referência	ASTM D4459-12
Descrição do ciclo	504h de luz
Intensidade da irradiação	0,3 W/m <sup>2</sup> /nm a 340 nm
Temperatura do Painel Preto	55 ± 2°C
Umidade	50 ± 10% U.R.
Tipo de filtro utilizado	Window BSL
Radiômetro utilizado	CR20/340/BSL
Tempo de uso do filtro no início do ensaio	15.075 horas
Tempo de uso do filtro no fim do ensaio	15.579 horas

Fonte: Relatório de Ensaio nº 2109/15, SENAI Engenharia de Polímeros, São Leopoldo, RS

\*Obs.: Com o objetivo de verificar a variação da cor, executou-se leituras das coordenadas do Sistema Colorimétrico CIELAB\* nos seguintes momentos: início (0 horas), 126 horas, 252h horas, 378 horas e fim (504 horas).

Observações que fazem parte do serviço conforme definido:

- A cor foi medida no lado mais brilhante da placa;
- Como a placa apresenta transparência, a cor foi medida com equipamento BYK Gardner sobre uma cartela padrão branca;
- Os corpos de prova apresentam diferentes espessuras, variação de brilho e heterogeneidade na cor.

## 5 RESULTADOS

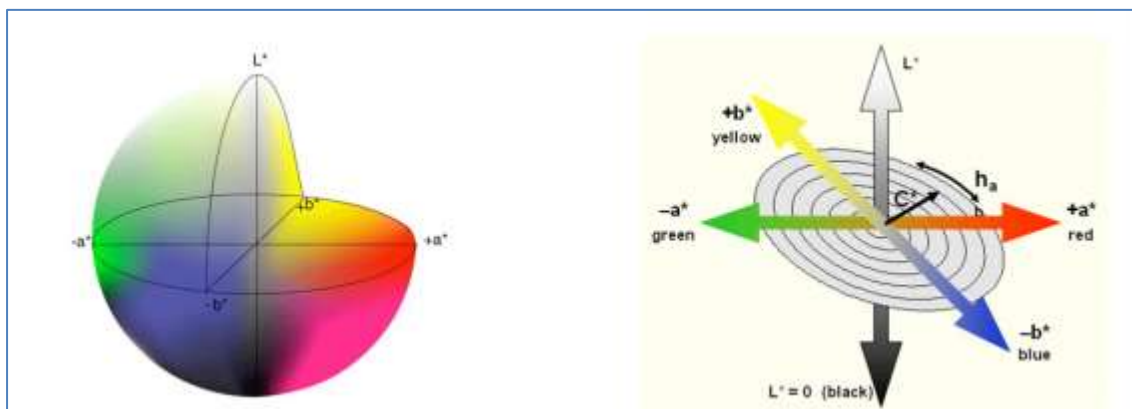
A cor foi avaliada pelo SENAI Engenharia de Polímeros objetivamente pela reflectância no espaço de cor CIELab, usando Espectrofotômetro BYK Gardner modelo Spectro-Guide 45/0 Gloss (Geometria 45 circ./0) nº de série 036848 Sistema de cor CIE L\*a\*b\*, iluminante D65 e ângulo de observação 10°, seguindo a metodologia da ASTM D2244-11.

Os parâmetros de cor indicam a luminosidade (L\*), uma medida da escala de cinza, entre o preto e o branco, com valor máximo de 100 (branco), e representa uma perfeita reflexão difusa, enquanto que o valor mínimo é zero (preto). Os valores positivos de a\* indicam cores vermelhas, enquanto os valores negativos representam cores verdes. Já os valores positivos de b\* indicam amarelo e, os negativos indicam azul. As diferenças de cor total, antes do ensaio de intemperismo e após 126, 252, 378 ou 504 horas são estabelecidas pelo parâmetro colorimétrico  $\Delta E^*$ , conforme equação de nº5 (SILVA, PETTER e SCHNEIDER, 2007).

As tonalidades das amostras não apresentam limites numéricos específicos, porém toma-se como referência o valor de 60 unidades de cor (+a\* direção para o vermelho, -a\* direção para o verde, +b\* direção para o amarelo e -b\* direção para o

azul) (Figura 22). O croma ( $C^*$ ) expressa a saturação ou a intensidade da cor, enquanto o ângulo de matiz ( $h^\circ$ ) indica a cor observável e é definido como iniciando no eixo  $+a^*$ , em graus, em que  $0^\circ$  é  $+a^*$  (vermelho),  $90^\circ$  é  $+b^*$  (amarelo),  $180^\circ$  é  $-a^*$  (verde), e  $270^\circ$  é  $-b^*$  (azul) (HUNTERLAB, 1996, apud NEIRO et alli, 2013).

Figura 22 – Espaço de cor CIEL  $a^* b^*$



Fonte: Hunterlab,1996

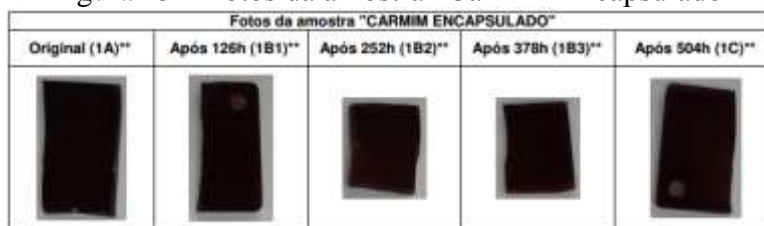
Os resultados descritos no Relatório nº 2109/15 estão apresentados a seguir.

Tabela 8 – Resultados do Relatório de Ensaio nº 2109/15 – Carmim Encapsulado

<b>CARMIM ENCAPSULADO</b>	Leituras das coordenadas do Sistema Colorimétrico CIELAB*		
	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>
Original, antes da exposição ao intemperismo	5,59	15,56	2,98
Após 126 h de exposição ao intemperismo	5,60	20,77	4,36
Variação das coordenadas ( $\Delta$ )	$\Delta L^* = 0,01$	$\Delta a^* = 5,21$	$\Delta b^* = 1,38$
<b>Variação de Cor (<math>\Delta E</math>)</b>	<b><math>\Delta E = 5,39</math></b>		
Original, antes da exposição ao intemperismo	8,33	26,16	5,94
Após 252 h de exposição ao intemperismo	11,53	31,70	9,96
Variação das coordenadas ( $\Delta$ )	$\Delta L^* = 3,20$	$\Delta a^* = 5,54$	$\Delta b^* = 4,02$
<b>Variação de Cor (<math>\Delta E</math>)</b>	<b><math>\Delta E = 7,56</math></b>		
Original, antes da exposição ao intemperismo	5,96	18,45	4,03
Após 378 h de exposição ao intemperismo	9,04	28,23	8,07
Variação das coordenadas ( $\Delta$ )	$\Delta L^* = 3,08$	$\Delta a^* = 9,78$	$\Delta b^* = 4,04$
<b>Variação de Cor (<math>\Delta E</math>)</b>	<b><math>\Delta E = 11,02</math></b>		
Original, antes da exposição ao intemperismo	6,77	23,26	5,14
Após 504 h de exposição ao intemperismo	13,42	30,51	9,89
Variação das coordenadas ( $\Delta$ )	$\Delta L^* = 6,65$	$\Delta a^* = 7,25$	$\Delta b^* = 4,75$
<b>Variação de Cor (<math>\Delta E</math>)</b>	<b><math>\Delta E = 10,92</math></b>		

Fonte: Relatório nº 2109/15 do SENAI Engenharia de Polímeros do RS

Figura 23 – Fotos da amostra “Carmim Encapsulado”



\* É indicada a utilização do asterisco quando se refere a CIELAB\* do sistema colorimétrico conforme ASTM D2244.  
 \*\* Entre parênteses estão as identificações utilizadas em cada corpo de prova as quais foram registradas na face rdo espósta ao intemperismo.

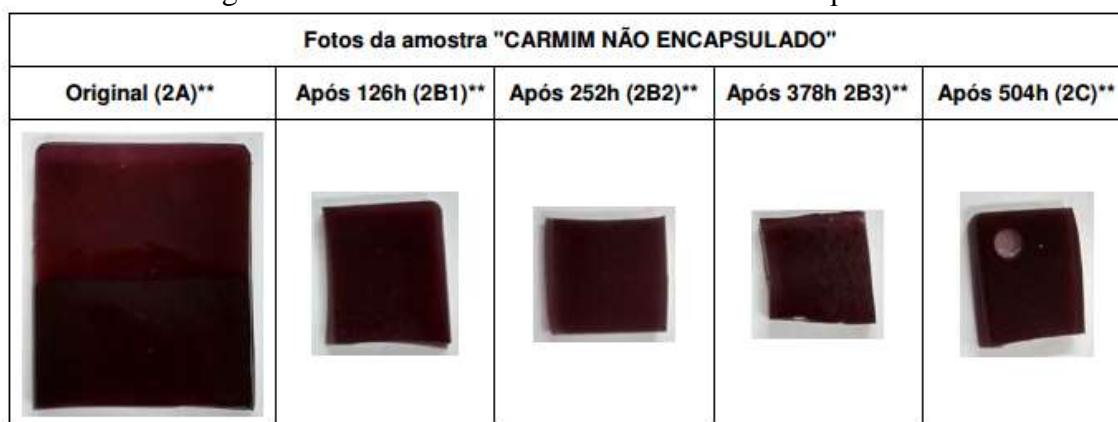
Fonte: Relatório nº 2109/15

Tabela 9 - Resultados do Relatório de Ensaio nº 2109/15 – Carmim Não Encapsulado

<b>CARMIM NÃO ENCAPSULADO</b>	Leituras das coordenadas do Sistema Colorimétrico CIELAB*		
	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>
Original, antes da exposição ao intemperismo	7,00	14,43	3,26
Após 126 h de exposição ao intemperismo	6,65	19,99	3,80
Variação das coordenadas ( $\Delta$ )	$\Delta L^* = -0,35$	$\Delta a^* = 5,56$	$\Delta b^* = 0,54$
<b>Variação de Cor (<math>\Delta E</math>)</b>	<b><math>\Delta E = 5,60</math></b>		
Original, antes da exposição ao intemperismo	7,87	12,90	3,14
Após 252 h de exposição ao intemperismo	9,19	20,67	5,22
Variação das coordenadas ( $\Delta$ )	$\Delta L^* = 1,32$	$\Delta a^* = 7,77$	$\Delta b^* = 2,08$
<b>Variação de Cor (<math>\Delta E</math>)</b>	<b><math>\Delta E = 8,15</math></b>		
Original, antes da exposição ao intemperismo	12,39	8,11	1,16
Após 378 h de exposição ao intemperismo	14,19	14,41	2,53
Variação das coordenadas ( $\Delta$ )	$\Delta L^* = 1,80$	$\Delta a^* = 6,30$	$\Delta b^* = 1,37$
<b>Variação de Cor (<math>\Delta E</math>)</b>	<b><math>\Delta E = 6,69</math></b>		
Original, antes da exposição ao intemperismo	8,18	10,33	2,32
Após 504 h de exposição ao intemperismo	9,63	19,02	4,74
Variação das coordenadas ( $\Delta$ )	$\Delta L^* = 1,45$	$\Delta a^* = 8,69$	$\Delta b^* = 2,42$
<b>Variação de Cor (<math>\Delta E</math>)</b>	<b><math>\Delta E = 9,14</math></b>		

Fonte: Relatório nº 2109/15 do SENAI Engenharia de Polímeros do RS

Figura 24 – Fotos da amostra “Carmim Não Encapsulado”



\* É indicada a utilização do asterisco quando se refere a CIELAB\* do sistema colorimétrico conforme ASTM D2244.

\*\* Entre parênteses estão as identificações utilizadas em cada corpo de prova as quais foram registradas na face não exposta ao intemperismo.

Fonte: Relatório nº 2109/15

Tabela 10 – Resultados do Relatório de Ensaio nº 2109/15 – Curcuma Encapsulado

<b>CURCUMA ENCAPSULADO</b>	Leituras das coordenadas do Sistema Colorimétrico CIELAB*		
	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>
Original, antes da exposição ao intemperismo	51,24	22,56	50,07
Após 126 h de exposição ao intemperismo	54,08	2,91	19,58
Varição das coordenadas ( $\Delta$ )	$\Delta L^* = 2,84$	$\Delta a^* = -19,65$	$\Delta b^* = -30,49$
<b>Varição de Cor (<math>\Delta E</math>)</b>	<b><math>\Delta E = 36,38</math></b>		
Original, antes da exposição ao intemperismo	51,07	20,67	45,24
Após 252 h de exposição ao intemperismo	54,65	0,86	11,89
Varição das coordenadas ( $\Delta$ )	$\Delta L^* = 3,58$	$\Delta a^* = -19,81$	$\Delta b^* = -33,35$
<b>Varição de Cor (<math>\Delta E</math>)</b>	<b><math>\Delta E = 38,95</math></b>		
Original, antes da exposição ao intemperismo	50,64	20,90	42,84
Após 378 h de exposição ao intemperismo	66,09	0,20	9,64
Varição das coordenadas ( $\Delta$ )	$\Delta L^* = 15,45$	$\Delta a^* = -20,70$	$\Delta b^* = -33,20$
<b>Varição de Cor (<math>\Delta E</math>)</b>	<b><math>\Delta E = 42,06</math></b>		
Original, antes da exposição ao intemperismo	43,09	23,23	34,30
Após 504 h de exposição ao intemperismo	63,04	0,43	11,67
Varição das coordenadas ( $\Delta$ )	$\Delta L^* = 19,95$	$\Delta a^* = -22,80$	$\Delta b^* = -22,63$
<b>Varição de Cor (<math>\Delta E</math>)</b>	<b><math>\Delta E = 37,81</math></b>		

Fonte: Relatório nº 2109/15 do SENAI Engenharia de Polímeros do RS

Figura 25 – Fotos da amostra “Curcuma Encapsulado”



\* É indicada a utilização do asterisco quando se refere a CIELAB\* do sistema colorimétrico conforme ASTM D2244.

\*\* Entre parênteses estão as identificações utilizadas em cada corpo de prova as quais foram registradas na face não exposta ao intemperismo.

Fonte: Relatório nº 2109/15



Tabela 11 – Resultados do Relatório de Ensaio nº 2109/15 – Curcuma Não Encapsulado

<b>CURCUMA NÃO ENCAPSULADO</b>	Leituras das coordenadas do Sistema Colorimétrico CIELAB*		
	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>
Original, antes da exposição ao intemperismo	31,06	34,12	29,78
Após 126 h de exposição ao intemperismo	41,99	22,02	46,29
Varição das coordenadas ( $\Delta$ )	$\Delta L^* = 10,93$	$\Delta a^* = -12,10$	$\Delta b^* = 16,51$
<b>Varição de Cor (<math>\Delta E</math>)</b>	<b><math>\Delta E = 23,20</math></b>		
Original, antes da exposição ao intemperismo	32,32	36,26	32,21
Após 252 h de exposição ao intemperismo	55,52	11,68	44,50
Varição das coordenadas ( $\Delta$ )	$\Delta L^* = 23,20$	$\Delta a^* = -24,58$	$\Delta b^* = 12,29$
<b>Varição de Cor (<math>\Delta E</math>)</b>	<b><math>\Delta E = 35,96</math></b>		
Original, antes da exposição ao intemperismo	34,56	38,23	34,23
Após 378 h de exposição ao intemperismo	59,94	1,43	23,85
Varição das coordenadas ( $\Delta$ )	$\Delta L^* = 25,38$	$\Delta a^* = -36,80$	$\Delta b^* = -10,38$
<b>Varição de Cor (<math>\Delta E</math>)</b>	<b><math>\Delta E = 45,89</math></b>		
Original, antes da exposição ao intemperismo	34,65	40,09	39,71
Após 504 h de exposição ao intemperismo	60,09	0,74	18,27
Varição das coordenadas ( $\Delta$ )	$\Delta L^* = 25,44$	$\Delta a^* = -39,35$	$\Delta b^* = -21,44$
<b>Varição de Cor (<math>\Delta E</math>)</b>	<b><math>\Delta E = 51,53</math></b>		

Fonte: Relatório nº 2109/15 do SENAI Engenharia de Polímeros do RS

Figura 26 – Fotos da amostra “Curcuma Não Encapsulado”



Fonte: Relatório nº 2109/15

Tabela 12 – Resultados do Relatório de Ensaio nº 2109/15 – Índigo Encapsulado.

<b>ÍNDIGO ENCAPSULADO</b>	Leituras das coordenadas do Sistema Colorimétrico CIELAB*		
	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>
Original, antes da exposição ao intemperismo	16,81	-0,76	-2,46
Após 126 h de exposição ao intemperismo	18,93	-1,62	-6,86
Variação das coordenadas ( $\Delta$ )	$\Delta L^* = 2,12$	$\Delta a^* = -0,86$	$\Delta b^* = -4,40$
<b>Variação de Cor (<math>\Delta E</math>)</b>	<b><math>\Delta E = 4,96</math></b>		
Original, antes da exposição ao intemperismo	17,41	-1,40	-2,99
Após 252 h de exposição ao intemperismo	21,49	-3,79	-11,14
Variação das coordenadas ( $\Delta$ )	$\Delta L^* = 4,08$	$\Delta a^* = -2,39$	$\Delta b^* = -8,15$
<b>Variação de Cor (<math>\Delta E</math>)</b>	<b><math>\Delta E = 9,42</math></b>		
Original, antes da exposição ao intemperismo	21,63	-0,39	-2,44
Após 378 h de exposição ao intemperismo	25,79	-4,02	-11,63
Variação das coordenadas ( $\Delta$ )	$\Delta L^* = 4,16$	$\Delta a^* = -2,44$	$\Delta b^* = -9,07$
<b>Variação de Cor (<math>\Delta E</math>)</b>	<b><math>\Delta E = 10,27</math></b>		
Original, antes da exposição ao intemperismo	20,65	-0,39	-2,44
Após 504 h de exposição ao intemperismo	23,48	-1,87	-8,19
Variação das coordenadas ( $\Delta$ )	$\Delta L^* = 2,83$	$\Delta a^* = -1,48$	$\Delta b^* = -5,75$
<b>Variação de Cor (<math>\Delta E</math>)</b>	<b><math>\Delta E = 6,58</math></b>		

Fonte: Relatório nº 2109/15 do SENAI Engenharia de Polímeros do RS

Figura 27 – Fotos da amostra “Índigo Encapsulado”



Fonte: Relatório nº 2109/15

Tabela 13 – Resultados do Relatório de Ensaio nº 2109/15 – Índigo Não Encapsulado.

<b>ÍNDIGO NÃO ENCAPSULADO</b>	Leituras das coordenadas do Sistema Colorimétrico CIELAB*		
	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>
Original, antes da exposição ao intemperismo	11,32	2,51	-1,28
Após 126 h de exposição ao intemperismo	12,15	2,45	-1,34
Variação das coordenadas ( $\Delta$ )	$\Delta L^* = 0,83$	$\Delta a^* = -0,06$	$\Delta b^* = -0,06$
<b>Variação de Cor (<math>\Delta E</math>)</b>	<b><math>\Delta E = 0,83</math></b>		
Original, antes da exposição ao intemperismo	10,95	2,43	-1,24
Após 252 h de exposição ao intemperismo	12,49	2,25	-1,13
Variação das coordenadas ( $\Delta$ )	$\Delta L^* = 1,54$	$\Delta a^* = -0,18$	$\Delta b^* = 0,11$
<b>Variação de Cor (<math>\Delta E</math>)</b>	<b><math>\Delta E = 1,55</math></b>		
Original, antes da exposição ao intemperismo	13,61	2,33	-1,05
Após 378 h de exposição ao intemperismo	11,42	2,87	-0,99
Variação das coordenadas ( $\Delta$ )	$\Delta L^* = -2,19$	$\Delta a^* = 0,54$	$\Delta b^* = 0,06$
<b>Variação de Cor (<math>\Delta E</math>)</b>	<b><math>\Delta E = 2,26</math></b>		
Original, antes da exposição ao intemperismo	8,89	3,17	-1,25
Após 504 h de exposição ao intemperismo	12,12	2,61	-0,59
Variação das coordenadas ( $\Delta$ )	$\Delta L^* = 3,23$	$\Delta a^* = -0,56$	$\Delta b^* = 0,66$
<b>Variação de Cor (<math>\Delta E</math>)</b>	<b><math>\Delta E = 3,34</math></b>		

Fonte: Relatório nº 2109/15 do SENAI Engenharia de Polímeros do RS

Figura 28 – Fotos da amostra “Índigo Não Encapsulado”



Fonte: Relatório nº 2109/15

Tabela 14 – Resultados do Relatório de Ensaio nº 2109/15 – Urucum Encapsulado.

<b>URUCUM ENCAPSULADO</b>	Leituras das coordenadas do Sistema Colorimétrico CIELAB*		
	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>
Original, antes da exposição ao intemperismo	45,50	23,58	38,77
Após 126 h de exposição ao intemperismo	59,99	3,85	36,06
Variação das coordenadas ( $\Delta$ )	$\Delta L^* = 14,49$	$\Delta a^* = -19,73$	$\Delta b^* = -2,71$
<b>Variação de Cor (<math>\Delta E</math>)</b>	<b><math>\Delta E = 24,63</math></b>		
Original, antes da exposição ao intemperismo	41,62	23,33	32,46
Após 252 h de exposição ao intemperismo	60,24	1,78	28,25
Variação das coordenadas ( $\Delta$ )	$\Delta L^* = 18,62$	$\Delta a^* = -21,55$	$\Delta b^* = -4,21$
<b>Variação de Cor (<math>\Delta E</math>)</b>	<b><math>\Delta E = 28,79</math></b>		
Original, antes da exposição ao intemperismo	41,61	23,62	33,10
Após 378 h de exposição ao intemperismo	68,89	0,39	23,79
Variação das coordenadas ( $\Delta$ )	$\Delta L^* = 27,28$	$\Delta a^* = -23,23$	$\Delta b^* = -9,31$
<b>Variação de Cor (<math>\Delta E</math>)</b>	<b><math>\Delta E = 37,02</math></b>		
Original, antes da exposição ao intemperismo	45,15	24,90	41,95
Após 504 h de exposição ao intemperismo	70,21	-0,07	22,84
Variação das coordenadas ( $\Delta$ )	$\Delta L^* = 25,06$	$\Delta a^* = -24,97$	$\Delta b^* = -19,11$
<b>Variação de Cor (<math>\Delta E</math>)</b>	<b><math>\Delta E = 40,21</math></b>		

Fonte: Relatório nº 2109/15 do SENAI Engenharia de Polímeros do RS

Figura 29 – Fotos da amostra “Urucum Encapsulado”



\* É indicada a utilização do asterisco quando se refere a CIELAB\* do sistema colorimétrico conforme ASTM D2244.

\*\* Entre parênteses estão as identificações utilizadas em cada corpo de prova as quais foram registradas na face não exposta ao intemperismo.

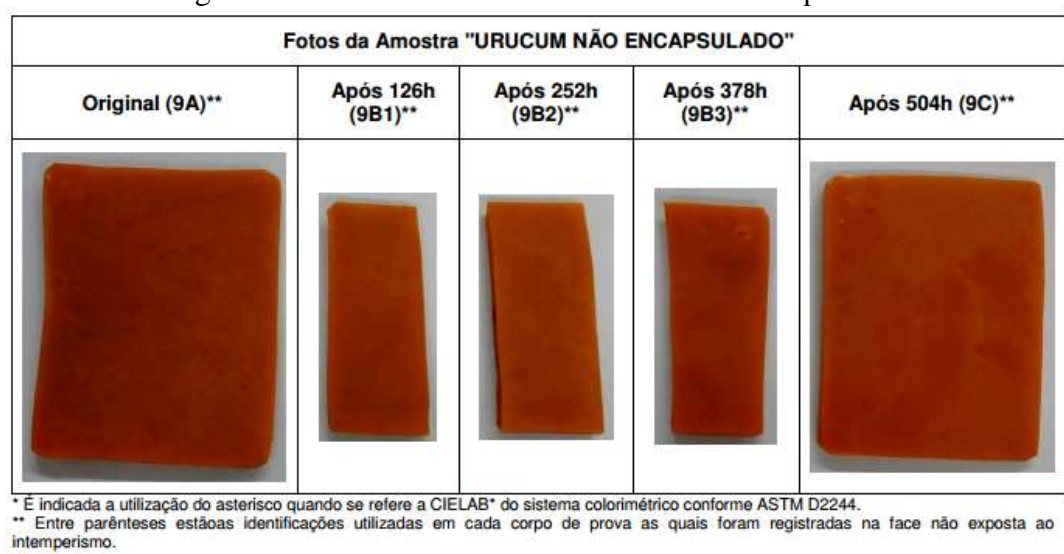
Fonte: Relatório nº 2109/15

Tabela 15 - Resultados do Relatório de Ensaio nº 2109/15 – Urucum Não Encapsulado.

<b>URUCUM NÃO ENCAPSULADO</b>	Leituras das coordenadas do Sistema Colorimétrico CIELAB*		
	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>
Original, antes da exposição ao intemperismo	42,22	26,38	46,66
Após 126 h de exposição ao intemperismo	42,55	27,82	50,49
Variação das coordenadas ( $\Delta$ )	$\Delta L^* = 0,33$	$\Delta a^* = 1,44$	$\Delta b^* = 3,82$
<b>Variação de Cor (<math>\Delta E</math>)</b>	<b><math>\Delta E = 4,09</math></b>		
Original, antes da exposição ao intemperismo	43,86	26,56	45,00
Após 252 h de exposição ao intemperismo	44,35	28,48	48,68
Variação das coordenadas ( $\Delta$ )	$\Delta L^* = 0,49$	$\Delta a^* = 1,92$	$\Delta b^* = 3,68$
<b>Variação de Cor (<math>\Delta E</math>)</b>	<b><math>\Delta E = 4,17</math></b>		
Original, antes da exposição ao intemperismo	44,90	26,59	42,80
Após 378 h de exposição ao intemperismo	43,71	28,90	48,05
Variação das coordenadas ( $\Delta$ )	$\Delta L^* = -1,19$	$\Delta a^* = 2,31$	$\Delta b^* = 5,25$
<b>Variação de Cor (<math>\Delta E</math>)</b>	<b><math>\Delta E = 5,85</math></b>		
Original, antes da exposição ao intemperismo	44,00	28,10	49,44
Após 504 h de exposição ao intemperismo	43,89	30,69	54,26
Variação das coordenadas ( $\Delta$ )	$\Delta L^* = -0,11$	$\Delta a^* = 2,59$	$\Delta b^* = 4,82$
<b>Variação de Cor (<math>\Delta E</math>)</b>	<b><math>\Delta E = 5,47</math></b>		

Fonte: Relatório nº 2109/15 do SENAI Engenharia de Polímeros do RS

Figura 30 – Fotos da amostra “Urucum Não Encapsulado”



Fonte: Relatório nº 2109/15

Tabela 16 – Resultados do Relatório de Ensaio nº 2109/15 – Tartrazina Não Encapsulado.

<b>TARTRAZINA NÃO ENCAPSULADO</b>	Leituras das coordenadas do Sistema Colorimétrico CIELAB*		
	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>
Original, antes da exposição ao intemperismo	34,49	22,59	20,65
Após 126 h de exposição ao intemperismo	47,09	9,99	32,55
Variação das coordenadas ( $\Delta$ )	$\Delta L^* = 12,60$	$\Delta a^* = -12,60$	$\Delta b^* = 11,90$
<b>Variação de Cor (<math>\Delta E</math>)</b>	<b><math>\Delta E = 21,43</math></b>		
Original, antes da exposição ao intemperismo	35,49	23,09	22,38
Após 252 h de exposição ao intemperismo	54,53	6,20	28,11
Variação das coordenadas ( $\Delta$ )	$\Delta L^* = 19,04$	$\Delta a^* = -16,89$	$\Delta b^* = 5,73$
<b>Variação de Cor (<math>\Delta E</math>)</b>	<b><math>\Delta E = 26,09</math></b>		
Original, antes da exposição ao intemperismo	34,71	22,99	20,03
Após 378 h de exposição ao intemperismo	55,94	5,91	27,02
Variação das coordenadas ( $\Delta$ )	$\Delta L^* = 21,23$	$\Delta a^* = -17,08$	$\Delta b^* = 6,99$
<b>Variação de Cor (<math>\Delta E</math>)</b>	<b><math>\Delta E = 28,13</math></b>		
Original, antes da exposição ao intemperismo	36,85	23,36	24,33
Após 504 h de exposição ao intemperismo	62,23	3,76	21,76
Variação das coordenadas ( $\Delta$ )	$\Delta L^* = 25,38$	$\Delta a^* = -19,60$	$\Delta b^* = -2,57$
<b>Variação de Cor (<math>\Delta E</math>)</b>	<b><math>\Delta E = 32,17</math></b>		

Fonte: Relatório nº 2109/15 do SENAI Engenharia de Polímeros do RS

Figura 31 – Fotos da amostra “Tartrazina Não Encapsulado”



\* É indicada a utilização do asterisco quando se refere a CIELAB\* do sistema colorimétrico conforme ASTM D2244.

\*\* Entre parênteses estão as identificações utilizadas em cada corpo de prova as quais foram registradas na face não exposta ao intemperismo.

Fonte: Relatório nº 2109/15



## 6 ANÁLISE DOS RESULTADOS

### 6.1 CARMIM

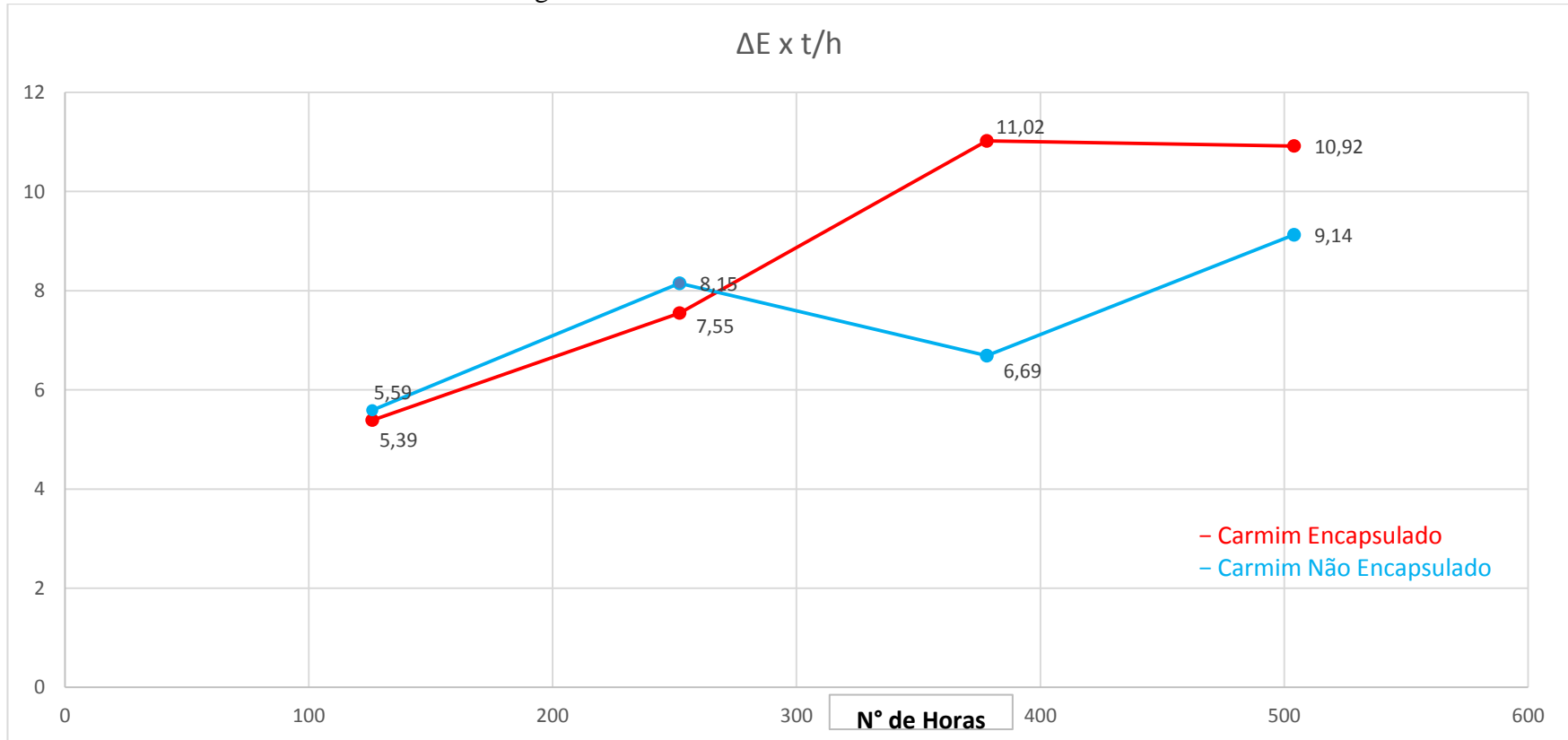
Verifica-se, analisando-se os dados da Tabela 17, que entre as amostras de carmim encapsuladas e não encapsuladas encontra-se uma diferença de cor muito pequena para a percepção do olho humano (Tabela 3) nas amostras ( $\Delta E_{\text{Não Encapsulado}}=5,60$  e  $\Delta E_{\text{Encapsulado}}=5,39$ ). Há uma saturação média maior das amostras encapsuladas ( $C^*=21,34$ ) do que as, não encapsuladas ( $C^*=11,71$ ). Comparando-se as amostras encapsuladas e não encapsuladas, verifica-se (Figura 32 - Gráfico  $\Delta E$  x t/h) que a diferença percentual do  $\Delta E$  é positivo até 252 horas (7,88%) e a partir desse ponto há uma diferença de cor mais acentuada pelas amostras encapsuladas até uma diferença percentual de -16,37% ao final (504 horas).

Tabela 17 – Resultados de Análise do Relatório de Ensaio n<sup>o</sup> 2109/15 – Carmim Encapsulado e Não Encapsulado

Carmim	Horas	Código	Encapsulado	L*	a*	b*	C*	h*	Horas	Código	Encapsulado	L*	a*	b*	C*	h*	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E$	$\Delta C^*$	$\Delta H^*$
	0	1B1	Sim	5,59	15,56	2,98	15,84	2,10	126	1B1	Sim	5,60	20,77	4,36	21,22	2,52	0,01	5,21	1,38	5,39	5,38	18,58
0	1B2	Sim	8,33	26,16	5,94	26,83	2,95	252	1B2	Sim	11,53	31,70	9,96	33,23	5,64	3,20	5,54	4,02	7,56	6,40	138,78	
0	1B3	Sim	5,96	18,45	4,03	18,89	2,73	378	1B3	Sim	9,04	28,23	8,07	29,36	4,67	3,08	9,78	4,04	11,02	10,48	85,51	
0	1C	Sim	6,77	23,26	5,14	23,82	2,80	504	1C	Sim	13,42	30,51	9,89	32,07	6,00	6,65	7,25	4,75	10,92	8,25	151,95	
		Média	6,66	20,86	4,52	21,34	2,64															
		Desv.Padrão	1,05	4,12	1,12	4,26	0,32															
Carmim	Horas	Código	Encapsulado	L*	a*	b*	C*	h*	Horas	Código	Encapsulado	L*	a*	b*	C*	h*	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E$	$\Delta C^*$	$\Delta H^*$
	0	2B1	Não	7,00	14,43	3,26	14,79	2,92	126	2B1	Não	6,65	19,99	3,80	20,35	2,07	- 0,35	5,56	0,54	5,60	5,55	34,13
0	2B2	Não	7,87	12,90	3,14	13,28	3,39	252	2B2	Não	9,19	20,67	5,22	21,32	3,65	1,32	7,77	2,08	8,15	8,04	8,29	
0	2B3	Não	12,39	8,11	1,16	8,19	1,17	378	2B3	Não	14,19	14,41	2,53	14,63	1,77	1,80	6,30	1,37	6,69	6,44	19,90	
0	2C	Não	8,18	10,33	2,32	10,59	2,89	504	2C	Não	9,63	19,02	4,74	19,60	3,55	1,45	8,69	2,42	9,14	9,01	19,24	
		Média	8,86	11,44	2,47	11,71	2,59															
		Desv.Padrão	2,08	2,42	0,84	2,53	0,84															

Fonte: Próprio autor

Figura 32 – Gráfico  $\Delta E$  x t/h – Corante: Carmim

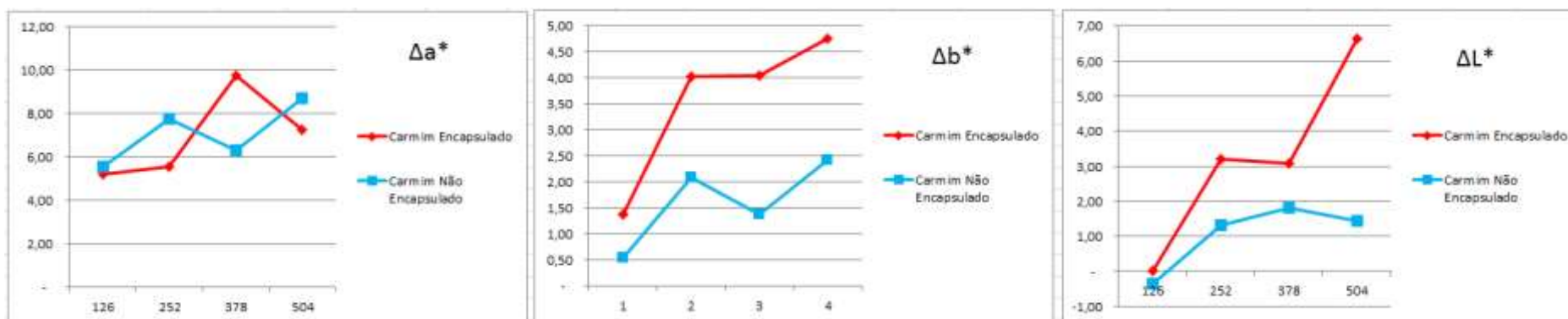


Fonte: Próprio autor



A Figura 33 (Gráficos  $\Delta a^*$  x t/h,  $\Delta b^*$  x t/h e  $\Delta L^*$  x t/h) demonstra que houve para o corante carmim uma diferença de luminosidade ( $\Delta L^*$ ) maior para as amostras encapsuladas. Já na coordenada  $a^*$  (conteúdo de vermelho a verde), verifica-se que migram para o conteúdo vermelho (+) e na coordenada  $b^*$  (conteúdo de amarelo a azul), migram para o conteúdo amarelo (+), mais acentuado para as amostras encapsuladas.

Figura 33 – Gráficos  $\Delta a^*$  x t/h,  $\Delta b^*$  x t/h e  $\Delta L^*$  x t/h – Corante Carmim



## 6.2 CURCUMA

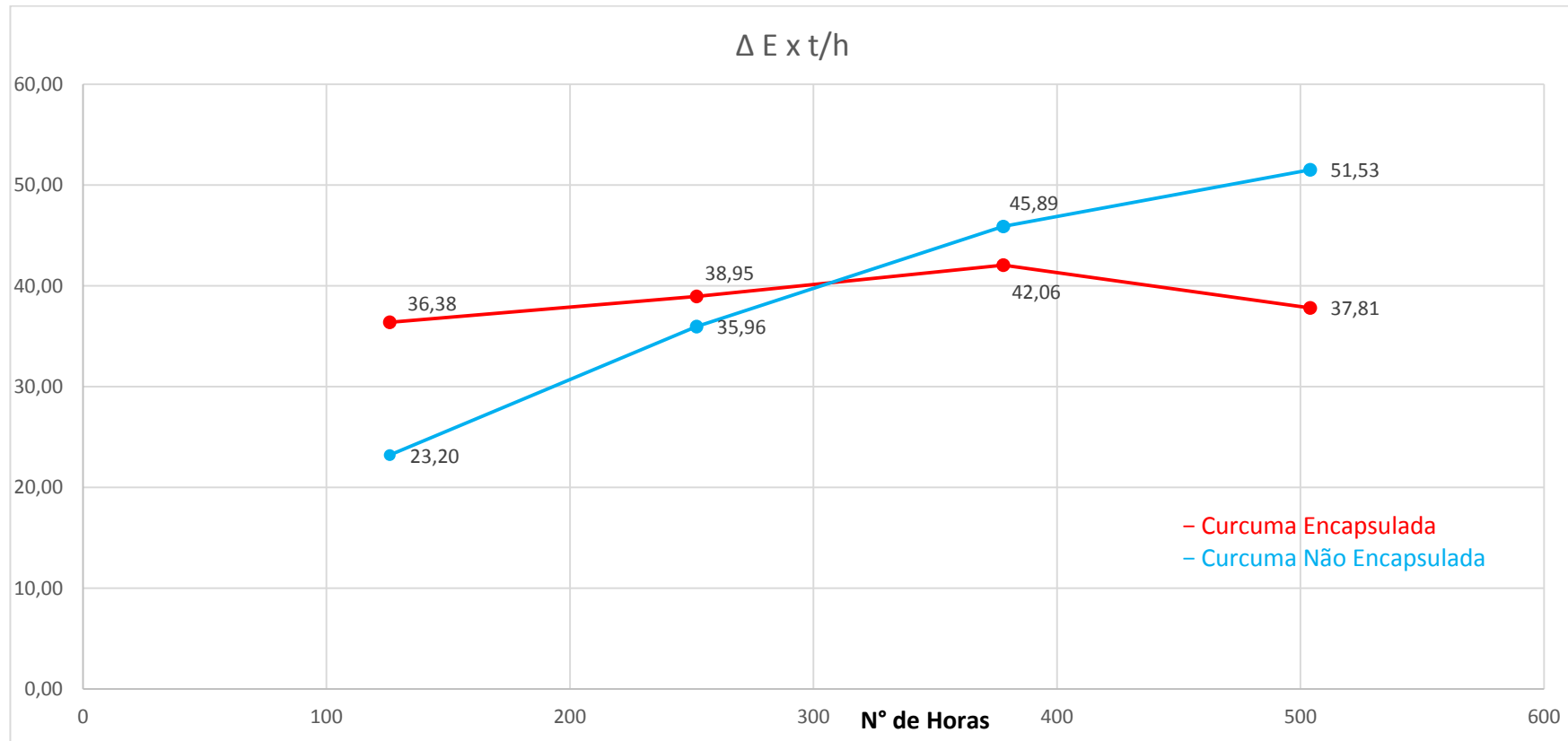
Verifica-se, por meio da Tabela 18, que entre as amostras encapsuladas e não encapsuladas encontra-se uma diferença muito grande de cor nas amostras (Tabela 3), que devem ser investigadas em experiências futuras. Há uma saturação média maior das amostras não encapsuladas ( $C^*=50,38$ ) do que as encapsuladas ( $C^*=48,44$ ). Comparando-se as amostras encapsuladas e não encapsuladas, verifica-se na Figura 34 que a diferença percentual do  $\Delta E$  é negativa até 252 horas (-7,68%) e a partir desse ponto há uma perda de cor mais acentuada pelas amostras não encapsuladas até uma diferença percentual de +36,27% ao final.

Tabela 18 – Resultados de Análise do Relatório de Ensaio nº 2109/15 – Curcuma Encapsulado e Não Encapsulado

Curcuma	Horas	Código	Encapsulado	L*	a*	b*	C*	h*	Horas	Código	Encapsulado	L*	a*	b*	C*	h*	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E$	$\Delta C^*$	$\Delta H^*$
	0	3B1	Sim		51,24	22,56	50,07	54,92	78,52	126	3B1	Sim	54,08	2,91	19,58	19,80	88,73	2,84	- 19,65	- 30,49	36,38	- 35,12
0	3B2	Sim		51,07	20,67	45,24	49,74	78,21	252	3B2	Sim	54,65	0,86	11,89	11,92	89,70	3,58	- 19,81	- 33,35	38,95	- 37,82	494,57
0	3B3	Sim		50,64	20,90	42,84	47,67	76,61	378	3B3	Sim	66,09	0,20	9,64	9,64	89,98	15,45	- 20,70	- 33,20	42,06	- 38,02	527,90
0	3C	Sim		43,09	23,23	34,30	41,43	65,36	504	3C	Sim	63,04	0,43	11,67	11,68	89,92	19,95	- 22,80	- 22,63	37,81	- 29,75	694,68
		Média		49,01	21,84	43,11	48,44	74,68														
		Desv.Padrão		3,42	1,08	5,72	4,83	5,43														
Curcuma	Horas	Código	Encapsulado	L*	a*	b*	C*	h*	Horas	Código	Encapsulado	L*	a*	b*	C*	h*	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E$	$\Delta C^*$	$\Delta H^*$
	0	4B1	Não		31,06	34,12	29,78	45,29	37,30	126	4B1	Não	41,99	22,02	46,29	51,26	77,25	10,93	- 12,10	16,51	23,20	5,97
0	4B2	Não		32,32	36,26	32,21	48,50	38,28	252	4B2	Não	55,52	11,68	44,50	46,01	86,06	23,20	- 24,58	12,29	35,96	- 2,49	1.568,07
0	5B3	Não		34,56	38,23	34,23	51,31	38,72	378	5B3	Não	59,94	1,43	23,85	23,89	89,79	25,38	- 36,80	- 10,38	45,89	- 27,42	1.526,71
0	4C	Não		34,65	40,09	39,71	56,43	44,45	504	4C	Não	60,09	0,74	18,27	18,28	89,91	25,44	- 39,35	- 21,44	51,53	- 38,14	1.347,64
		Média		33,15	37,18	33,98	50,38	39,69														
		Desv.Padrão		1,52	2,22	3,66	4,09	2,80														

Fonte: Próprio autor

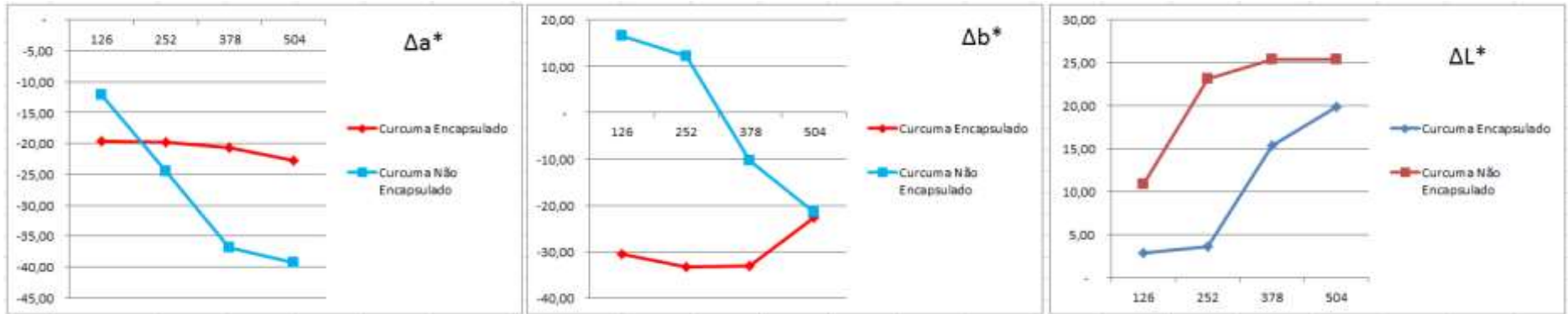
Figura 34 – Gráfico  $\Delta E$  x t/h – Corante: Curcuma



Fonte: Próprio autor

A Figura 35 (Gráficos  $\Delta a^*$  x t/h,  $\Delta b^*$  x t/h e  $\Delta L^*$  x t/h) demonstra que houve para o corante curcuma uma diferença de luminosidade ( $\Delta L^*$ ) maior para as amostras encapsuladas. Já na coordenada  $a^*$  (conteúdo de vermelho a verde), verifica-se que migram para o conteúdo verde (-), sendo mais acentuado para as amostras não encapsuladas. Na coordenada  $b^*$  (conteúdo de amarelo a azul), migram para o conteúdo azul (-), mais acentuado para as amostras encapsuladas.

Figura 35 – Gráficos  $\Delta a^*$  x t/h,  $\Delta b^*$  x t/h e  $\Delta L^*$  x t/h – Curcuma



### 6.3 ÍNDIGO

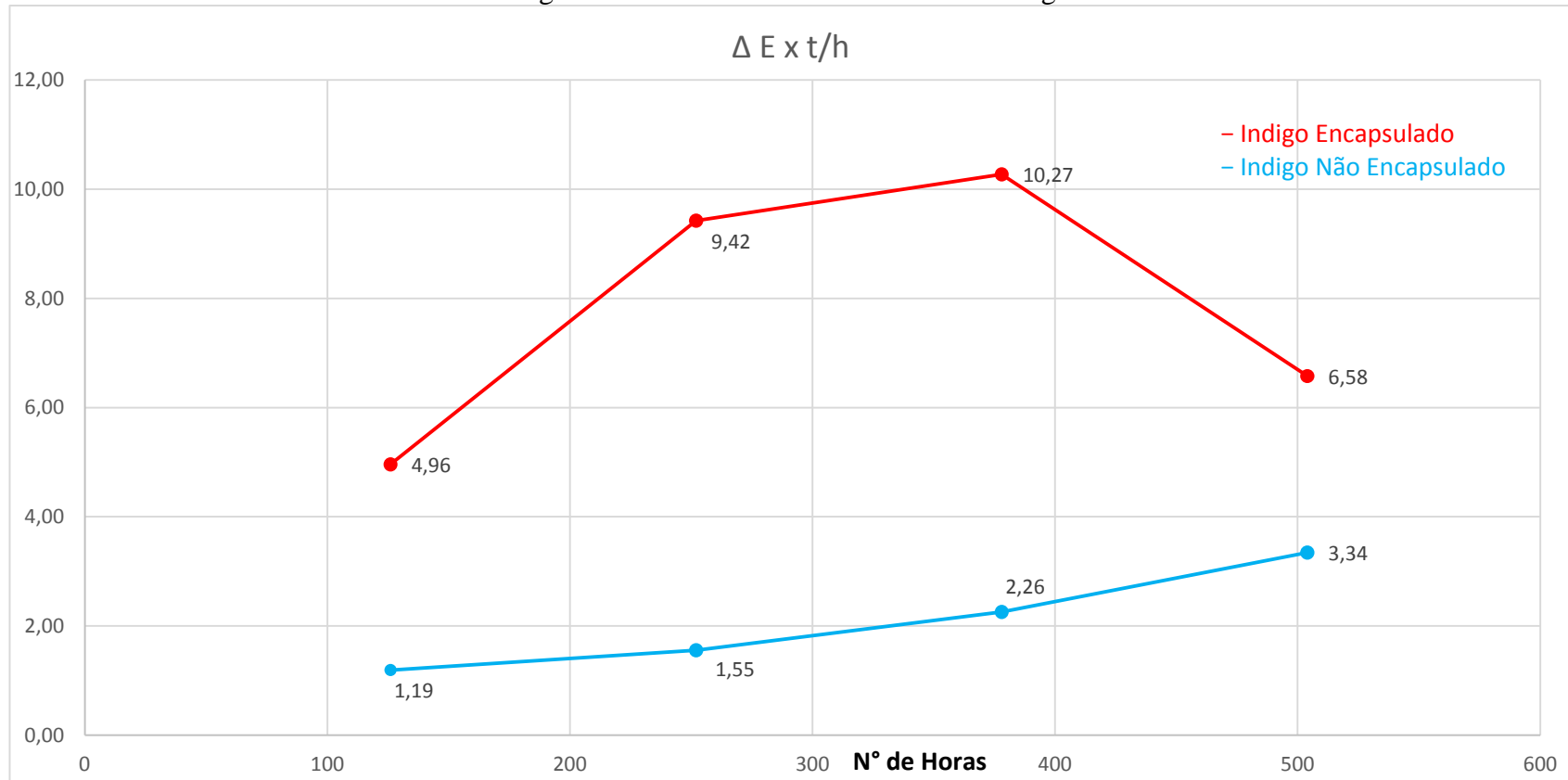
Verifica-se na Tabela 19 a seguir, que entre as amostras encapsuladas e não encapsuladas encontra-se uma diferença de cor ( $\Delta E^*$ ) nas amostras facilmente distinguível (Tabela 3). Há uma saturação ligeiramente maior das amostras não encapsuladas ( $C^*= 2,88$ ) do que as encapsuladas ( $C^*= 2,70$ ). Comparando-se as amostras encapsuladas e não encapsuladas em um gráfico  $\Delta E^*$  x tempo (horas) (Figura 36), verifica-se que a diferença de cor é maior já nas primeiras horas de intemperismo (126 e 252 horas) e reduzindo-se ao final (504 horas), como pode ser observado na declividade das retas. As amostras encapsuladas tiveram desempenho pior se comparadas com as não encapsuladas.

Tabela 19 – Resultados de Análise do Relatório de Ensaio nº 2109/15 – Índigo Encapsulado e Não Encapsulado

Índigo	Horas	Código	Encapsulado	L*	a*	b*	C*	h*	Horas	Código	Encapsulado	L*	a*	b*	C*	h*	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E$	$\Delta C^*$	$\Delta H^*$
	0	5B1	Sim		16,81	- 0,76	- 2,46	2,57	84,55	126	5B1	Sim	18,93	- 1,62	- 6,86	7,05	86,81	2,12	- 0,86	- 4,40	4,96	4,47
0	5B2	Sim		17,41	- 1,40	- 2,99	3,30	77,63	252	5B2	Sim	21,49	- 3,79	- 11,14	11,77	83,40	4,08	- 2,39	- 8,15	9,42	8,47	39,25
0	5B3	Sim		21,63	- 0,39	- 2,44	2,47	88,54	378	5B3	Sim	25,79	- 4,02	- 11,63	12,31	83,19	4,16	- 3,63	- 9,19	10,72	9,83	55,00
0	5C	Sim		20,65	- 0,39	- 2,44	2,47	88,54	504	5C	Sim	23,48	- 1,87	- 8,19	8,40	87,02	2,83	- 1,48	- 5,75	6,58	5,93	17,22
			Média	19,13	- 0,74	- 2,58	2,70	84,81														
			Desv.Padrão	2,06	0,41	0,24	0,35	4,45														
Índigo	Horas	Código	Encapsulado	L*	a*	b*	C*	h*	Horas	Código	Encapsulado	L*	a*	b*	C*	h*	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E$	$\Delta C^*$	$\Delta H^*$
	0	6B1	Não	11,32	2,51	- 1,28	2,82	14,58	126	6B1	Não	12,15	2,45	- 1,34	2,79	16,65	0,83	- 0,06	- 0,06	0,83	- 0,03	4,65
0	6B2	Não		10,95	2,43	- 1,24	2,73	14,60	252	6B2	Não	12,49	2,25	- 1,13	2,52	14,16	1,54	- 0,18	0,11	1,55	- 0,21	0,96
0	6B3	Não		13,61	2,33	- 1,05	2,56	11,48	378	6B3	Não	11,42	2,87	- 0,99	3,04	6,79	- 2,19	0,54	0,06	2,26	0,48	14,55
0	6C	Não		8,89	3,17	- 1,25	3,41	8,84	504	6C	Não	12,12	2,61	- 0,59	2,68	2,93	3,23	- 0,56	0,66	3,34	- 0,73	26,49
			Média	11,19	2,61	- 1,21	2,88	12,37														
			Desv.Padrão	1,67	0,33	0,09	0,32	2,40														

Fonte: Próprio autor

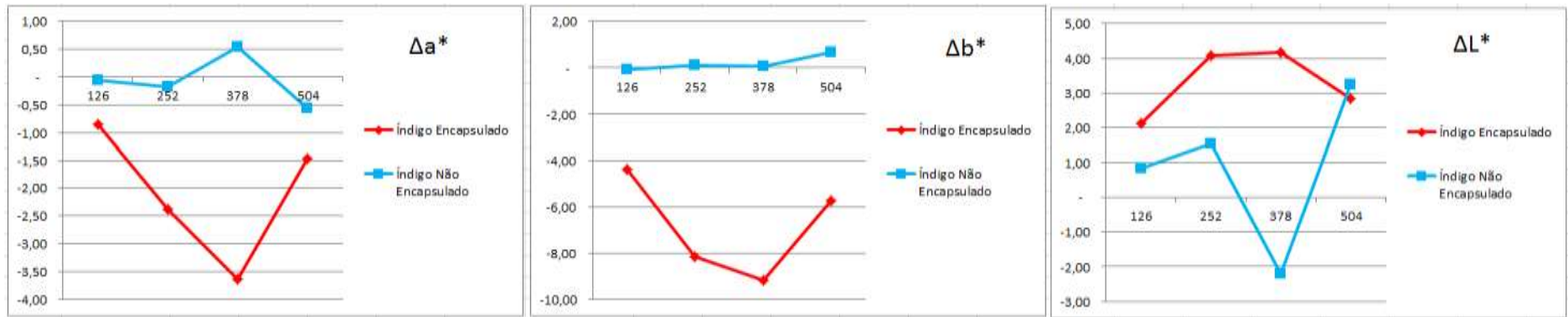
Figura 36 – Gráfico  $\Delta E$  x t/h – Corante: Índigo



Fonte: Próprio autor

A Figura 37 (Gráficos  $\Delta a^*$  x t/h,  $\Delta b^*$  x t/h e  $\Delta L^*$  x t/h) demonstra para o corante índigo uma diferença de luminosidade ( $\Delta L^*$ ) insignificante em 504 horas. Já na coordenada  $a^*$  (conteúdo de vermelho a verde), verifica-se que migram para o conteúdo verde (-). Na coordenada  $b^*$  (conteúdo de amarelo a azul), há uma migração da amostra não encapsulada para o conteúdo azul (-).

Figura 37: Gráficos  $\Delta a^*$  x t/h,  $\Delta b^*$  x t/h e  $\Delta L^*$  x t/h – Índigo



Fonte: Próprio autor

#### 6.4 URUCUM

Verifica-se (Tabela 20) que entre as amostras encapsuladas e não encapsuladas de Urucum encontra-se uma diferença muito grande de cor nas amostras (Tabela 3). Há uma saturação média maior das amostras não encapsuladas ( $C^*=53,28$ ) do que as encapsuladas ( $C^*=43,70$ ). Comparando-se as amostras encapsuladas e não encapsuladas no gráfico  $\Delta E^*$  x tempo (horas) (Figura 38) verifica-se que a diferença de cor ( $\Delta E^*$ ) é maior nas amostras encapsuladas. Percebe-se, claramente, que as amostras encapsuladas sofreram uma perda de cor ( $\Delta E^*$ ) com o intemperismo.

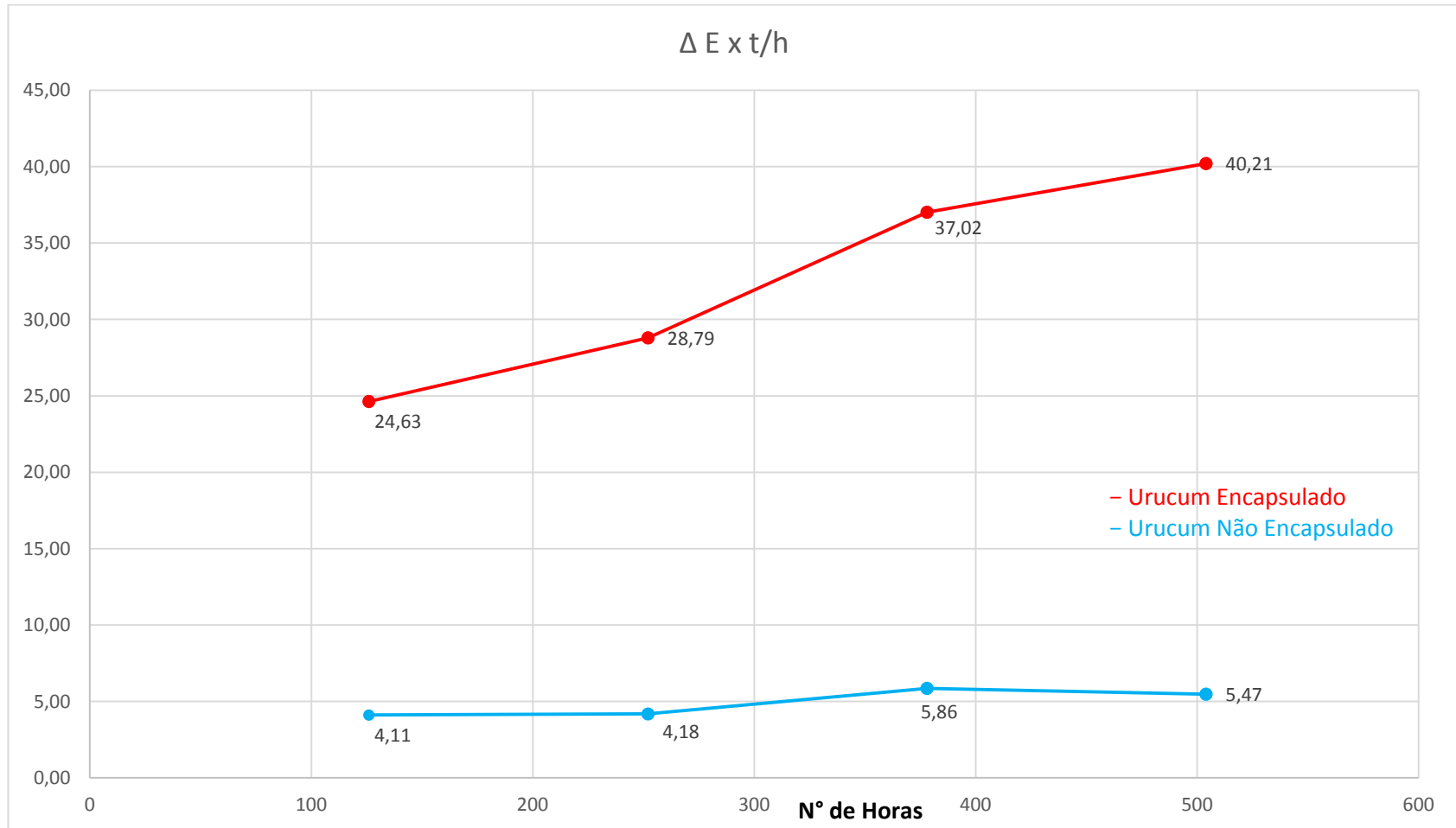
Tabela 20 – Resultados de Análise do Relatório de Ensaio nº 2109/15 – Urucum Encapsulado e Não Encapsulado

Urucum	Horas	Código	Encapsulado	L*	a*	b*	C*	h*	Horas	Código	Encapsulado	L*	a*	b*	C*	h*	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E$	$\Delta C^*$	$\Delta H^*$
	0	881	Sim		45,50	23,58	38,77	45,38	69,70	126	881	Sim	59,99	3,85	36,06	36,26	89,35	14,49	- 19,73	- 2,71	24,63	- 9,11
0	882	Sim		41,62	23,33	32,46	39,97	62,68	252	882	Sim	60,24	1,78	28,25	28,31	89,77	18,62	- 21,55	- 4,21	28,79	- 11,67	1.065,73
0	883	Sim		41,61	23,62	33,10	40,66	63,01	378	883	Sim	68,89	0,39	23,79	23,79	89,98	27,28	- 23,23	- 9,31	37,02	- 16,87	1.059,13
0	8C	Sim		45,15	24,90	41,95	48,78	70,59	504	8C	Sim	70,21	- 0,07	22,84	22,84	90,00	25,06	- 24,97	- 19,11	40,21	- 25,94	1.017,94
		Média		43,47	23,86	36,57	43,70	66,50														
		Desv.Padrão		1,86	0,61	3,96	3,60	3,66														
Urucum	Horas	Código	Encapsulado	L*	a*	b*	C*	h*	Horas	Código	Encapsulado	L*	a*	b*	C*	h*	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E$	$\Delta C^*$	$\Delta H^*$
	0	9B1	Não		42,22	26,38	46,66	53,60	72,27	126	9B1	Não	42,55	27,82	50,49	57,65	73,11	0,33	1,44	3,83	4,11	4,05
0	9B2	Não		43,86	26,56	45,00	52,25	70,79	252	9B2	Não	44,35	28,48	48,68	56,40	71,11	0,49	1,92	3,68	4,18	4,15	11,97
0	9B3	Não		44,90	26,59	42,80	50,39	68,90	378	9B3	Não	43,71	28,90	48,05	56,07	70,11	- 1,19	2,31	5,25	5,86	5,68	43,90
0	9C	Não		44,00	28,10	49,44	56,87	72,10	504	9C	Não	43,89	30,69	54,26	62,34	72,26	- 0,11	2,59	4,82	5,47	5,47	7,11
		Média		43,75	26,91	45,98	53,28	71,02														
		Desv.Padrão		0,97	0,69	2,42	2,37	1,35														

Fonte: Próprio autor



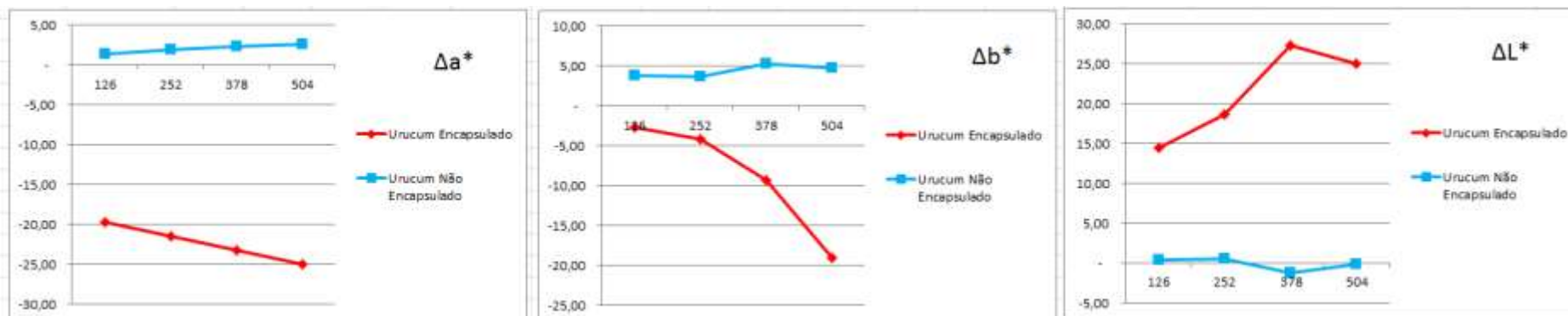
Figura 38 – Gráfico  $\Delta E \times t/h$  – Corante: Urucum



Fonte: Próprio autor

A Figura 39 (Gráficos  $\Delta a^*$  x t/h,  $\Delta b^*$  x t/h e  $\Delta L^*$  x t/h) demonstra para o corante urucum uma diferença de luminosidade ( $\Delta L^*$ ) significativa em 504 horas, sendo pior para a amostra encapsulada. Já na coordenada  $a^*$  (conteúdo de vermelho a verde), verifica-se que as amostras encapsuladas migram para o conteúdo verde (-). Na coordenada  $b^*$  (conteúdo de amarelo a azul), há uma migração da amostra encapsulada para o conteúdo azul (-).

Figura 39: Gráficos  $\Delta a^*$  x t/h,  $\Delta b^*$  x t/h e  $\Delta L^*$  x t/h – Urucum



Fonte: Próprio autor

## 6.5 TARTRAZINA

Verifica-se na Tabela 21 a seguir, que entre as amostras não encapsuladas da Tartrazina sofreram com o intemperismo. O croma ou saturação foi de 31,75 (média de  $C^*$  para 0 horas) para 22,08 (após 504 horas), ou seja, perdeu 43,7% da saturação com o intemperismo. Houve uma diferença de cor muito grande (Tabela 3) ou seja  $\Delta E^*$  foi de 21,43 (126 horas) para 32,17 (504 horas).

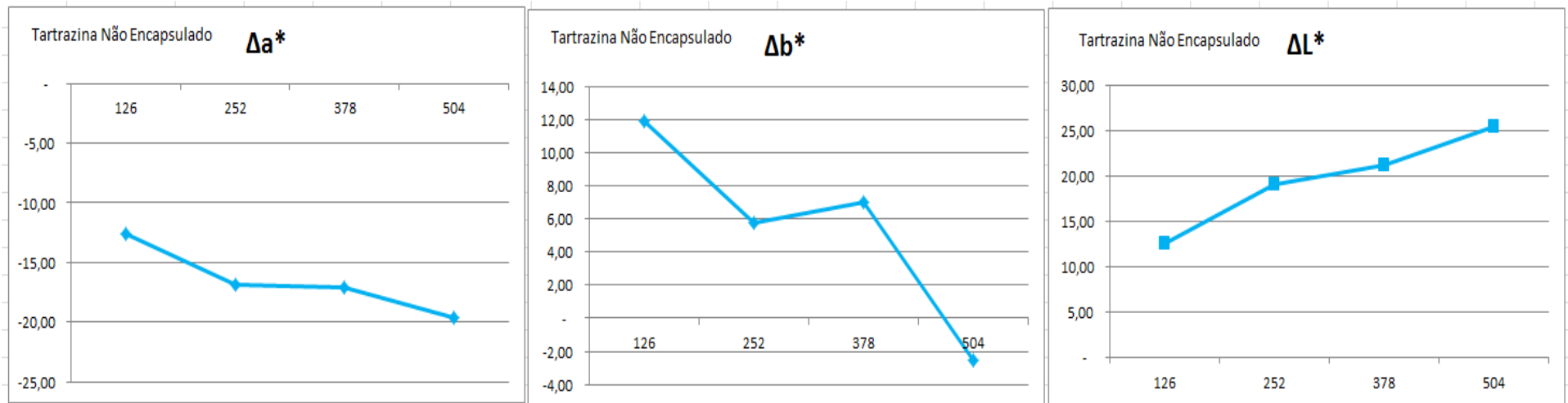
Tabela 21 – Resultados de Análise do Relatório de Ensaio nº 2109/15 – Tartrazina Não Encapsulado

Tartrazina	Horas	Código	Encapsulado	L*	a*	b*	C*	h*	Horas	Código	Encapsulado	L*	a*	b*	C*	h*	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E$	$\Delta C^*$	$\Delta H^*$
	0	7B1	Não		34,49	22,59	20,65	30,61	39,88	126	7B1	Não	47,09	9,99	32,55	34,05	84,62	12,60	- 12,60	11,90	21,43	3,44
0	7B2	Não		35,49	23,09	22,38	32,16	43,21	252	7B2	Não	54,53	6,20	28,11	28,79	87,21	19,04	- 16,89	5,73	26,09	- 3,37	1.003,49
0	7B3	Não		34,71	22,99	20,03	30,49	37,20	378	7B3	Não	55,94	5,91	27,02	27,66	87,26	21,23	- 17,08	6,99	28,13	- 2,83	1.044,86
0	7C	Não		36,85	23,36	24,33	33,73	47,33	504	7C	Não	62,23	3,76	21,76	22,08	88,29	25,38	- 19,60	- 2,57	32,17	- 11,65	915,17
		Média		35,39	23,01	21,85	31,75	41,91														
		Desv.Padrão		0,92	0,28	1,67	1,32	3,79														

Fonte: Próprio autor

A Figura 40 (Gráficos  $\Delta a^*$  x t/h,  $\Delta b^*$  x t/h e  $\Delta L^*$  x t/h) demonstra que houve para a Tartrazina uma diferença de luminosidade ( $\Delta L^*$ ) significativa. Já na coordenada  $a^*$  (conteúdo de vermelho a verde), verifica-se que as amostras migram para o conteúdo verde (-). Na coordenada  $b^*$  (conteúdo de amarelo a azul), as amostras migram acentuadamente para o conteúdo azul (-).

Figura 40: Gráficos  $\Delta a^*$  x t/h,  $\Delta b^*$  x t/h e  $\Delta L^*$  x t/h – Tartrazina



Fonte: Próprio autor

A Tabela 22 a seguir apresenta um resumo dos resultados quanti e qualitativos do comportamento ao intemperismo dos corantes naturais.

Tabela 22: Resumo dos resultados quanti e qualitativos.

Corantes Naturais	Encapsulamento	$\Delta E$				Percepção Humana	Avaliação Qualitativa
		126 h	252 h	378 h	504 h	DIN 6174/79, 504 h	
Carmim	Sim	5,39	7,56	11,02	10,92	Muito grande	Melhor resultado para o corante não encapsulado
	Não	5,60	8,15	6,69	9,14	Muito grande	
Cúrcuma	Sim	36,38	38,95	42,06	37,81	Muito grande	Melhor resultado para o corante encapsulado
	Não	23,20	35,96	45,89	51,53	Muito grande	
Índigo	Sim	4,96	9,42	10,72	6,58	Muito grande	Melhor resultado para o corante não encapsulado
	Não	0,83	1,55	2,26	3,34	Facilmente Distinguível	
Urucum	Sim	24,63	28,79	37,02	40,21	Muito grande	Melhor resultado para o corante não encapsulado
	Não	4,11	4,18	5,86	5,47	Facilmente Distinguível	
Tartrazina	Não	21,43	26,09	28,13	32,17	Muito grande	Não houve encapsulamento

Fonte: Próprio autor

## 7 CONCLUSÕES

O trabalho de Fabjan et al. (2012) tinha utilizado o encapsulamento de um corante azul orgânico ( $\beta$  copper phthalocyanine ou ftalocianina de cobre  $\beta$ ) com sílica utilizando alcóxidos como precursor. Foi demonstrado que as conchas de sílica (*silica shells*) obtidas podem servir como uma proteção eficaz contra os produtos altamente reativos de fotocatalise. A fotocatalise refere-se ao aumento da velocidade de uma fotorreação pela ação de um catalisador (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). Durante os últimos anos, os materiais ativos fotocataliticamente ganharam interesse para várias aplicações, entre estas as tintas para o revestimento de superfícies a fim de fornecer o efeito auto-limpeza.

Essa conclusão demonstrava que a proteção de corantes orgânicos pelo processo sol-gel principalmente dos corantes naturais poderia protegê-los do intemperismo e os mesmos serviriam para serem injetados como *masterbatches* em polímeros. Entretanto o grau de proteção dependia não somente da espessura das conchas de sílica como também de sua porosidade. A camada compacta (sem poros) das conchas de sílica tem o objetivo de prevenir a penetração dos fotocatalisadores, naquele caso.

Verifica-se que pela análise dos dados do intemperismo utilizando a norma ASTM D4459-12, não houve proteção da perda de coloração dos corantes naturais pelo encapsulamento de sílica. O Carmim apresentou uma proteção inicial, mas que se reverteu após 252 horas. Assim, o encapsulamento de corantes naturais em matriz de alcóxidos não o protege do intemperismo como era esperado. A perda de luminosidade ( $\Delta L^*$ ) foi maior nas amostras encapsuladas como demonstrado nas figuras 34, 35, 36 e 39.

Entretanto, o melhor resultado revela-se com a Cúrcuma que não apresenta uma proteção inicial e a partir de 310 horas as amostras encapsuladas tem um comportamento melhor que as amostras não encapsuladas. Visualmente, entretanto, elas possuem uma percepção “muito grande” de diferença de cor ( $\Delta E > 6$ , Tabela 3). Novos ensaios devem ser executados para verificar se esse comportamento se mantém.

Há oportunidades do uso de corantes naturais para o uso em plásticos, principalmente para os “verdes” em função da natureza sustentável dos mesmos. Entretanto esse estudo prospectivo demonstrou a necessidade da continuação das pesquisas nas rotas de encapsulamento para resolver a perda de tonalidade dos corantes naturais.

## 8 CONSIDERAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Recorreu-se ao trabalho de Fabjan et alli (2012) para indicar algumas correções na síntese dos corantes naturais que deveriam ser cuidados em trabalhos futuros:

- Preparação de dispersões estáveis de corantes: deve-se utilizar o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) na concentração ideal com o objetivo de se preparar soluções com corantes dispersos, isto é, obter uma camada inorgânica bem definida ao redor de cada partícula de corante e por isso é essencial que as partículas estejam bem dispersas. Há uma tendência das nano partículas na formação de aglomerados na ordem de 100 nm ou mais.
- Duplo encapsulamento: Após a fase de encapsulamento, ou seja, de envelhecimento em estufa a 50°C por 48 horas, o material deverá ser lavado e filtrado, devem ser dispersos em uma solução contendo 10% de CTAB e deve ser repetido a fase de síntese na temperatura ambiente utilizando TEOS (tetraetil ortosilicato), ácido clorídrico (HCl) e ácido de Lewis (triclureto de alumínio) nas mesmas proporções de síntese.

Assim um cuidado maior na síntese dos corantes naturais, que permite seu encapsulamento, pode indicar uma maior proteção à perda da cor por intemperismo. Entretanto, deve-se alertar que o método de irradiação rápida, utilizado por Fabjan et alli (2012), foi criado dentro do grupo de pesquisa, logo desconhecido dos padrões utilizados pelos clientes no mercado. Recomenda-se no futuro novamente utilizar-se da norma ASTM D4459-12 para se levantar as curvas de  $\Delta E$  versus horas e comparar com amostras não encapsuladas.

## REFERÊNCIAS

AIROLDI, C., & FARIAS, R. F. **Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel.** Quím. Nova, 2004. v.27. n.1, 84-88.

ALMEIDA, L. P. **Caracterização de pigmentos da Curcuma Longa L., avaliação da atividade antimicrobiana, morfogênese in vitro na produção de curcuminóides e óleos essenciais,** Belo Horizonte, MG, 2006. Tese de Doutorado, Faculdade de Farmácia, UFMG, Brasil.

ANVISA. **Portal ANVISA,** 2015. Disponível em: <<http://s.anvisa.gov.br/wps/s/r/iqM>>. Acesso em: 15 jan. 2015.

ATLAS. **Weathering Testing Guidebook,** 2006. Disponível em: <<http://www.strenometer.dk/files/downloads/guidebook.pdf>>.

BAUER, D. **Interpreting weathering acceleration factors for automotive coatings using exposure models.** Polymer Degradation and Stability 69, March, 2000. p. 307-316.

BECHTOLD, T., & MUSSAK, R. **Handbook of Natural Colorants.** Wiley, 2009. 434 p ISBN 978-0-470-51199-2.

BENTES, Adria de S.; SOUZA, Hugo A.L. de; AMAYA-FARFAN, Jaime; LOPES, Alessandra S.; FARIA, Lênio J.G. de. Influence of the composition of unripe genipap (*Genipa americana* L.) fruit on the formation of blue pigment. *Journal of Food Science and Technology* v.52 (6), p.3919-3924, 2015. Disponível em <[http://download.springer.com/static/pdf/277/art%253A10.1007%252Fs13197-014-1651-9.pdf?originUrl=http%3A%2F%2Flink.springer.com%2Farticle%2F10.1007%2Fs13197-014-1651-9&token2=exp=1474305965~acl=%2Fstatic%2Fpdf%2F277%2Fart%25253A10.1007%252Fs13197-014-1651-9.pdf%3ForiginUrl%3Dhttp%253A%252F%252Flink.springer.com%252Farticle%252F10.1007%252Fs13197-014-1651-9\\*~hmac=0b8772124efafdb559e9612233db7d907c39962130d86dc63ccdff2566792260](http://download.springer.com/static/pdf/277/art%253A10.1007%252Fs13197-014-1651-9.pdf?originUrl=http%3A%2F%2Flink.springer.com%2Farticle%2F10.1007%2Fs13197-014-1651-9&token2=exp=1474305965~acl=%2Fstatic%2Fpdf%2F277%2Fart%25253A10.1007%252Fs13197-014-1651-9.pdf%3ForiginUrl%3Dhttp%253A%252F%252Flink.springer.com%252Farticle%252F10.1007%252Fs13197-014-1651-9*~hmac=0b8772124efafdb559e9612233db7d907c39962130d86dc63ccdff2566792260)> Acesso em 19 de setembro de 2016.

BOA VISTA, Hamilton Aparecido; SHIBAO, Fábio Ytoshi; SANTOS, Mário Roberto dos. Produto sustentável: equipamento de proteção individual fabricado com plástico verde. *Revista de Gestão ambiental e Sustentabilidade – GeAS.* V.4.n.1 janeiro/abril, 2015. Disponível em <https://www.academia.edu/12829362/Produto>



[sustent%C3%A1vel Equipamento de prote%C3%A7%C3%A3o individual fabricado com pl%C3%A1stico verde?auto=download](#) Acesso em 10 de janeiro de 2016.

**BOLINUS BRANDARIS, LINNAEUS, 1758.** (s.d.). Disponível em: <[http://www.shellauction.net/auction\\_shell.php?id=592079](http://www.shellauction.net/auction_shell.php?id=592079)>. Acesso em: 25 fev. 2015.

BORDIGNON, S., FUCK, W., GUTERRES, M., VELHO, S. R., SCHORR, A. V., COOPER, M., & BRESOLIN, L. **Novel Natural dyes for eco-friendly leather articles.** 2011. XXXI IULTCS Congress. Valência, Espanha: IULCTS.

BORSCHIVER, S., ALMEIDA, L. F., & ROITMAN, T. **Monitoramento Tecnológico e Mercadológico de Biopolímeros.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2008. v.18, n. 3, p. 256-261.

BRASIL, **Caracterização da cadeia petroquímica e da transformação de plásticos.** Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial (ABDI). Copacabana Consultoria e Treinamento. São Paulo. 283 p. Nov.2009. Disponível em < <http://www.abdi.com.br/Estudo/Caracteriza%C3%A7%C3%A3o%20da%20Cadeia%20Petroqu%C3%ADmica%20e%20de%20Transforma%C3%A7%C3%A3o%20de%20Pl%C3%A1sticos.pdf>> Acesso em 19 de setembro de 2016.

BRASIL, M. **Registro de Emissão e Transferência de Poluentes – RETP,** Manual Setorial: Atividades dos Gestores do Sistema de Informação. 2010. v. 5. 48 p.

BRITO, G., AGRAWAL, P., ARAÚJO, E. & MÉLO, T. **Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, 2011. v. 6.2. p. 127-139. ISSN 1809-8797.

CARDARELLI, C. R., BENASSI, M. d., & MERCADANTE, A. Z. **Characterization of different annatto extracts based on antioxidant and color properties.** Food Science and Technology, (Nov., 2008). v. 41, Issue 9, Elsevier, p. 1689-1693.

CARDON, D. **Natural dyes, our global heritage of colours.** Disponível em: <<http://digitalcommons.unl.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1011&context=tsaconf>>. Acesso em 15 jan. 2015.

CHASSAGNEZ, A. M., CORREA, N. C., & MEIRELES, M. A. **Estração de Oleoresina de cúrcuma (Curcuma Lonaga L.) com CO2 supercrítico.** Ciênc.Tecnol.Aliment. Campinas, SP, Brasil, 1997. v.17, n.4, p. 399-404.

COMUNIDADES EUROPEIAS. **Directiva 2002/61/CE** do Parlamento Europeu e do Conselho de 19 de Julho de 2002 que altera pela décima nona vez a Directiva 76/769/CEE do Conselho. Jornal Oficial das Comunidades Europeias. 19 de Julho de 2002.

COSTA, C. L. & CHAVES, M. H. **Estração de pigmentos das sementes de Bixa Orellana L.:** uma alternativa para disciplinas experimentais de química orgânica. Quím. Nova, 2005. v.28, n.1, p. 149-152.

DIMITROV, M. R. **Construção de biblioteca metagenômica e prospecção de genes para a síntese de polihidroxicanoatos.** 2009. Dissertação Mestrado, Instituto de Ciências Biomédicas, USP. São Paulo. 2009.

DONATTI, D. A. **Estudo do Processo Sol-Gel para a Obtenção de Xerogéis e Aerogéis Monolíticos.** 2003. Tese de Livre Docência. Rio Claro, SP: Universidade Estadual Paulista.

ESTADÃO. **Plástico "verde" ganha mercado e atrai mais investimentos no Brasil.** Disponível em <<http://economia.estadao.com.br/noticias/geral,plastico-verde-ganha-mercado-e-atrai-mais-investimentos-no-brasil-imp-,765897>>. Acesso em: 17 dez 2010.

FABJAN, E. S., SKAPIN, A. S., SKRLEP, L., ZIVEC, P., CEH, M., & GABERSCEK, M. **Protection of organic pigments against photocatalysis by encapsulation.** J Sol-Gel Sci Technol. 2012. p. 65-74.

GROSSMAN, G. W. **Correlation of Laboratory to Natural Weathering.** 20<sup>o</sup> Simpósio da Sociedade de Tecnologia de Tintas de Cleveland. Cleveland, Ohio, USA. 1977, Disponível em < <http://www.q-lab.com/documents/public/7a3f649a-fd88-417e-b42a-ae7eb14e4ea1.pdf>> Acesso em 23 de setembro de 2016.

GUARATINI, C. C. **Corantes Têxteis.** Química Nova, (2000). 71-78.

HUNTERLAB. **CIE L\*a\*b\* color scale: applications note.** v.8, n.7, 1996. Disponível em: <[http://www.hunterlab.com/color\\_theory.php](http://www.hunterlab.com/color_theory.php)>.

IDUMAH, C.I.; NWACHUKWU, A.N. Effects of time of heatsetting on the tensile properties of ingeo<sup>TM</sup> poly (lactic acid) (PLA) fabric. International Journal of Energy and Environment. V.4. Issue 5, p.797-806,2013. Disponível em < [http://content-ebsohost-com.ez106.periodicos.capes.gov.br/ContentServer.asp?T=P&P=AN&K=102419312&S=R&D=aph&EbscoContent=dGJyMMv17ESep7c40dவுOLCmr06ep7JSS](http://content-ebsohost-com.ez106.periodicos.capes.gov.br/ContentServer.asp?T=P&P=AN&K=102419312&S=R&D=aph&EbscoContent=dGJyMMv17ESep7c40dвуOLCmr06ep7JSS)>

[Ke4SLGWxWXS&ContentCustomer=dGJyMPGqski2rK9LuePfgex44Dt6fIA](http://www.scribd.com/document/24444444/Ke4SLGWxWXS&ContentCustomer=dGJyMPGqski2rK9LuePfgex44Dt6fIA)>  
Acesso em 19 de setembro de 2016.

LOBATO, K. B. **Produção e avaliação da estabilidade de nanocápsulas de bixina em sistemas modelo de fotossensitização e aquecimento**. 2013. UFRGS. ICTA. Porto Alegre, RS.

MATHEUS, Evaldo. **Efeitos do envelhecimento acelerado e do dano mecânico induzido no desempenho e durabilidade de alguns geossintéticos**. Tese de doutorado em Geotecnia. Faculdade de Tecnologia. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental. Universidade de Brasília. Brasília. 2002. Disponível em <<http://geotecnia.unb.br/downloads/teses/010A-2002.pdf>>. Acesso em 10 de setembro de 2016.

MARKARIAN, Jennifer. Advances in PVC heat and light stabilization. **Plastics Additives & Compoundings**. Sep./Oct. 2004. ISSN 1464-391. P.46-49 Disponível em < [http://ac-els-cdn-com.ez106.periodicos.capes.gov.br/S1464391X04002648/1-s2.0-S1464391X04002648-main.pdf?\\_tid=b6e514ba-81b2-11e6-9311-0000aacb361&acdnat=1474651705\\_383d4f61d459d422ca875fe8ebe2b6e4](http://ac-els-cdn-com.ez106.periodicos.capes.gov.br/S1464391X04002648/1-s2.0-S1464391X04002648-main.pdf?_tid=b6e514ba-81b2-11e6-9311-0000aacb361&acdnat=1474651705_383d4f61d459d422ca875fe8ebe2b6e4)>  
Acesso em 23 de setembro de 2016.

MARTINZ, D.; QUADROS, J. Compounding PVC with renewable materials. **Plastics, Rubber and Composites**, v.37 (9-10) p.459-464. 2008. Disponível em <http://content-ebcscost-com.ez106.periodicos.capes.gov.br/ContentServer.asp?T=P&P=AN&K=35861241&S=R&D=aph&EbscoContent=dGJyMMvI7ESep7c40dVUOLCmr06ep7BSsqg4SbSWxWXS&ContentCustomer=dGJyMPGqski2rK9LuePfgex44Dt6fIA>>. Acesso em 10 de setembro de 2016.

MICHEL, R., LAZAR, J. & MCGOVERN, P. **The chemical composition of indigoid dyes derived from hypobranchial glandular secretions of Murex molluscs**. 1992. JSDC. v.108, p. 145-150.

NAKANO, L. C. **Considerações sobre o plantio e extração do urucum (Bixa orellana L.) e sua utilização como corante**. Arq. Ciênc. Saúde Unipar, 2(1), jan-abr. de 1998. p. 33-39.

NEIRO, E. S.; NANNI, M. R.; ROMAGNOLI, F.; CAMPOS, R. M.; CEZAR, E.; CHICATI, M. L.; OLIVEIRA, R. B. **Análise de cor para discriminação de seis variedades de cana-de-açúcar em quatro épocas de colheita no ano**. Anais XVI Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto – SBSR, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 13 a 18 de abril de 2013, INPE.

NOGUEIRA, R., & JARDIM, W. **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental**. Química Nova, 1998. v.21, p. 69-72.

OLIVEIRA, J. **Purificação de compostos de urucum por processo absorvivo**. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Química), 192 f. Florianópolis, SC. 2005

PADFIELD, T. & LANDI, S. **The Light-Fastness of the Natural Dyes. Studies in Conservation**. 1966. v.11, n. 4. nov. 1966, p. 181-196.

PINHEIRO, A. D. **Avaliação da toxicidade e genotoxicidade dos corantes azo reativos Remazol preto B e Remazol Alaranjado 3R e da eficácia da radiação com feixe de elétrons na redução da cor e efeitos tóxicos**. 2011. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Aplicações). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo. São Paulo/SP.

PRADO, M. A. & GODOY, H. T. **Corantes artificiais em alimentos**. Alim.Nutr. 2003.v. 14, n. 12, p. 237-250.

PUGH, Samantha L.; GUTHRIE, James T. Some characteristics of pigments that affect the kinetics of fading of prints made from water-based liquid ink formulations. **Dyes and Pigments** v. 55, p. 109-121, 2002. Disponível em <[http://ac-els-cdn-com.ez106.periodicos.capes.gov.br/S0143720802000669/1-s2.0-S0143720802000669-main.pdf?\\_tid=fc2a0586-7e73-11e6-a8bc-00000aab0f6b&acdnat=1474294909d6a0327fe20bcdfb1da968888c0fe7d1](http://ac-els-cdn-com.ez106.periodicos.capes.gov.br/S0143720802000669/1-s2.0-S0143720802000669-main.pdf?_tid=fc2a0586-7e73-11e6-a8bc-00000aab0f6b&acdnat=1474294909d6a0327fe20bcdfb1da968888c0fe7d1)> Acesso em: 16 setembro 2016.

RENHE, I. R., STRINGHETA, P. C., SILVA, F. F. & OLIVEIRA, T. V. **Obtenção de corante natural azul extraído de frutos de jenipapo**. Pesq. agropec. bras., Brasília, 2009. v. 44, n.6, p. 649-652.

REVILLA, J. D. **Corantes Naturais**. Manaus, AM: SEBRAE, 2004. 184p.

REVISTA ECOLÓGICO. **Brasil terá norma que limita uso de substâncias danosas em produtos têxteis**. Disponível em: <<http://www.revistaecologico.com.br/noticia.php?id=2980>>. Acesso em: 09 fev. 2015.

RIO 2016, C. O. **Guia sobre substâncias e materiais nocivos**. Abril de 2013. Rio de Janeiro, RJ.

ROBINSON, J., LINDER, A., GEMMEL, A., POULSEN, K. V., BURKHARD, H., HÖGSTRÖM, P.-A. & KOBILSEK, M. **Comparison of standard UV test methods for the ageing of cables**. International Wire & Cable Symposium. 2011. Charlotte, USA.

RODRIGUES, P. D. **Estudo do uso de corantes artificiais em alimentos e estimativa de ingestão de tartrazina pela população brasileira.** 2015. UFRGS. ICTA. Porto Alegre, RS.

ROUHANI, P; SALAHINEJAD, E.; KAUL, E; VASHAEE, D.; TAYEBI, L. Nanostructured zirconium titanate fibers prepared by particulate sol-gel and cellulose templating techniques. *Journal of Alloys and Compounds*. V.568 P.102-105. 2013. Disponível em < [http://ac-els-cdn-com.ez106.periodicos.capes.gov.br/S0925838813006737/1-s2.0-S0925838813006737-main.pdf?\\_tid=00bf72aa-7f6b-11e6-9c00-00000aab0f6c&acdnt=1474401003\\_0532af64bc61bacfd3fb22510fe9d6](http://ac-els-cdn-com.ez106.periodicos.capes.gov.br/S0925838813006737/1-s2.0-S0925838813006737-main.pdf?_tid=00bf72aa-7f6b-11e6-9c00-00000aab0f6c&acdnt=1474401003_0532af64bc61bacfd3fb22510fe9d6)> Acesso em 19 de setembro de 2016.

SILVA, Gutemberg Bruno da. **Colorimetria – Propagação de Erros e Cálculo da Incerteza de Medição nos Resultados Espectrofotométricos.** Dissertação de Mestrado do programa de Pós-Graduação em Metrologia. 93 f. PUC-Rio. Rio de Janeiro. 2004. Disponível em < [http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/Busca\\_etds.php?strSecao=resultado&nrSeq=5012@2](http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/Busca_etds.php?strSecao=resultado&nrSeq=5012@2)> Acesso em 26 de setembro de 2016.

SILVA, G. J., CONSTANT, P. B., FIGUEIREDO, R. W. & MOURA, S. M. **Formulação e estabilidade de corantes de antocianinas extraídas das cascas de jabuticaba (*Myrciaria ssp*).** 2010. *Alim. Nutr.*, Araraquara, v.21, n.3, jul/set 2010 ISSN 0103-4235, 429-436.

SINDITÊXTIL-SP. **Brasil terá primeira norma que limita uso de químicos danosos ao ser humano.** Disponível em: <<http://textileindustry.ning.com/forum/topics/brasil-ter-primeira-norma-que-limita-uso-de-quimicos-danosos-ao-1/>>. Acesso em: 10 mar. 2015.

SILVA, Rodrigo de Almeida; PETTER, Carlos Otavio; SCHNEIDER, Ivo André. Avaliação da perda da coloração artificial de ágatas. *REM: Revista da Escola de Minas, Ouro Preto*, v.60 (3), p.477-482, jul-set. 2007. Disponível em < [http://link-periodicos-capes-gov-br.ez106.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl41?ctx\\_ver=Z39.88-2004&ctx\\_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx\\_tim=2016-09-20T13%3A15%3A59IST&url\\_ver=Z39.88-2004&url\\_ctx\\_fmt=info:ofi/fmt:kev:mtx:ctx&rft\\_id=info:sid/primo.exlibrisgroup.com:primo3-Article-doj\\_xml&rft\\_val\\_fmt=info:ofi/fmt:kev:mtx:journal&rft.genre=article&rft.atitle=Avalia%C3%A7%C3%A3o%20da%20perda%20da%20colora%C3%A7%C3%A3o%20artificial%20de%20%C3%A1gatas%20Color%20loss%20evaluation%20of%20artificially%20stained%20agates&rft.jtitle=Rem%20:%20Revista%20Escola%20de%20Minas&rft.btitle=&rft.aulast=&rft.auinit=&rft.auinit1=&rft.auinitm=&rft.ausuffix=&rft.au=Rodrigo%20de%20Almeida%20Silva&rft.aucorp=&rft.date=20070901&rft.volume=60&rft.issue=3&rft.part=&rft.quarter=&rft.ssn=&rft.spage=477&rft.epage=482&rft.pages=477-482&rft.artnum=&rft.issn=0370-4467&rft.eissn=&rft.isbn=&rft.sici=&rft.coden=&rft\\_id=info:doi/10.1590/S0370-44672007000300007&rft.object\\_id=&svc\\_val\\_fmt=info:ofi/fmt:kev:mtx:sch\\_svc&rft.eisbn=&rft\\_dat=%3Cdoaj\\_xml%3Eoai:doaj.org/article:1fa5755459e64ffdb2a0b1765a166a42%3Cdoaj\\_xml%3E%3Cgrp\\_id%3E8816715075467083716%3Cgrp\\_id%3E%3Coa%3E%3C/oa%3E%3Curl%3E%3Curl%3E&rft\\_id](http://link-periodicos-capes-gov-br.ez106.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl41?ctx_ver=Z39.88-2004&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_tim=2016-09-20T13%3A15%3A59IST&url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=info:ofi/fmt:kev:mtx:ctx&rft_id=info:sid/primo.exlibrisgroup.com:primo3-Article-doj_xml&rft_val_fmt=info:ofi/fmt:kev:mtx:journal&rft.genre=article&rft.atitle=Avalia%C3%A7%C3%A3o%20da%20perda%20da%20colora%C3%A7%C3%A3o%20artificial%20de%20%C3%A1gatas%20Color%20loss%20evaluation%20of%20artificially%20stained%20agates&rft.jtitle=Rem%20:%20Revista%20Escola%20de%20Minas&rft.btitle=&rft.aulast=&rft.auinit=&rft.auinit1=&rft.auinitm=&rft.ausuffix=&rft.au=Rodrigo%20de%20Almeida%20Silva&rft.aucorp=&rft.date=20070901&rft.volume=60&rft.issue=3&rft.part=&rft.quarter=&rft.ssn=&rft.spage=477&rft.epage=482&rft.pages=477-482&rft.artnum=&rft.issn=0370-4467&rft.eissn=&rft.isbn=&rft.sici=&rft.coden=&rft_id=info:doi/10.1590/S0370-44672007000300007&rft.object_id=&svc_val_fmt=info:ofi/fmt:kev:mtx:sch_svc&rft.eisbn=&rft_dat=%3Cdoaj_xml%3Eoai:doaj.org/article:1fa5755459e64ffdb2a0b1765a166a42%3Cdoaj_xml%3E%3Cgrp_id%3E8816715075467083716%3Cgrp_id%3E%3Coa%3E%3C/oa%3E%3Curl%3E%3Curl%3E&rft_id)>

=info:oai/&svc.fulltext=yes&req.language=por&gathStatIcon=true> Acesso em 10 de setembro de 2016.

SOUZA, B. **O Pau-Brasil na História Nacional**. Comp.Ed.Nacional. 1939.

SOUZA, W. L. **Inventário dos gases de efeito estufa associado ao manejo da cana-de-açúcar na localidade de Barretos-SP**. Fevereiro de 2013. Dissertação (mestrado). Universidade Estadual Paulista – UNESP. Jaboticabal, SP.

TEIXEIRA, Viviane

THEFORD, D., CHORLTON, A. P. Investigation of vat dyes as potential high performance pigments. **Dyes and Pigments**, v. .61, p. 49-62, 2004. Disponível em : < [http://ac-els-cdn-com.ez106.periodicos.capes.gov.br/S0143720803001992/1-s2.0-S0143720803001992-main.pdf?\\_tid=ffc87136-7e74-11e6-9d37-](http://ac-els-cdn-com.ez106.periodicos.capes.gov.br/S0143720803001992/1-s2.0-S0143720803001992-main.pdf?_tid=ffc87136-7e74-11e6-9d37-0000aab0f27&acdnat=1474295345_bf9c0b773a7f6efd63da_8473743_a405f_)

0000aab0f27&acdnat=1474295345\_bf9c0b773a7f6efd63da\_8473743\_a405f >. Acesso em 10 setembro 2016.

TOCHINI, L. & MERCADANTE, A. Z. **Extração e Determinação, por CLAE, de bixina e norbixina em coloríficos**. Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, 21(3), set-dez de 2001. p. 310-313.

TOUYAMA, R., TAKEDA, Y., INOUE, K., KAWAMURA, I., YATSUZUKA, M., IKUMOTO, T., INOUE, H. **Studies on the blue pigments produced from Genipin and Methylamine**. Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 1994. v.42, p. 668-673.

TUTAK, Mustafa; DEMIRYÜREK, Oguz; BULUT, Süeda. Effect os Xenon Arc Irradiation on Optical Whitened Polyester Woven Fabrics. **COLOR Research and applkication**. V.38, n. 1, February 2013. P.73-78. Disponível em < [86](http://link-periodicos-capes-gov-br.ez106.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl41?ctx_ver=Z39.88-2004&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_tim=2016-09-23T12%3A00%3A47IST&url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=info:ofi/fmt:kev:mtx:ctx&rft_id=info:sid/primoxlibrisgroup.com:primo3-Article-wj&rft_val_fmt=info:ofi/fmt:kev:mtx:&rft.genre=&rft.atitle=Effect%20of%20xenon%20arc%20irradiation%20on%20optical%20whitened%20polyester%20woven%20fabrics&rft.jtitle=Color%20Research%20&%20Application&rft.btitle=&rft.aulast=Tutak&rft.auinit=&rft.auinit1=&rft.auinitm=&rft.ausuffix=&rft.au=Tutak,%20Mustafa&rft.aucorp=&rft.date=201302&rft.volume=38&rft.issue=1&rft.part=&rft.quarter=&rft.ssn=&rft.spage=73&rft.epage=78&rft.pages=&rft.artnum=&rft.issn=0361-2317&rft.eissn=1520-6378&rft.isbn=&rft.sici=&rft.coden=&rft_id=info:doi/10.1002/col.20727&rft.object_id=&svc_val_fmt=info:ofi/fmt:kev:mtx:sch_svc&rft.eisbn=&rft_dat=%3Cwj%3E10.1002/col.20727%3C/wj%3E%3Cgrp_id%3E6859460985444117361%3C/grp_id%3E%3Ccoa%3E%3C/oa%3E%3Curl%3E%3C/url%3E&rft_id=info:oai/&svc.fulltext=yes&req.language=por> Acesso em 19 de setembro de 2016.</p></div><div data-bbox=)

UM, Seong-II. The synthesis and properties of benzoxazole fluorescent brighteners for application to polyester fibers. **Dyes and Pigments** v.75 p.185-188, 2007. Disponível em: [http://ac-els-cdn-com.ez106.periodicos.capes.gov.br/S0143720806002129/1-s2.0-S0143720806002129-main.pdf?\\_tid=5e712142-7e75-11e6-ab54-0000aab0f26&acdnat=1474295504\\_55ee0fa3712e6909eebea0f8d63c408b](http://ac-els-cdn-com.ez106.periodicos.capes.gov.br/S0143720806002129/1-s2.0-S0143720806002129-main.pdf?_tid=5e712142-7e75-11e6-ab54-0000aab0f26&acdnat=1474295504_55ee0fa3712e6909eebea0f8d63c408b)>. Acesso em 19 de setembro de 2016.

VARELA, James José; GLIESE, Roberto; PETTER, Carlos Otávio; PEIXOTO, Carlos Arthur. Controle de qualidade no processamento de polpas de caulim utilizadas propriedades óticas. REM: Revista da Escola de Minas, Ouro Preto. V.58 (3) p.201-206, jul. set. 2005. Disponível em < [http://link-periodicos-capes-gov-br.ez106.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl41?frbrVersion=4&ctx\\_ver=Z39.88-2004&ctx\\_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx\\_tim=2016-09-23T09%3A17%3A50IST&url\\_ver=Z39.88-2004&url\\_ctx\\_fmt=info:ofi/fmt:kev:mtx:ctx&rft\\_id=info:sid/primo.exlibrisgroup.com:primo3-Article-georef&rft\\_val\\_fmt=info:ofi/fmt:kev:mtx:article&rft.atitle=Controle%20de%20qualidade%20no%20processamento%20de%20polpas%20de%20caulim%20utilizando%20propriedades%20oticas&rft.jtitle=Revista%20da%20Escola%20de%20Minas%20\(Ouro-Preto\)&rft.bttitle=&rft.aulast=Varela&rft.auinit=&rft.auinit1=&rft.auinitm=&rft.ausuffix=&rft.au=Varela,%20James%20Jose&rft.aucorp=&rft.date=200509&rft.volume=58&rft.issue=3&rft.part=&rft.quarter=&rft.ssn=&rft.spage=201&rft.epage=206&rft.pages=&rft.artnum=&rft.issn=0370-4467&rft.eissn=&rft.isbn=&rft.sici=&rft.coden=REMOAD&rft\\_id=info:doi/&rft.object\\_id=&svc\\_val\\_fmt=info:ofi/fmt:kev:mtx:sch\\_svc&rft.eisbn=&rft\\_dat=%3Cgeoref%3E2006-037449%3C/georef%3E%3Cgrp\\_id%3E9035493143291750635%3C/grp\\_id%3E%3Coa%3E%3C/oa%3E%3Curl%3E%3C/url%3E&rft\\_id=info:oai/&svc.fulltext=yes&req.language=por](http://link-periodicos-capes-gov-br.ez106.periodicos.capes.gov.br/sfxlcl41?frbrVersion=4&ctx_ver=Z39.88-2004&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&ctx_tim=2016-09-23T09%3A17%3A50IST&url_ver=Z39.88-2004&url_ctx_fmt=info:ofi/fmt:kev:mtx:ctx&rft_id=info:sid/primo.exlibrisgroup.com:primo3-Article-georef&rft_val_fmt=info:ofi/fmt:kev:mtx:article&rft.atitle=Controle%20de%20qualidade%20no%20processamento%20de%20polpas%20de%20caulim%20utilizando%20propriedades%20oticas&rft.jtitle=Revista%20da%20Escola%20de%20Minas%20(Ouro-Preto)&rft.bttitle=&rft.aulast=Varela&rft.auinit=&rft.auinit1=&rft.auinitm=&rft.ausuffix=&rft.au=Varela,%20James%20Jose&rft.aucorp=&rft.date=200509&rft.volume=58&rft.issue=3&rft.part=&rft.quarter=&rft.ssn=&rft.spage=201&rft.epage=206&rft.pages=&rft.artnum=&rft.issn=0370-4467&rft.eissn=&rft.isbn=&rft.sici=&rft.coden=REMOAD&rft_id=info:doi/&rft.object_id=&svc_val_fmt=info:ofi/fmt:kev:mtx:sch_svc&rft.eisbn=&rft_dat=%3Cgeoref%3E2006-037449%3C/georef%3E%3Cgrp_id%3E9035493143291750635%3C/grp_id%3E%3Coa%3E%3C/oa%3E%3Curl%3E%3C/url%3E&rft_id=info:oai/&svc.fulltext=yes&req.language=por)>. Acesso em 20 de setembro de 2016.

VERBEEK, C. J., HICKS, T. & LANGDON, A. **Degradation as a result of UV radiation of bloodmeal-based thermoplastics**. Polymer Degradation and Stability 96. 2011. p. 515-522.

WANG, G., LIU, S.-J., UENG, S. W.-N. & CHAN, E.-C. **The release of cefazolin and gentamicin from biodegradable PLA/PGA beads**. International Journal of Pharmaceutics, 273. Jan. 2004.p. 203-212.

ZIEM, Sabine; CHUDZIAK, Claire; TAYLOR, Richard; BAUEN, Ausílio; MURPHY, Richard; GUO, Miao; AKHURST, Mark; MACEDO, Isaías; SEABRA, Joaquim. Resumo dos relatório de avaliação de ciclo de vida, mudança do uso da terra e pegada hídrica. Avaliação ambiental do polietileno verde. I'm Green da Braskem. E4tech e LCAworks. Londres. Nov.2013. Disponível em < <http://www.braskem.com/Portal/Principal/Arquivos/ModuloHTML/Documentos/1191/20131206-enviro-assessment-summary-report-final-TRADUCAO-BL-outubro-2014.pdf>> acesso em 19 de setembro de 2016.

## **ANEXOS**



ANEXO A – (Plantas das quais são extraídos os corantes naturais)

Fotografia 1 – Borreria Capitata



Fonte: eol.org. Disponível em: <<http://eol.org/pages/32236513/names>>.

Fotografia 2 – *Borreria capitata*



Fonte: <[http://www.ufrgs.br/fitoecologia/florars/open\\_sp.php?img=6854](http://www.ufrgs.br/fitoecologia/florars/open_sp.php?img=6854)>.

Fotografia 3 – *Miconia prasina*



Fonte: eol.org. Disponível em: <<http://eol.org/pages/582767/overview>> e <<http://www.tropicos.org/Image/74777>>.

Fotografia 4 – *Entada polyphylla*



Fonte: <<http://eol.org/pages/416449/overview>>

Disponível em:

<[http://elmer.rbge.org.uk/bgbase/vherb/bgbasevherb.php?cfg=bgbase/vherb/bgbasevherb.cfg&specimens\\_barcode=E00296969](http://elmer.rbge.org.uk/bgbase/vherb/bgbasevherb.php?cfg=bgbase/vherb/bgbasevherb.cfg&specimens_barcode=E00296969)>.

Fotografia 5 – Genipa americana



Fonte: <<http://eol.org/pages/1096067/overview>>.

Fotografia 6 – Genipa Americana



Fonte: <[http://www.flickr.com/photos/plants\\_of\\_russian\\_in\\_brazil/2406502830/](http://www.flickr.com/photos/plants_of_russian_in_brazil/2406502830/)>.