



**Politécnico
de Viseu**

Escola Superior
de Tecnologia
e Gestão de Viseu

Valorização de resíduos agroindustriais para tingimento de têxteis: Uma Estratégia para a ecoeficiência na indústria têxtil e de vestuário.

Anna Karolina Borja Barreto

Relatório de Estágio

Mestrado em Tecnologias Ambientais

Trabalho efetuado sob a orientação de
Professora Isabel Paula Lopes Brás
Professora Luisa Hora Carvalho

Julho de 2024



**Politécnico
de Viseu**

Escola Superior
de Tecnologia
e Gestão de Viseu

Valorização de resíduos agroindustriais para tingimento de têxteis: Uma Estratégia para a ecoeficiência na indústria têxtil e de vestuário.

Anna Karolina Borja Barreto

Relatório de Estágio

Mestrado em tecnologias Ambientais

Trabalho efetuado sob a orientação de

Professora Doutora Isabel Paula Lopes Brás
Professora Doutora Luisa Hora Carvalho

Julho 2024

DEDICATÓRIA

Dedico essa dissertação primeiramente a Deus pela realização deste sonho, ao meu marido e filha que completam a minha vida e ao meu pai e mãe, amigos e professores.

AGRADECIMENTOS

É com profunda gratidão que agradeço à minha orientadora a Professora Isabel Brás, membro integrado do the Digital Services Research Center (CISeD) financiado pelo projeto com referência UIDB/05583/2020. Agradeço também à minha, co-orientadora Professora Luisa Hora de Carvalho membro integrado do LEPABE - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente Biotecnologia e Energia, financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC): LEPABE, UIDB/00511/2020 (DOI: 10.54499/UIDB/00511/2020) e UIDP/00511/2020 (DOI: 10.54499/UIDP/00511/2020) e ALiCE, LA/P/0045/2020 (DOI: 10.54499/LA/P/0045/2020). pela sua orientação, atenção e apoio.

Um reconhecimento muito grande ao Departamento de Engenharia de Madeiras (DEMad) e Departamento de Ambiente da ESTGV (DAmb). Um especial agradecimento à Doutora Raquel Fernandes e Sofia Marques pelo apoio e ensinamentos que me ajudaram a realizar este trabalho. Um muito obrigado aos Professor Jorge Martins, ao Doutor Jorge Santos Ucha e ao Designer Nuno Fernandes pela ajuda ao longo de todo o trabalho. Não posso também esquecer de agradecer as empresas TINTEX-TEXTILES, S.A, LDA e ARCP - Associação Rede de Competência em Polímeros pela oportunidade do estágio. Agradeço ao projeto TRUEHUE (SI I&DT—Projetos em co-promoção, POCI-01-0247-FEDER-047183) cofinanciado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (COMPETE 2020), ao abrigo do Portugal 2020.

Um obrigado à minha amiga Lenise Leite pela ajuda e paciência ao longo deste período exigente de trabalho e minha amiga Anne Deslise pelo apoio emocional. E aos meus pais, Oscar e Amelia Borja, um agradecimento, por tudo o que me proporcionaram na vida e por toda a base que me possibilitaram chegar até aqui. E um agradecimento mais que especial ao amor da minha vida o meu marido Leandro Barreto, pelo seu apoio incondicional, por acreditar em mim quando nem eu sabia que era capaz e pela força que me deu nos momentos em que as forças falharam.

RESUMO

A indústria têxtil e vestuário é importante para a economia da Europa e de Portugal, contudo, causa grandes impactos ambientais, como elevado consumo de água nos seus processos e consequente poluição, decorrente da utilização de produtos químicos para tingimento, utilização de matérias-primas altamente poluentes como os corantes sintéticos e outros. A presente pesquisa visa obter corantes naturais extraídos dos resíduos agroindustriais, resultantes da produção de vinho (engajo, grainhas e pele das uvas) e produção da pinha dos Pinheiro Manso e Pinheiro Bravo, criando uma alternativa sustentável para o tingimento de têxteis. O processo de valorização destes resíduos em corantes têxteis pode passar pela implementação de diversas estratégias eco-eficientes, como avaliação de ciclo de vida, eco-design, produção mais limpa e economia circular. Contudo, numa primeira fase é necessário analisar a potencialidade da sua utilização. Para a concretização dos objetivos, foram realizadas analisada a composição química dos resíduos da videira e da mistura das pinhas do Pinheiro Manso e Pinheiro Bravo. A pesquisa mostrou que as composições dos resíduos da videira e da pinha são distintas, contudo são compostos de elevado valor. Os resíduos da videira são mais representativos que a pinha, com a cinzas, hemicelulose e extratáveis em diclorometano, etanol e água que representam 6,0%, 21,3%, 8,6%, 12,3% e 20,3% respetivamente. Enquanto a pinha revelou possuir mais lenhina, alfacelulose 22,8%, 48,3% que a videira. Também foram analisados os compostos químicos do resíduo da videira acondicionados de maneira diferente (expostas ao ar e não expostas ao ar) por um período de seis semanas, a fim de demonstrar os efeitos da conservação na composição do resíduo. Foi constatado que as amostras armazenadas não expostas ao ar sofreram maior degradação. Contudo as duas amostras sofrem um aumento do teor de água, do pH e os extratáveis em diclorometano, mas os extratáveis em etanol e água reduziram. A deterioração também causou a redução da alfacelulose e hemicelulose, resultando em um aumento das concentrações da lenhina e das cinzas. Os ensaios de extração dos corantes da videira e da pinha, em diferentes concentrações de NaOH (1%, 5%, 10% e 15%) extraem quantidades crescentes de fenóis, entre 13,8% e 24,0%, no caso da videira, e entre 2,3% e 12,2% na pinha, mas decrescentes de antioxidantes, entre 6,5% e 2,8%, na videira e 23,1 e 4,0% na pinha. Nos testes de extração utilizando resíduos da videira armazenados por seis semanas, tanto expostos ao ar quanto fechados, houve uma redução no pH e no teor de sólidos, enquanto os compostos fenólicos e antioxidantes aumentaram. Todas essas características dos extratos influenciaram na solidez da cor. Relativamente à coordenada L^* (luminosidade), no tingimento com o extrato da videira as cores ficaram mais escuras com acréscimo de NaOH, já com a pinha ocorreu o contrário. Na coordenada a^* , todas as amostras apresentaram tonalidade avermelhada e na coordenada b^* , todas as amostras apresentaram tonalidade amarelada. A respeito da solidez à luz, todas as amostras foram afetadas pelo processo de foto-degradação, porém os extratos da pinha demonstraram ser mais suscetível à luz do que os da videira. A diferença cromática foi perceptível à primeira vista, pois as amostras ficaram mais claras, menos avermelhadas e mais amareladas. A respeito da solidez à luz, todas as amostras foram afetadas pelo processo de foto-degradação, porém os extratos da pinha demonstraram ser mais suscetível à luz do que a videira. A diferença cromática foi perceptível à primeira vista, pois as amostras ficaram mais claras, menos avermelhadas e mais amareladas. Em relação à solidez à água, todas sofreram perda da cor, porém não foi perceptível aos olhos humanos na maioria das amostras.

Palavras-chave: Corantes naturais; tingimento; sustentável; valorização de resíduos; economia circular.

ABSTRACT

The textile and clothing industry is important for the economy of Europe and Portugal, however, it causes major environmental impacts, such as high water consumption in its processes and consequent pollution, resulting from the use of chemical products for dyeing, the use of highly pollutants such as synthetic dyes and others. This research aims to obtain natural dyes extracted from agro-industrial waste, resulting from wine production (grape stems, seeds and skin) and production of stone pine and maritime pine cones, creating a sustainable alternative for dyeing textiles. The process of valuing these wastes into textile dyes can involve the implementation of several eco-efficient strategies, such as life cycle assessment, eco-design, cleaner production and circular economy. However, initially it is necessary to analyze the potential for its use. To achieve the objectives, the chemical composition of the vine residue and the mixture of stone pine and maritime pine cones were analyzed. Research has shown that the compositions of vine and pine cone residues are different, yet they are high-value compounds. Vine residues are more representative than pine cones, with ash, hemicellulose and extractables in dichloromethane, ethanol and water representing 6.0%, 21.3%, 8.6%, 12.3% and 20.3% respectively. While the pine cone revealed to have more lignin, alphacellulose 22.8%, 48.3% than the vine. The chemical compounds of vine residue conditioned differently (exposed to air and not exposed to air) for a period of six weeks were also analyzed, to demonstrate the effects of conservation on the composition of the residue. It was found that samples stored not exposed to air suffered greater degradation. However, both samples suffer an increase in water content, pH and extractables in dichloromethane, but extractables in ethanol and water have reduced. Spoilage also caused a reduction in alphacellulose and hemicellulose, resulting in an increase in lignin and ash concentrations. The dye extraction tests from vine and custard apple, in different concentrations of NaOH (1%, 5%, 10% and 15%) extract increasing amounts of phenols, between 13.8% and 24.0%, in the case of vine, and between 2.3% and 12.2% in the pine cone, but decreasing antioxidants, between 6.5% and 2.8%, in the vine and 23.1 and 4.0% in the pine cone. In extraction tests using vine residue stored for six weeks, both exposed to air and closed, there was a reduction in pH and solids content, while phenolic compounds and antioxidants increased. All these characteristics of the extracts influenced the color fastness. Regarding the L* coordinate (brightness), when dyeing with the vine extract, the colors became darker with the addition of NaOH, while with the pine cone the opposite occurred. In coordinate a*, all samples showed a reddish hue and in coordinate b*, all samples showed a yellowish hue. Regarding fastness to light, all samples were affected by the photo-degradation process, however the extracts from the pine cone proved to be more susceptible to light than those from the vine. The chromatic difference was noticeable at first glance, as the samples were lighter, less reddish and more yellowish. Regarding fastness to light, all samples were affected by the photo-degradation process, but the pine cone extracts proved to be more susceptible to light than the vine. The chromatic difference was noticeable at first glance, as the samples were lighter, less reddish and more yellowish. Regarding water fastness, all of them suffered color loss, but it was not perceptible to human eyes in most samples.

Keywords: Natural dyes; dyeing; sustainable; valorization of by-products; circular economy.

ÍNDICE

LISTA DE TABELAS / QUADROS	viii	
LISTA DE FIGURAS	ix	
LISTA DE SIGLAS / ABREVIATURAS.....	xi	
1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Enquadramento.....	1
1.2	Objetivos da investigação.....	1
1.3	Abordagem metodológica.....	1
1.4	Estrutura da dissertação	2
2	ENQUADRAMENTO TEÓRICO	3
2.1	A Indústria Têxtil e Vestuário (ITV) na Europa e em Portugal.....	3
2.2	Impactes da indústria têxtil na Europa e em Portugal	5
2.2.1	Uso de matérias-primas na ITV.....	6
2.2.2	Utilização do solo.....	7
2.2.3	Emissões de gases com efeito de estufa (GEE)	7
2.3	Estratégias para Ecoeficiência na ITV	9
2.3.1	Ciclo de Vida do produto da ITV	9
2.3.2	Eco-design na ITV.....	11
2.3.3	Produção mais limpa.....	12
2.3.4	Economia circular	13
2.4	Valorização de resíduo agroindustriais - os resíduos da Pinha e da Videira	15
2.5	Caracterização dos resíduos da Pinha e da Videira.....	19
2.6	Corantes.....	22
2.7	Corantes naturais e sua obtenção	23
2.8	Caracterização dos extratos de corantes.	24
2.9	Fibras têxteis e fibra de algodão	27

2.10	Tingimento do Têxtil	28
2.11	Tecnologias de controlo de qualidade	29
3	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	31
3.1	Determinação do teor de água	32
3.2	Determinação do pH.....	33
3.3	Determinação do teor de cinzas	34
3.4	Determinação do teor de extratáveis	34
3.5	Determinação do teor de lenhina Klason.....	36
3.6	Determinação do teor de holocelulose	37
3.7	Determinação do teor de alfa-celulose	39
3.8	Determinação do teor da hemicelulose	40
3.9	Extração do corante	41
3.10	Determinação do teor de sólidos nos extratos (TS)	41
3.11	Determinação do pH dos extratos.....	42
3.12	Determinação teor dos fenóis	42
3.13	Determinação do teor de antioxidantes	44
3.14	Caracterização da cor da fibra tingida.....	45
3.15	Ensaio da Solidez da Cor.....	46
3.16	Ensaio de Solidez da cor á luz artificial	47
3.17	Ensaio da Solidez da cor à água.....	49
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
4.1	Caracterização química dos resíduos da videira e pinha	50
4.2	Efeito do acondicionamento na composição da videira.....	54
4.3	Extração de corantes naturais dos materiais em estudo	58
4.4	Análise do comportamento dos extratos do resíduo da videira antes e depois de serem acondicionadas de forma diferenciada ao longo de 6 semanas.....	61

4.5	Ensaio de tingimento da fibra de algodão	62
4.6	Ensaio de solidez da cor à luz	64
4.7	Ensaio de solidez da cor a água	67
5	CONCLUSÃO.....	69
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72
	ANEXO 1.....	87
	ANEXO 2.....	88
	ANEXO 3.....	94
	ANEXO 4.....	99

LISTA DE TABELAS / QUADROS

Tabela 1 - Evolução dos indicadores da ITV portuguesa (2019-2023) (ATP, 2023).	4
Tabela 2 - Espécies que ocupam as áreas florestais em Portugal Continental (Adaptado Estratégia Nacional para as Florestas, 2014).....	16
Tabela 3- Quantidade estimada de biomassa florestal residual (Adaptado de GPP, 2021).	17
Tabela 4 - Produção de Vinho em Portugal dos últimos 6 anos (Adaptado do INE, 2023).....	18
Tabela 5- Corantes naturais de origem vegetal.....	23
Tabela 6 - Testes de Solidez da cor realizados no estudo (EN ISO 105 Têxtil - Testes de solidez da cor).....	30
Tabela 7 - Composição química dos resíduos.	50
Tabela 8- Efeito do acondicionamento das amostras da videira, armazenadas em sacos abertos expostos às condições atmosféricas, e outra, em sacos fechados.	55
Tabela 9 - Caracterização dos extratos dos resíduos.....	58
Tabela 10 - Caracterização dos extratos da videira armazenadas de forma diferente, armazenadas em sacos abertos expostos às condições atmosféricas, e outra, em sacos fechados.....	61
Tabela 11 – Características dos provetes tingidos com os extratos da videira e da pinha, nas concentrações de 1%, 5%, 10% e 15% de NaOH.....	63
Tabela 12 - Solidez da cor em luz, dos provetes tingidos com os extratos da videira e da pinha, nas concentrações de 1%, 5%, 10% e 15% de NaOH.	65
Tabela 13 - Solidez da cor a água, dos provetes tingidos com os extratos da videira e da pinha, nas concentrações de 1%, 5%, 10% e 15% de NaOH.....	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Setor de têxteis e Vestuário da União Europeia de 2022 (Adaptado de Alonso, 2023).	3
Figura 2 - Distribuição Geográfica da ITV portuguesa (Adaptado da ATP, 2019).	4
Figura 3 - Impactes da Indústria têxtil na Europa, para o consumo medio têxtil do europeu em 2020 (Adaptado da Parlamento Europeu (PE), 2020).....	5
Figura 4 - Substâncias utilizadas na ITV (Adaptado de AEA, 2022).....	6
Figura 5 - Matérias-primas utilizadas, em 2020, pelos europeus (Adaptado de AEA, 2022)....	6
Figura 6 - Emissões de GEE por produção e o consumo de têxteis (Adaptado de AEA, 2022).	7
Figura 7 - Uso da água azul para produção e uso dos têxteis (Adaptado AEA, 2022).....	8
Figura 8 - Uso da água verde para produção e uso dos têxteis (Adaptado AEA, 2022).....	8
Figura 9 - Conceito de ecoeficiência (Adaptado de ATP, 2019).....	9
Figura 10 - Fases do ciclo de vida dos produtos têxteis (Adaptado de ATP, 2017).....	10
Figura 11 - Fases da ACV conforme a NP EN ISO 14040:2008 (Adaptado de ATP, 2017). .	11
Figura 12 – Conceito de Eco-design (Adaptado de ATP, 2017).	11
Figura 13 - Abordagem do funcionamento do Ecoeficiência (Adaptado de ATP, 2017).....	12
Figura 14 - Representação esquemática das aplicações produção mais limpa (Adaptado de ATP, 2017).	13
Figura 15 - Representação esquemática da Economia Circular (Adaptado de Benetto et al., 2018).	14
Figura 16 - Macromoléculas da parede celular da planta (Benini, 2015).	20
Figura 17 Esquema da composição química dos vegetais (Adaptado da Klock & Andrade, 2013).	21
Figura 18- Esquematização da funcionalidade das três partes da estrutura do corante: o cromóforo, o cromogéneo e o auxócromo (Adaptado de Cardoso, et al., 2013).....	22

Figura 19 - Classificação dos flavonoides e as suas possíveis estruturas químicas (Detcanu et al, 2022).....	25
Figura 20- Estrutura química dos taninos (Adaptado de Cui et al, 2022).....	26
Figura 21- Estrutura da fibra do algodão, aumentada aproximadamente 500 vezes (Kuasne, 2008).	27
Figura 22- Os resíduos da vinha, são o engaço, grainhas e bagaço da casta Alvarinho (adaptado de Tonon et al., 2018).	31
Figura 23 - Pinhas do Pinheiro Bravo (<i>Pinus pinaster</i> Aiton) e Pinheiro Manso (<i>Pinus pinea</i> L.) (adaptado de Marques et al., 2008).	31
Figura 24 - Agitador de peneira RETSCH S200.	32
Figura 25- Balança de humidades MB120 OHAUS EUROPE GMBH.	33
Figura 26 - Eléctrodo de pH (marca XS).....	33
Figura 27 – Mufla.	34
Figura 28 - Conjunto balão-extrator.....	35
Figura 29 - Autoclave Astori.....	37
Figura 30 - Ensaio para determinação da Holocelulose com ácido clorito.....	39
Figura 31 - Ensaio para determinação do teor de alfacelulose.	40
Figura 32 - Ensaio para extração do corante dos resíduos.	41
Figura 33 - Reta de calibração com ácido gálico (Fernandes, 2023).....	42
Figura 34 - Espectrofotómetro UV-VIS PEAK modelo T-9100.....	44
Figura 35 - Reta de calibração com ácido ascórbico (Fernandes, 2023).	44
Figura 36 - Ensaio de Tingimento.	46
Figura 37 - Espectrofotómetro (CM-25cg Konica Minolta).	47
Figura 38 - Teste de Solidez da Cor à luz artificial é realizado na câmara de Xénon Q-SUN.47	
Figura 39 - Sistema CIE $L^*a^*b^*$ representar a cor em um espaço tridimensional (Hiller, 2019).	48
Figura 40 - Ensaio de solidez dos tintos à água.	49

LISTA DE SIGLAS / ABREVIATURAS

ACV - Avaliação do Ciclo de Vida

AICV - Avaliação de Impacte do Ciclo de Vida

APA - Agência Portuguesa do Ambiente

ATP – Associação Têxtil e Vestuário de Portugal

Centro PINUS -Associação para a Valorização da Floresta de Pinho

ECHA Agência Europeia dos Produtos Químicos

EEA - European Environment Agency

EPIs - equipamento de proteção individual

ESTGV/IPV - Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Viseu/ Instituto Politécnico de Viseu

GACERE- Economia Circular e a Eficiência dos Recursos

GEE - Gases de Efeito Estufa

GPP- Gabinete de planeamento, política e administração geral

ICV - inventário do Ciclo de Vida

ITV - Indústria Têxtil e Vestuário

LER- Lista Europeia de Resíduo

OCDE - Organismo Organização para a de Cooperação e Desenvolvimento Económico

ONU- Organização das Nações Unidas

P+L - Produção Mais Limpa

PME- Pequenas e Médias Empresas

UE - União Europeia

WBCSD- World Business Council for Sustainable Development.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento

Ao longo dos últimos anos, a indústria têxtil tem contribuído para a degradação ambiental, principalmente após a descoberta dos corantes sintéticos. Atualmente, os impactos ambientais causados pela utilização de corantes sintéticos nos processos de tingimento dos tecidos são alarmantes, como exemplo a poluição da água. Por volta de 280 mil toneladas de corantes têxteis são dispersos como efluentes industriais a cada ano. Cerca de 3600 tipos de corantes e 8 mil produtos químicos estão aptos e disponíveis para aplicação nas etapas do beneficiamento, o que inclui branqueamento, tingimento, estamparia e acabamento (Hussain & Wahabb, 2018). Nesta circunstância há uma necessidade de utilizar corantes com reduzido impacto ambiental, sendo que a utilização de corantes naturais no tingimento de fibras têxteis, vem se tornando uma melhor opção, essencialmente por apresentarem muitas vantagens comparados com os corantes sintéticos. Para além da biodegradabilidade dos resíduos lançados no efluente, a sua toxicidade e os efeitos alergénicos são reduzidos e podem ser produzidos a partir de várias fontes naturais, como plantas e outros (Ibrahim et al., 2010). A extração dos corantes naturais a partir de resíduo agrícolas, tendo em conta a redução dos custos da obtenção da matéria, permite que a indústria têxtil esteja mais enquadrada na economia circular e na sustentabilidade.

1.2 Objetivos da investigação

O presente trabalho visa aplicação de estratégias para a ecoeficiência na indústria têxtil e vestuário através da obtenção de corantes naturais extraídos de resíduos agroindustriais, criando assim uma alternativa sustentável e inovadora para o tingimento de têxteis, tornando desta maneira a indústria têxtil mais envolvida na economia circular, ecodesign e produção mais limpa.

1.3 Abordagem metodológica

Para entender o principal objetivo deste trabalho, foi preciso percorrer o caminho teórico que rodeia a indústria têxtil. O estudo foi sistematizado, a partir da pesquisa bibliográfica, onde o material bibliográfico reunido foram livros, revistas, jornais, artigos e

dissertações eletrónicas e na etapa seguinte do trabalho foi realizada uma pesquisa experimental.

O trabalho experimental foi desenvolvido nas instalações do WBPTEch da Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Viseu/ Instituto Politécnico de Viseu (ESTGV/IPV), localizada em Viseu. Está inserido num projeto do I&D (TrueHue) promovido em regime de co-promoção com TINTEX-TEXTILES (promotor líder), S.A, LDA, IPV, a Associação Rede de Competência e Polímeros e a Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Ao longo da pesquisa parte da dissertação foi apresentada no 3.º Workshop – Rumo à Poluição Zero, evento internacional, inserido na Green Week 2023, que decorreu no dia 5 de junho de 2023, no Workshop Pinheiro Manso Conhecimentos e Competitividade, integrado no projeto Forest4Future (F4F), que decorreu no dia 6 de julho de 2023 e no International Chemical and Biological Engineering Conference (CHEMPOR), que decorreu no dia 12 de setembro de 2023.

1.4 Estrutura da dissertação

A presente dissertação divide-se em cinco capítulos. O primeiro capítulo aborda descrição e enquadramento da dissertação, bem como da definição dos objetivos, abordagem metodológica e organização do trabalho.

O segundo capítulo é apresentado uma revisão bibliográfica desde a importância da indústria têxtil e seus impactos dos têxteis na Europa e Portugal, estratégias ecoeficientes aplicadas no setor dos têxteis que visam a sustentabilidade e economia circular que rodeiam o setor Têxtil, caracterização dos têxteis, dos corantes e química dos resíduos, por fim são abordadas as técnicas de controlo de qualidade.

No terceiro capítulo está apresentada a metodologia experimental seguida com a caracterização dos materiais e todos os processos de obtenção dos corantes e sua aplicação.

Posteriormente no quarto capítulo são apresentados e comentados os resultados obtidos.

No quinto capítulo expõem-se as principais considerações finais da dissertação e propõem-se trabalhos a serem desenvolvidos futuramente e que poderão complementar este estudo. Por último, apresentam-se os anexos contendo o cálculo complementar para os resultados.

2 ENQUADRAMENTO TEÓRICO

2.1 A Indústria Têxtil e Vestuário (ITV) na Europa e em Portugal.

O setor dos têxteis e do vestuário possui uma grande importância económica. A nível global, a ITV faturou em 2022, 13% a mais do que em 2021. Já na UE (União Europeia) o setor em 2022, englobou mais de 143 mil empresas, empregou 1,3 milhões de pessoas e gerou 147 mil milhões de euros e 58 mil milhões de euros em exportações e 106 mil milhões de euros em importações (Alonso, 2023) (Figura 1).



Figura 1- Setor de têxteis e Vestuário da União Europeia de 2022 (Adaptado de Alonso, 2023).

Portugal vem alcançando notoriedade e melhorando sua reputação internacional (Alonso, 2023). Atualmente, entre as indústrias transformadoras nacionais, esta é a que possui melhor desempenho (Associação Têxtil e Vestuário de Portugal [ATP], 2019). De acordo com a informação da Tabela 1 é possível avaliar a evolução dos indicadores das ITV em Portugal. Em 2022, a indústria têxtil e de vestuário teve um aumento de 13% nas importações e 26% nas exportações. Além disso, foi um dos setores que mais empregou em 2022, sendo responsável por 19% dos empregos nacionais (Alonso, 2023). Neste contexto, a ITV é uma das mais representativas para a economia portuguesa, com 9% do volume de negócios e 9% da produção nacional (ATP, 2019).

Tabela 1 - Evolução dos indicadores da ITV portuguesa (2018-2022) (ATP, 2023).

	2018	2019	2020	2021*	2022
Produção (milhões €)	7.638	7.467	6.696	7.785	7.100**
Volume de Negócios (milhões €)	7.800	7.683	6.941	8.009	8.640**
Exportações (milhões €)	5.313	5.215	4.653	5.413	6.106
Importações (milhões €)	4.338	4.443	3.781	4.307	5.419
Emprego	138.989	136.101	128.373	126.940	128.600**

INE, Tratamento Estatístico: ATP, * dados provisórios, **estimativas ATP

A ITV portuguesa encontra-se na sua maioria localizada na região norte de Portugal, onde representa 87% do volume de negócios 85% do emprego na região, seguida da região centro, com 11% do volume de negócios e 12% dos empregos no país. Braga possui 57% e Porto possui 24% do volume de negócios da ITV, seguida das cidades de Viana do Castelo (com 1%). Na Região Centro, os destaques vão para as regiões de Aveiro (6%), Castelo Branco (3%), Viseu (2%) e Coimbra (2%), com as percentagens relativas ao total do volume de negócios (Figura 2) (ATP, 2019).

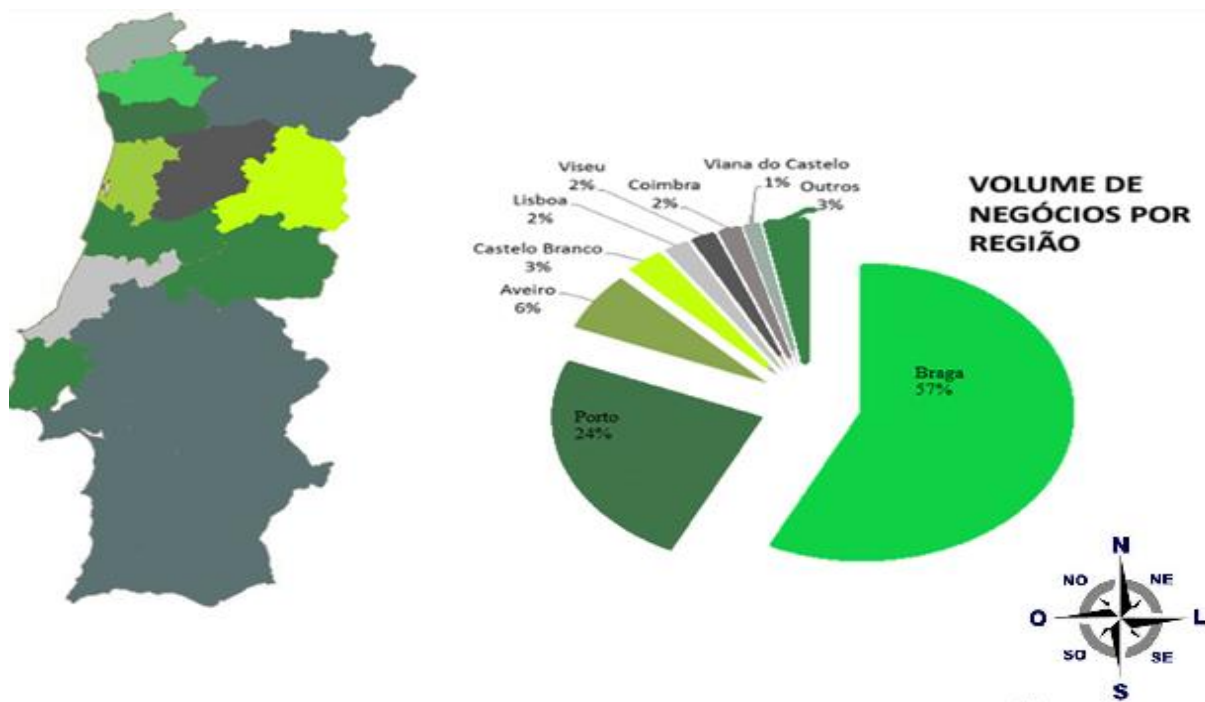


Figura 2 - Distribuição Geográfica da ITV portuguesa (Adaptado da ATP, 2019).

2.2 Impactes da indústria têxtil na Europa e em Portugal

A indústria têxtil é a segunda mais poluente do mundo, considerando todas as várias suas fases: produção, fabrico, transporte e na própria utilização por parte dos consumidores. Na UE o consumo de produtos têxteis ocupa o quarto lugar em termos de impacte negativo no meio ambiente e nas alterações climáticas, além de ser o terceiro na utilização de recursos hídricos e do solo, numa perspetiva de ciclo de vida global (Agência Europeia do Ambiente [AEA], 2022).

Segundo a AEA (2022), os europeus consumiram em 2020 em média 6,0 kg de roupa, 6,1 kg de têxteis para o lar e 2,7 kg de calçado, o que representa um consumo total de 6,6 milhões de toneladas de produtos têxteis na Europa. Foi ainda avaliado que cada europeu descartou 11 kg de têxteis, um total de 5,8 milhões de toneladas de têxteis descartadas por ano na Europa.

Utilização dos recursos naturais para suprir o consumo têxtil de cada europeu, em 2020, exigiu 400 m² de terreno, 9 m³ de água, 391 kg de matéria-prima e provocou uma pegada carbónica de 270 kg (CO₂e) (Figura 3) (AEA, 2023). Em 2020, a UE teve a terceira maior influência no uso da água e do solo devido ao consumo de têxteis, bem como a quinta maior contribuição para a utilização de matérias-primas e emissões de gases de efeito estufa (GEE).

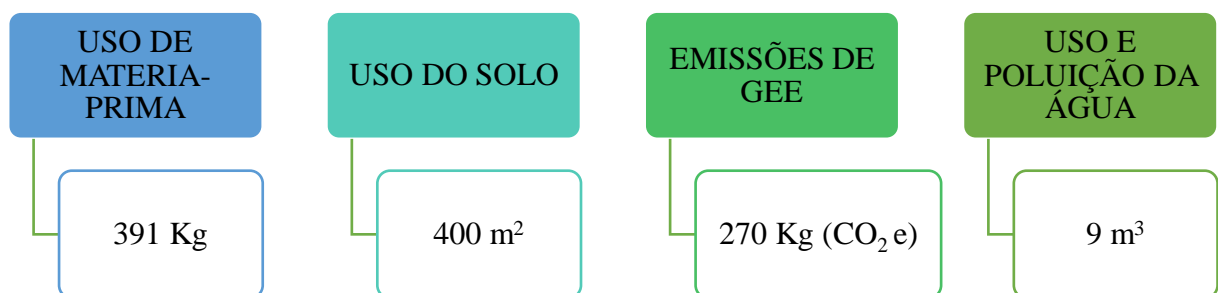


Figura 3 - Impactes da Indústria têxtil na Europa, para o consumo médio têxtil do europeu em 2020 (Adaptado da Parlamento Europeu (PE), 2020).

2.2.1 Uso de matérias-primas na ITV

A matéria-prima é a principal responsável pelos impactos ambientais da ITV. Considerando o exemplo dos corantes, são utilizadas cerca de 3600 substâncias químicas para o tingimento e destes 750 são classificados como perigosos para a saúde humana e 440 como perigosos para o meio ambiente (Figura 4) (AEA, 2019). Estima-se que cerca de 60 produtos químicos utilizados na produção têxteis da UE são considerados cancerígenos, mutagênicos ou tóxicos para a reprodução (AEA, 2022).

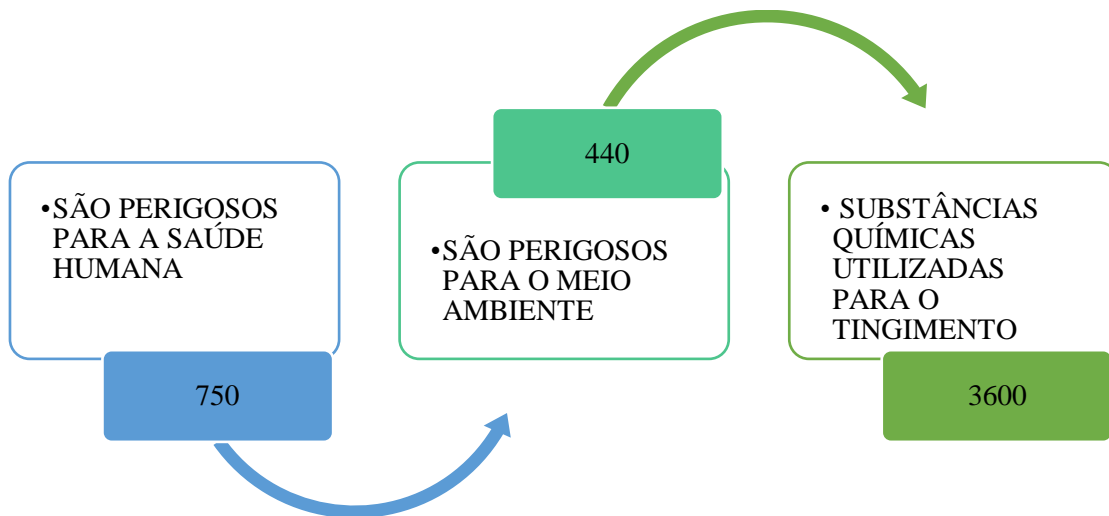


Figura 4 - Substâncias utilizadas na ITV (Adaptado de AEA, 2022).

Em 2020, na Europa foram utilizadas cerca de 175 milhões de toneladas de matérias-primas, ou seja, 391 kg por europeu, com 40% para a produção de vestuários, 30% para têxteis doméstico e 30% para calçado (Figura 5), o que torna a quinta categoria mais representativa na Europa em termos de uso de matéria-prima primária. Apenas 20% dessas matérias-primas primárias consumida são produzidas ou extraídas na Europa, 80% ocorrem fora da Europa (AEA, 2022).

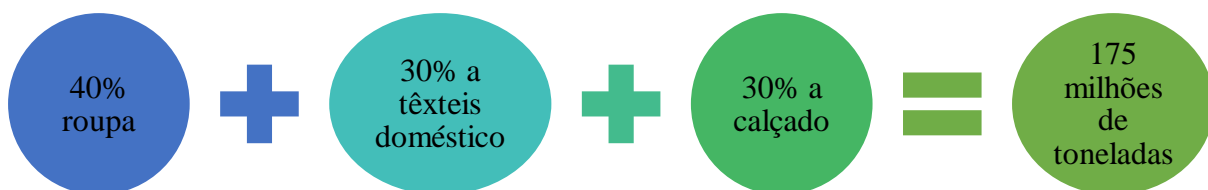


Figura 5 - Matérias-primas utilizadas, em 2020, pelos europeus (Adaptado de AEA, 2022).

2.2.2 Utilização do solo

Para a produção da matéria-prima dos têxteis, em particular têxteis naturais como algodão, são necessárias grandes extensões de solo. Estima-se que 2020, na Europa, foram utilizadas 180.000 km², ou 400 m² por pessoa para o abastecimento da cadeia de produção de têxteis, o que representa 8% do solo utilizado na Europa para este fim. Este valor torna os têxteis o setor com o terceiro maior impacto no uso da terra, após alimentos e habitação na Europa (AEA, 2022).

2.2.3 Emissões de gases com efeito de estufa (GEE)

Segundo a ONU (Organização das Nações Unidas), a indústria têxtil é responsável por cerca de 10% das emissões de GEE ao nível mundial. Segundo a AEA (2022), em 2020 a indústria têxtil na UE gerou aproximadamente 270 kg CO₂eq por pessoa, ou seja, os produtos têxteis consumidos na UE geraram emissões de GEE de 121 milhões de t/ano CO₂ e. A produção e o consumo de têxteis geram emissões de GEE, através da extração dos recursos, da produção, da lavagem, da secagem e da incineração de resíduo. Estes valores demonstram que a ITV é responsável pelo quinto maior impacto nas mudanças climáticas, após habitação, alimentação, transporte e mobilidade, recreação e cultura, com o peso relativo de 50% para o vestuário, 30% para os têxteis doméstico e outros têxteis e 20% para o calçado (Figura 6). Apesar das emissões de gases de efeito estufa terem efeito global, grande parte das emissões são liberadas fora da Europa, o equivalente a 75%, provenientes principalmente da Ásia (AEA, 2022).

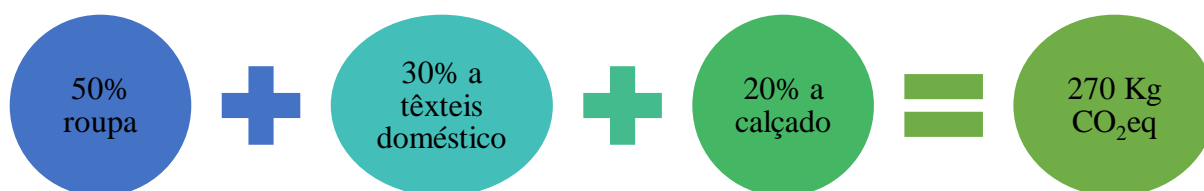


Figura 6 - Emissões de GEE por produção e o consumo de têxteis (Adaptado de AEA, 2022).

2.2.4 Impacte na água

Dados mostram que a ITV é responsável por cerca de 20% da poluição da água potável no mundo, decorrente da utilização de produtos químicos para tingimento e acabamento (PE, 2022). O uso da água difere entre água 'azul' (água de superfície ou subterrânea) e água 'verde' (água da chuva armazenada no solo) (Hoekstra et al., 2012). Em 2020 na Europa, foram necessários, 9 m³ de água para fornecer vestuário e calçado a cada cidadão totalizando cerca de 4.000 milhões de m³ de água azul. Este valor coloca o consumo de água em têxteis em terceiro lugar, depois da alimentação, recreação e cultura. Deste total, 40% para roupa, 30% doméstico e outros e 30% para calçado (Figura 7) (AEA, 2022).

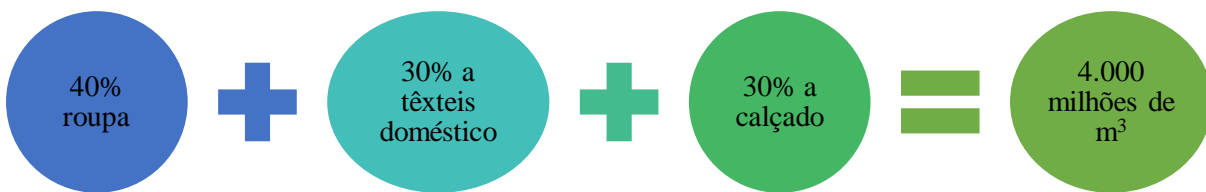


Figura 7 - Uso da água azul para produção e uso dos têxteis (Adaptado AEA, 2022).

De acordo com Hussain e Wahabb (2018) a cada tonelada de tecidos tingidos são necessários cerca de 150 m³ de água. Uma fábrica de média dimensão, consegue processar 8 toneladas de tecidos todos os dias, que consomem 1200 m³ de água. Mais de 280 mil toneladas de corantes têxteis lançadas como efluentes industriais a cada ano. Relativamente à água verde, o seu consumo pela ITV equivale a 20 mil milhões de m³ no total, com 50% em confecção de vestuário e 30% em têxteis domésticos e 20% em calçado (Figura 8) (AEA, 2022).

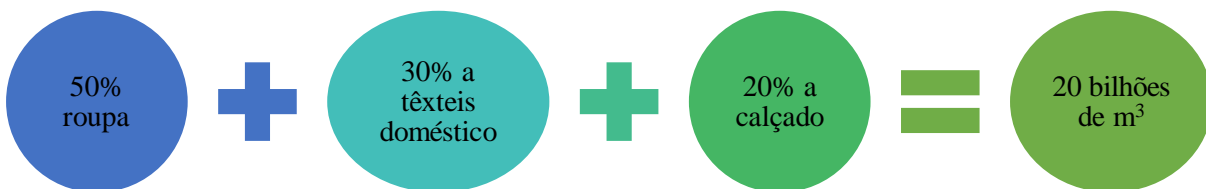


Figura 8 - Uso da água verde para produção e uso dos têxteis (Adaptado AEA, 2022).

2.3 Estratégias para Ecoeficiência na ITV

Os impactes ambientais associados à ITV implicam uma necessidade de mudanças nos modelos de produção e estilos de vida dos consumidores. Nos últimos anos, o setor na UE, vem adotando estratégias para ecoeficiência, incentivando a inovação industrial, impulsionando o mercado sustentável e circular, incluindo a reciclagem de resíduo para a introdução como matéria-prima para produção. Em Portugal, diversas empresas estão a implementar estratégias para melhorar a ecoeficiência de seus produtos.

O conceito de ecoeficiência foi introduzido, em 1992, pelo World Business Council for Sustainable Development (WBCSD), grupo de organizações mundiais que tem como missão trazer a sustentabilidade e a responsabilidade ambiental para mundo corporativo. Tem como finalidade impulsionar o surgimento de negócios com uma perspetiva de desenvolvimento sustentável (ATP, 2019). Este conceito, descrito na Figura 9, aparece enquadrado no Decreto-Lei n.º 169/2012 (2012), no âmbito do Sistema da Indústria Responsável (SIR). De acordo com o artigo 3º, a indústria tem o dever de respeitar as normas ambientais e adotar princípios, práticas de ecoeficiência de materiais, energia e práticas deecoinovação (Decreto-Lei n.º 169/2012, 2012).



Figura 9 - Conceito de ecoeficiência (Adaptado de ATP, 2019).

2.3.1 Ciclo de Vida do produto da ITV

A ecoeficiência pode ser aplicada a montante e a jusante de uma atividade da indústria transformadora, podendo ser inserida em qualquer estágio do ciclo de vida de um produto, fazendo da Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) uma ferramenta de grande importância para as aplicações das estratégias ecoeficiência, em particular nas ITV. A ACV tem como objetivo analisar, de forma sistemática, os aspetos da evolução em cadeia e os potenciais impactes ambientais ao longo de todas as fases do ciclo de vida de um produto ou serviço (Figura 10). A utilização desta ferramenta além de identificar as oportunidades de melhoria do

desempenho ambiental dos produtos e serviços, em vários pontos do seu ciclo de vida, facilita a implementação de soluções inovadoras e ecoeficientes (ATP, 2017).

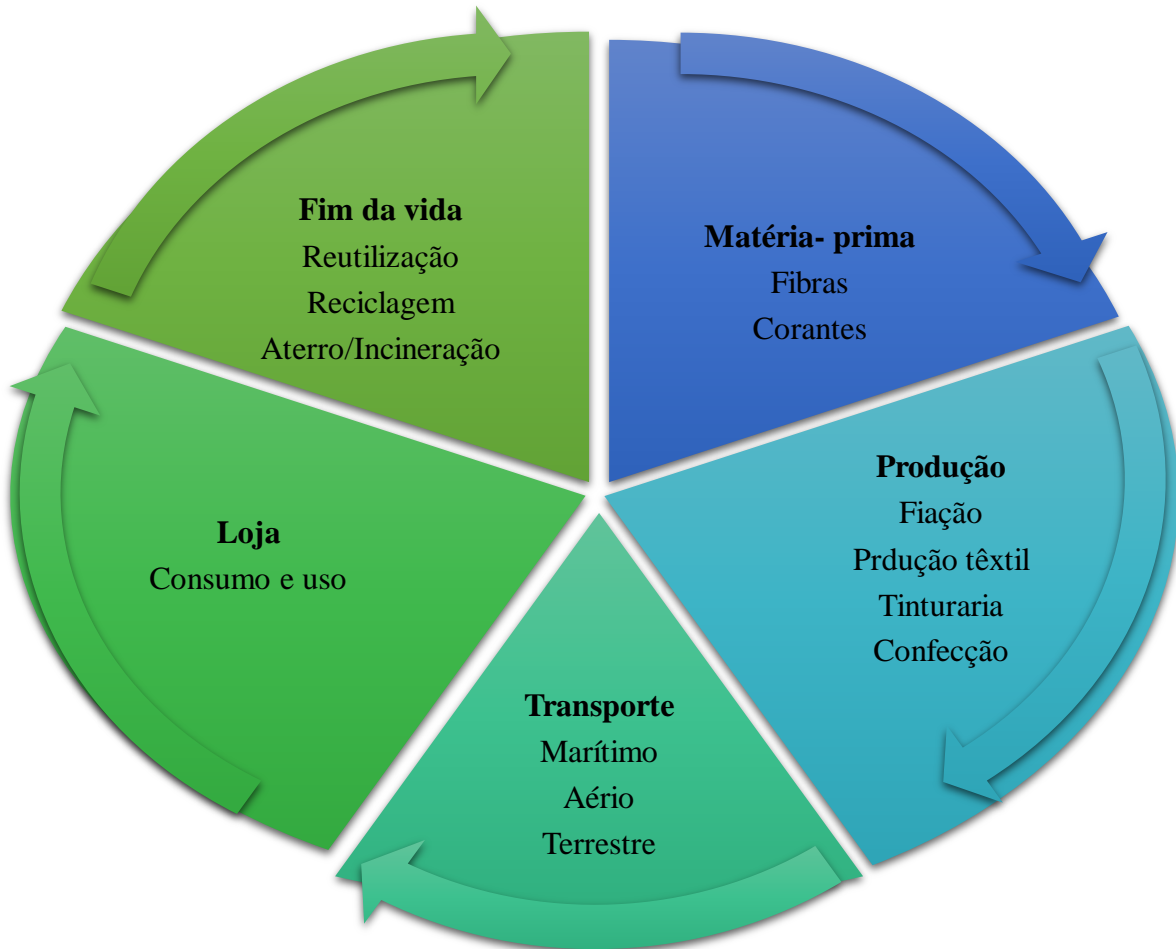


Figura 10 - Fases do ciclo de vida dos produtos têxteis (Adaptado de ATP, 2017).

A ACV tem como referência NP EN ISO 14040: 2008 e é composta por 4 fases (Figura 11). Primeiro é definido o objetivo e âmbito da análise, depois realiza-se o inventário do Ciclo de Vida (ICV), onde são compilados e quantificados os dados de entrada e saída dos processos, nomeadamente produtos, materiais ou energia, emissões atmosféricas e descargas para a água e o solo. Logo após é realizada a Avaliação de Impacte do Ciclo de Vida (AICV), utilizando os resultados do ICV, onde se avalia os potenciais impactos ambientais. Por último os resultados do ICV e da AICV permitem obter conclusões, limitações e fazer recomendações (ATP, 2019).



Figura 11 - Fases da ACV conforme a NP EN ISO 14040:2008 (Adaptado de ATP, 2017).

2.3.2 Eco-design na ITV

O eco-design nas ITV (Figura 12) é outra estratégia eco-eficiente que procura integrar as questões ambientais ao processo de desenvolvimento de produto, sob a ótica do consumo (ATP, 2017). Foi em 1974, que surgiu a primeira proposta de design com reciclados, na Escola Superior de Design de Offenbach, na Alemanha, onde o termo "des-in" foi utilizado para a criação do sofá produzido com pneus usados (Burdek, 1999). Dessa forma, começaram a surgir as primeiras interpretações do ecodesign. Posteriormente, este começou a ser associado ao ciclo de vida do produto, proporcionando um alicerce para o conceito de que o final do ciclo de vida do produto não é o fim da vida do material (Naime et al., 2012).



Figura 12 – Conceito de Eco-design (Adaptado de ATP, 2017).

O eco-design (design ecológico) tem o objetivo de aplicar práticas ambientais desde o início da criação do produto, como exemplo substituindo matérias-primas, tecnologia e processos produtivos por outros menos nocivos para o meio ambiente, no desenvolvimento de

produtos, sistemas de produção e serviços (ATP, 2017). Esta abordagem proativa e preventiva de gestão ambiental é fundamental para a integração sistemática das questões ambientais no processo de concepção, baseando-se nos princípios da economia circular, sem comprometer os critérios tradicionais essenciais como desempenho, funcionalidade, estética, qualidade e custo (Figura 13) (ATP, 2017).

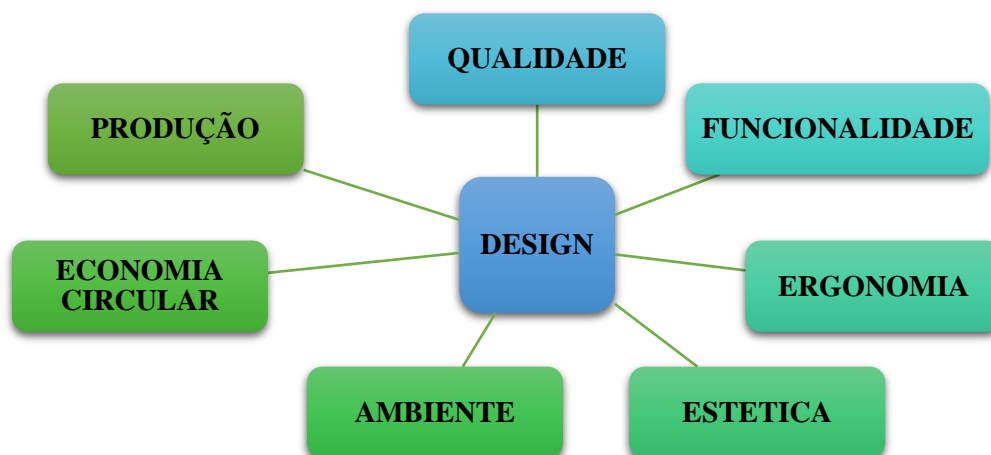


Figura 13 - Abordagem do funcionamento do Ecoeficiência (Adaptado de ATP, 2017).

2.3.3 Produção mais limpa

A estratégia ambiental Produção Mais Limpa (P+L) baseia-se na produção contínua para aumentar a ecoeficiência e reduzir o risco para o ser humano e para o ambiente, resultando em benefícios económicos para a empresa. São aplicados a processos, produtos e serviços, com inovação tecnológica, preventiva e integrada. Utilizada para a prevenção de geração de resíduo na fonte, fortalecendo a consciencialização na utilização de matérias-primas, principalmente a água e energia, minimizado a produção de resíduo e as emissões. Esta prevenção e controlo dos processos, elimina a poluição na fonte, sendo este um dos princípios básicos e fundamentais da P+L (ATP, 2017). A produção mais limpa pode ser aplicada de acordo com a Figura 14.

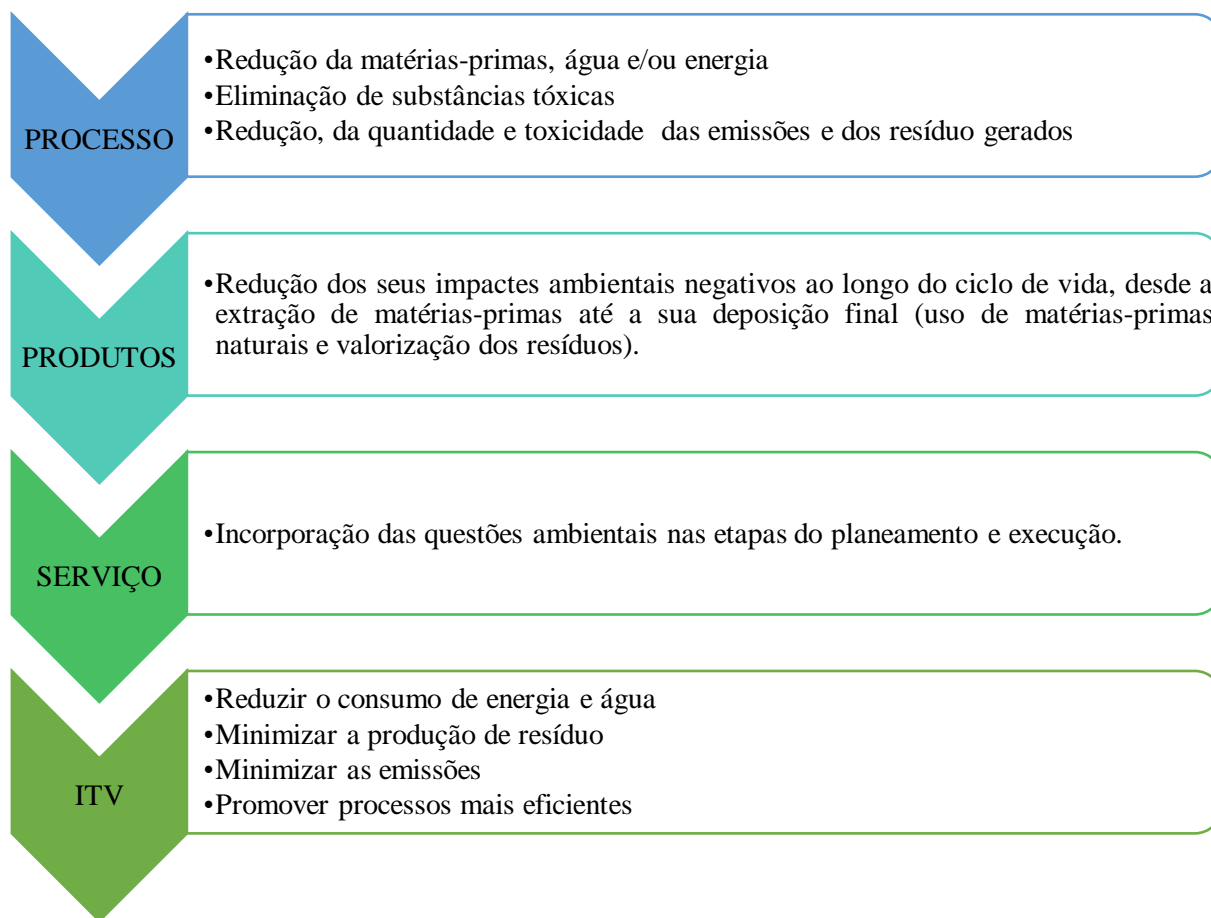


Figura 14 - Representação esquemática das aplicações produção mais limpa (Adaptado de ATP, 2017).

2.3.4 Economia circular

A Economia circular, esquematizada na Figura 15 tem como princípio implementar um novo modelo económico, onde os recursos extraídos, produzidos, consumidos são valorizados estimulando a sua reintrodução no sistema produtivo (Benetto et al., 2018).

Recentemente na UE têm-se implementado políticas ambientais que visam a conservação de recursos (Ingrao et al., 2018). Neste contexto foi criada a Aliança Mundial para a Economia Circular e a Eficiência dos Recursos (GACERE) na Assembleia das Nações Unidas para o Ambiente. Para alavancar estas políticas, no seio da ITV a nível mundial e na UE, têm sido implementadas estratégias para fomentar e defender a sustentabilidade e circularidade dos têxteis.

Na UE, o Plano de Ação para a Economia Circular (2020) e a atualização da Estratégia Industrial da UE (2021), apresentam várias medidas a implementar na ITV, sendo estas uma das principais indústrias que necessitam de modelos sustentáveis e circulares na produção e

consumo. O Plano de Ação para a Economia Circular, é uma estratégia cujo objetivo é tornar os têxteis mais duráveis, reparáveis, reutilizáveis e recicláveis, bem como estimular a inovação no setor. Esta estratégia auxiliará na competitividade e na inovação, além de impulsionar o mercado de produtos têxteis sustentáveis e circulares (Comissão Europeia, 2020). Este plano exige medidas a fim de alcançar a economia neutra de carbono, sustentável, livre de substâncias tóxicas e totalmente circular até 2050 e com regras de reciclagem (CE, 2020).

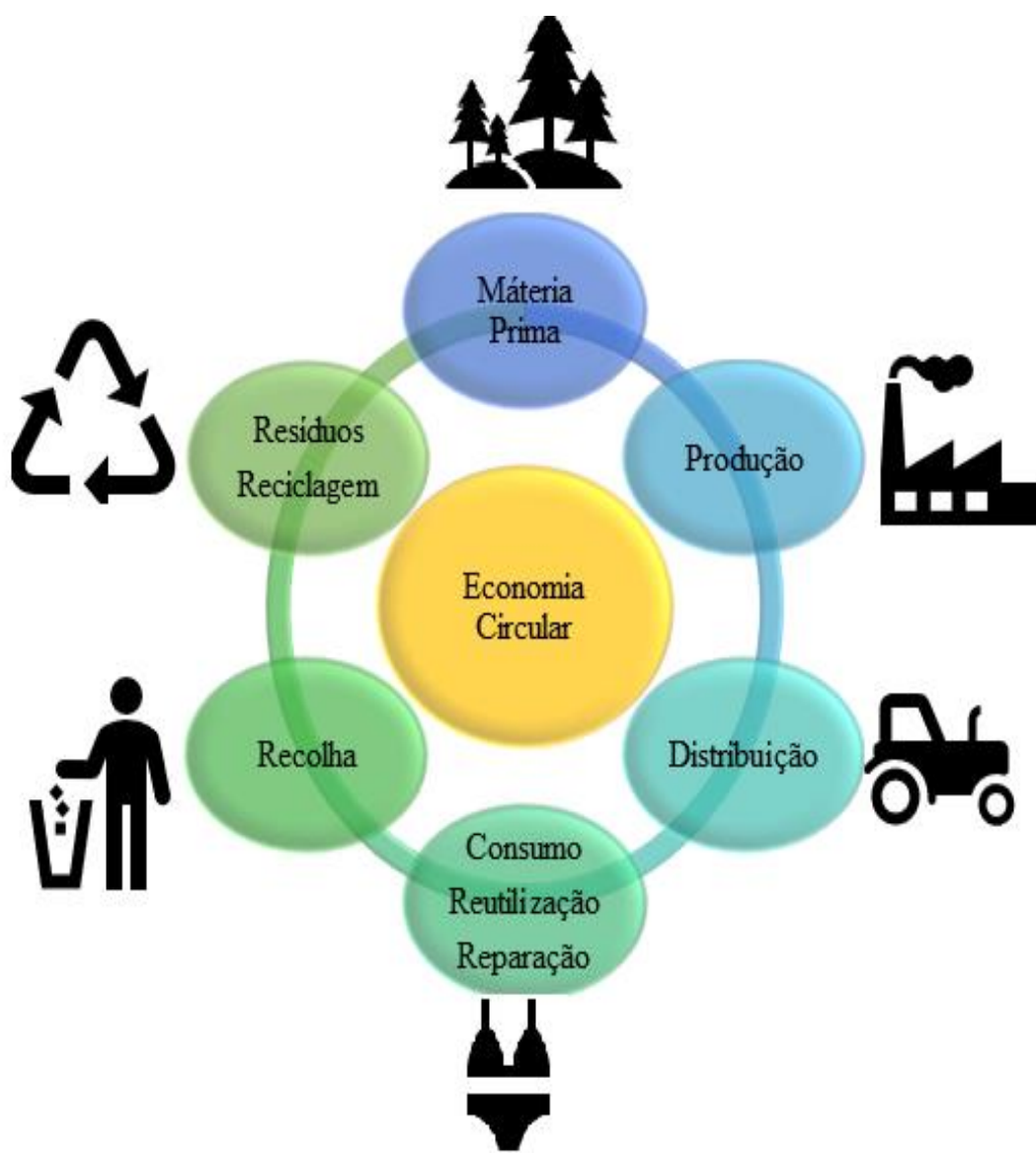


Figura 15 - Representação esquemática da Economia Circular (Adaptado de Benetto et al., 2018).

2.4 Valorização de resíduo agroindustriais - os resíduos da Pinha e da Videira

Todas as atividades antrópicas, geram resíduo. De acordo com o Decreto-lei nº Decreto-Lei nº 102-D/2020 de 10 de dezembro, na sua atual redação, resíduo são: “quaisquer substâncias ou objetos de que o detentor se desfaz ou tem a intenção ou a obrigação de se desfazer”. Os resíduos quando depositados de forma inapropriada, aumentam o potencial de poluição, principalmente se não foram sujeitos a um tratamento adequado. Podem contaminar o solo e água, devido à lixiviação dos compostos, causando problemas de saúde pública, a perda de biomassa e nutrientes.

Então de acordo o Decreto-Lei nº 102-D/2020 de 10 de dezembro:

O Governo considera prioritário reforçar a prevenção da produção de resíduo e fomentar a sua reutilização e reciclagem com vista a prolongar o seu uso na economia antes de os devolver em condições adequadas ao meio natural. Além disso, considera importante promover o pleno aproveitamento do novo mercado organizado de resíduo como forma de consolidar a valorização do resíduo, com vantagens para os agentes económicos, bem como estimular o aproveitamento de resíduo específicos com elevado potencial de valorização.

Portanto, a valorização de resíduo é uma das ferramentas mais utilizadas na gestão ambiental, e tem como objetivo proporcionar um destino adequado para os resíduos e assim reduzir a sua deposição em aterros, além de reduzir os custos dos processos e os impactos ambientais causados.

O setor agroindustrial de Portugal produz e rejeita uma elevada quantidade de resíduo. Os resíduos agroindustriais, podem ser definidos como resíduo produzidos em atividades resultantes do processamento de alimentos, produção de açúcar e álcool, madeira, entre outros (Viana, 2017). Contudo, conforme referido no Decreto-Lei nº 102-D/2020 de 10 de dezembro, com a sua atual redação: substâncias ou objetos resultantes de um processo produtivo podem ser considerados resíduos e não resíduo, podendo inclusive deixarem de ter o estatuto de resíduo como premissa. Este mecanismo apresenta vantagens para os operadores económicos e para a economia em geral, simplificando as formas de aproveitamento das substâncias, objetos ou produtos em causa.

No setor agroindustrial, uma das problemáticas encontrada é a geração de grandes quantidades de resíduo durante a transformação e processamento das matérias-primas. Uma grande fração dos resíduos produzidos não são tratados nem reaproveitados, podendo apresentar os potenciais riscos de contaminação de solos e águas, principalmente quando são

rejeitados de maneira imprópria (Viana, 2017). Os resíduos significam matérias-primas não utilizadas, ou seja, desperdiçadas e sendo da responsabilidade de quem produz.

Atualmente a floresta do continente português pode ser organizada em grandes grupos, ou formações florestais e um destes são os chamados de pinhais constituídos por povoamentos de *Pinus pinaster Aiton* e o *Pinus pinea*. Os pinhais são a segunda formação florestal, com uma área próxima de 1 milhão de hectares, sendo os ecossistemas florestais com maior redução na área ocupada (6º Inventário Florestal Nacional [IFN6], 2015). O *Pinus pinaster Aiton*, também conhecido como Pinheiro Bravo, ocupava um total em 713,3 mil ha em 2015, representando 22,1% da área florestal em Portugal Continental. Prevê-se que em 2030, este número aumente para áreas entre 727 mil ha e 789 mil ha (Tabela 2). O *Pinus pinea*, também conhecido como pinheiro Manso, ocupava cerca de 193,6 mil ha em 2015, representando 6% da área florestal de Portugal Continental (Tabela 2), e estima-se que em 2030 este esteja entre 202 mil ha e 233 mil ha. (Tabela 2). No entanto, em 2014 a Estratégia Nacional para as Florestas, observou diminuição de Pinheiro Bravo em Portugal afetados pelos incêndios e um crescimento na quantidade de Pinheiro Manso.

Tabela 2 - Espécies que ocupam as áreas florestais em Portugal Continental (Adaptado do IFN6, 2015).

OCUPAÇÃO DAS ÁREAS FLORESTAIS EM PORTUGAL CONTINENTAL								
Espécie	2015	% do	2030	% do	Variação	2030	% do	Variação
	(mil/ha)	total	(Min)	Total	(2015 - 2030)	(Max)	total	(2015 - 2030)
Pinheiro								
Bravo	713,3	22,1%	727	23%	2%	788	22%	10%
Pinheiro								
Manso	193,6	6%	202	6%	15%	233	7%	33%

Essas duas espécies têm uma enorme relevância económica e social em Portugal, sendo amplamente utilizadas pelas indústrias. A produção de pinha, fruto do pinheiro, é uma das principais atividades económicas do setor florestal em Portugal. A produção média de pinhas do pinheiro-bravo é de 1188,2 kg/ha, sendo um total de 602,7 mil t/ano. A produção média de pinhas do Pinheiro Manso é de 2062,2 kg/há, no total são 330 mil t/ano (IFN6, 2015).

O Pinheiro Bravo é uma das principais espécies florestais em Portugal que gera a maior quantidade de resíduo e resíduos, com a produção anual aproximada de 543 867 t/ano. Por outro lado, o Pinheiro Manso, apesar do aumento da população devido ao interesse crescente nas pinhas, estima-se que produza 76 712 t/ano de resíduo florestal (Tabela 3) (Gabinete de planeamento, política e administração geral [GPP], 2021).

Tabela 3- Quantidade estimada de biomassa florestal residual (Adaptado de GPP, 2021).

QUANTIDADES ESTIMADAS DE RESÍDUO FLORESTAIS						
Espécie (t/ano)	Norte	Centro	Aml	Alentejo	Algarve	Total
Pinheiro Bravo	168 547	331 474	9 108	31 108	3 630	543 867
Pinheiro Manso	0	0	5 443	53 449	17 820	76 712

Normalmente a casca da pinha é rejeitada, mas este resíduo leva um tempo significativo para se decompor. Uma casca não utilizada contém muitos polifenóis, um material lenhocelulósico valioso (Lima et al., 2007) que deve ser aproveitado devido ao seu alto valor, conforme destacado por Conforti e Lupano em 2007. Cerca de 15% da massa da pinha é geralmente descartada após a remoção, resultando de uma grande quantidade de biomassa não utilizada (Rezende, 2016) Embora haja várias maneiras de valorizar a pinha, em Portugal ainda se desperdiça uma grande quantidade desta matéria-prima, cujo potencial não é aproveitado pelas indústrias (GPP, 2021).

Pesquisas realizadas indicam que quase tudo é valorizado no Pinheiro Manso: a madeira, há séculos é utilizada pela indústria naval portuguesa por causa da sua flexibilidade, resistência e durabilidade. A resina possui um elevado teor em limoneno, podendo atingir os 85%, o que a torna muito apreciada na indústria de perfumaria. Outras pesquisas indicam que o revestimento da semente é fonte de taninos, por isso pode ser utilizada em curtumes (Costa et al, 2008). As pinhas, depois da extração do pinhão, podem são valorizadas como biomassa para energia, podendo ser utilizada como combustíveis para caldeiras de fábricas de cortiça e de cerâmica (Martínez, 2008) e serem utilizadas como cobertura do solo de jardins.

No caso do resíduo da videira, a situação não muda. Portugal está entre os mais relevantes países na produção de vinho. De acordo com informações do Instituto Nacional de Estatística INE, de 2011 a 2020, a área dedicada ao cultivo de vinha em Portugal diminuiu, passando de 179 473 ha e para 175 669. A casta Alvarinho, casta de uva branca portuguesas, ocupa cerca de 3 200 ha.

Segundo o INE, em 2023 a produção de vinho alcança uma importância económica considerável, com a média anual de 7,5 milhões de hectolitros (hl), representando um acréscimo de 10% face à campanha 2022/2023. Em comparação com a média das cinco campanhas anteriores, verifica-se um aumento de produção de 13% (Tabela 4).

Tabela 4 - Produção de Vinho em Portugal dos últimos 6 anos (Adaptado do INE, 2023).

PRODUÇÃO						
Culturas	2018	2019	2020	2021	2022	2023
Vinho (1000 hl)	5840	6302	6226	7146	6622	7 284

Porém, anualmente a indústria portuguesa produtora de vinho gera várias toneladas de resíduo e resíduos. Para produzir 100 litros de vinho branco são gerados 31,17 kg de resíduos (Costa & Belchior, 1972). Estima-se que, cada ha de vinha produza 1,75 t de resíduo da poda (Ibero Massa Flores citado por biovino, 2021). Os resíduo e resíduos produzidos da videira são o engaço, bagaço, bagos entre outros, sendo 80 a 85%, resíduo orgânicos (Ventosa et al., 2011). Estima-se que o engaço represente cerca de 12% da quantidade total de resíduos de uma vinícola (Morais, 2020).

Segundo Marçal (2014), os resíduos gerados durante a produção de vinho, como o engaço, bagaço e outros, têm um alto potencial de aproveitamento. Abundante em polifenóis como a pinha, este resíduo apresenta diversas oportunidades de ser valorizado (Silva, 2017). Extrair, caracterizar, quantificar e avaliar os compostos bioativos destes resíduos é fundamental para determinar seu potencial de aplicação. No processo de vinificação são gerados 25% de resíduos sólidos (Organisation internationale de la Vigne et du Vin [OIV], 2018). Estima-se que a Europa produza cerca de 15 milhões de t/ano de resíduos da videira (Morais, 2020).

A poda gera 700 mil t/ano de resíduo, que podem ser triturados e misturados ao solo para enriquecê-lo (Novello, 2014 citado por Morais, 2020). Estes resíduos também podem ser utilizados como biocombustíveis e pellets para geração de energia. O engaço, sendo rico em proteína, pode ser usado para alimentar animais ou ser incorporado na compostagem para ser utilizado como composto orgânico mais tarde. Pode ser utilizado como bio adsorvente para retirar cromo de soluções aquosas. Conforme a pesquisa de Barros (2012), devido à presença de ácidos hidroxinamicose e flavonóides, o engaço pode ser utilizado como antioxidante. O resíduo da uva contém vários compostos, tais como ácidos fenólicos, flavonoides e taninos,

com grande capacidade de combate a pragas, doenças e no controle de plantas invasoras (Morais, 2020). As sementes da uva possuem em torno de 12-20% de óleo, variando de acordo com a variedade e o estágio de maturação da semente. Aproximadamente 3 milhões de t/ano são descartadas globalmente. Podem ser apreciados como uma fonte de energia renovável, pelas indústrias farmacêuticas em produtos cosméticos, e também podem ser empregados em alimentos (Morais, 2020). Atualmente em Portugal, existem dois projetos de valorização e gestão de resíduos do processamento da videira, o WINESENSE e o SUSTAVINO (Spigno et al., 2017)

2.5 Caracterização dos resíduos da Pinha e da Videira.

Para compreender e avaliar o potencial dos resíduos da videira e da pinha como matéria-prima, é fundamental realizar uma análise detalhada do material. Especial interesse prende-se com a identificação dos componentes da parede celular, do seu teor de água e o pH, teor de cinzas e extratáveis.

Quanto à taxonomia, ou classificação botânica, o pinheiro encontra-se no grupo das Gimnospermas (Joly, 2007)., usualmente chamadas de coníferas ou resinosas, e videira no grupo das Angiospermas dicotiledônea que faz parte da família Vitaceae e pertence ao gênero *Vitis* (Alvarenga et al., 1989). Os resíduos destas plantas possuem composição química diferenciadas entre si (Klock & Andrade, 2013).

O teor de água condiciona diversos fatores da amostra como a sua degradação causada por fungos. Materiais com teor de água acima de 20% são suscetíveis ao ataque por fungos. A água também atua na temperatura de amolecimento da lenhina, onde esta decresce com o aumento do teor de humidade (Klock & Andrade, 2013). Além de influenciar na parte química no comportamento do material, também pode influenciar na valorização do resíduo, pois teor de água com valores abaixo de 50% são economicamente viáveis para valorização energética.

O pH é outro parâmetro que influencia a amostra, sendo este o potencial hidrogeniônico das amostras. Este importante fator interfere no desenvolvimento de produtos, processos de fabricação, nomeadamente no tingimentos e estabilidade das amostras. Determinada condição de pH pode influenciar na precipitação de elementos químicos como exemplo metais pesados, também pode afetar a atividade biológica dos materiais,

nomeadamente no retardamento ou aceleração da sua degradação por fungos e bactérias (Celestino, 2010)

Os componentes macromoleculares constituintes da parede celular influenciam de maneira direta o uso das amostras. A parede celular vegetal é constituída 90% por polissacarídeos. A holocelulose (Figura 16), corresponde à soma de todos os polissacarídeos, englobando a celulose e hemiceluloses, é o componente maioritário nas espécies vegetais, tanto nas angiospermas, quanto nas gimnospermas, contudo em proporções diferentes (Klock & Andrade, 2013). Afetam os processos de conversão bioquímicos e são importantes para valorização dos resíduos.

A lenhina, também esquematizada na Figura 16 é um dos principais componentes vasculares das plantas. A lenhina confere rigidez à parede celular, liga a celulose e hemiceluloses, tem um papel importante no transporte de água, nutrientes e metabólitos, além de proteger os tecidos contra o ataque de microrganismos, proporcionando resistência mecânica as plantas (Klock & Andrade, 2013). Conhecer os teores de lenhina de uma amostra vegetal é importante para a determinar a sua digestibilidade como forragem e facilitar a extração de celulose. A razão celulose/lenhina afeta os processos de conversão bioquímicos e também a valorização de resíduos da madeira. Uma amostra que tem 25-50% de celulose e 20-25% de lenhina, apresenta maior versatilidade em processos na fermentação (Mckendry, 2002).

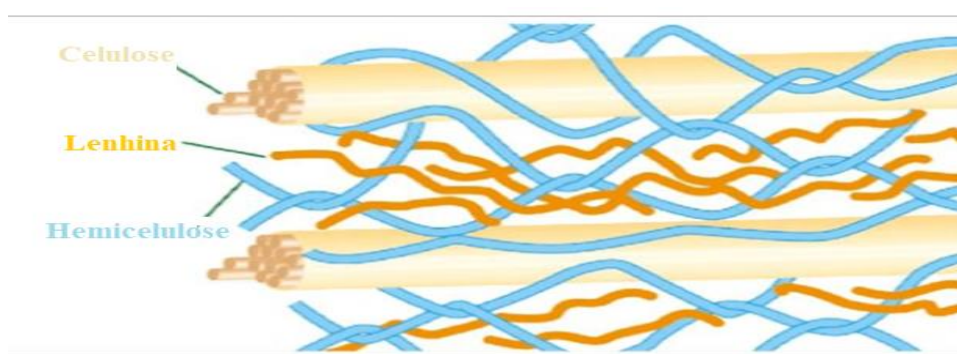


Figura 16 - Macromoléculas da parede celular da planta (Benini, 2015).

No vegetal também existem substâncias que são responsáveis por certas propriedades como o cheiro, o gosto, a cor, entre outros, compostos estes que não se encontram na parede celular. Embora estes componentes contribuam somente com uma pequena percentagem da massa, podem influenciar nas propriedades e na qualidade do material. Estes compostos são

denominados de extratáveis (Klock & Andrade, 2013). Os extratáveis (Figura 17) são compostos orgânicos não estruturais, da parede celular, geralmente formados a partir de ácidos gordos, álcoois, fenóis, terpenos, esteroides, resinas ácidas, resinas, ceras e que como tal podem ser removidos sem alterar a sua estrutura. Existe uma enorme variedade de extratáveis que podem ser removidos com solventes. Estes são divididos em grupos químicos em que se incluem os compostos aromáticos (fenólicos) como os taninos que podem ser divididos em taninos hidrolisáveis e taninos condensados, os estilbenos, os flavonóides e os lenhanos. Outro grupo de compostos são os terpenos e terpenóides que são derivados do isopreno e englobam um grande grupo de substâncias naturais. Nos compostos alifáticos encontram-se os ácidos gordos saturados e insaturados que são encontrados em forma de ésteres com glicerol (gordura e óleo) ou com álcoois de cadeia longa (ceras). Encontram-se também os álcoois alifáticos e os esteróis aromáticos (Klock & Andrade, 2013).

As cinzas (Figura 17) são componentes minoritários, contudo presentes em diversas espécies. São compostas por pequenas quantidades de Cálcio (Ca), potássio (K), Magnésio (Mg) e outros, constituindo as substâncias minerais das espécies. O teor de cinzas depende não só da espécie em causa, como também da parte da planta em análise. Para a valorização do resíduo é fundamental entender a composição inorgânica da amostra. O teor de cinzas, influencia tanto nos processos termoquímicos como bioquímicos, em baixas percentagens nas amostras, são favoráveis a valorização com fertilizante de solo e/ou corretivo do pH de solos ácidos, outra forma de valorização é a incorporação da cinza em materiais da construção civil (argamassas, alfalto, etc) (Silva, 2016).

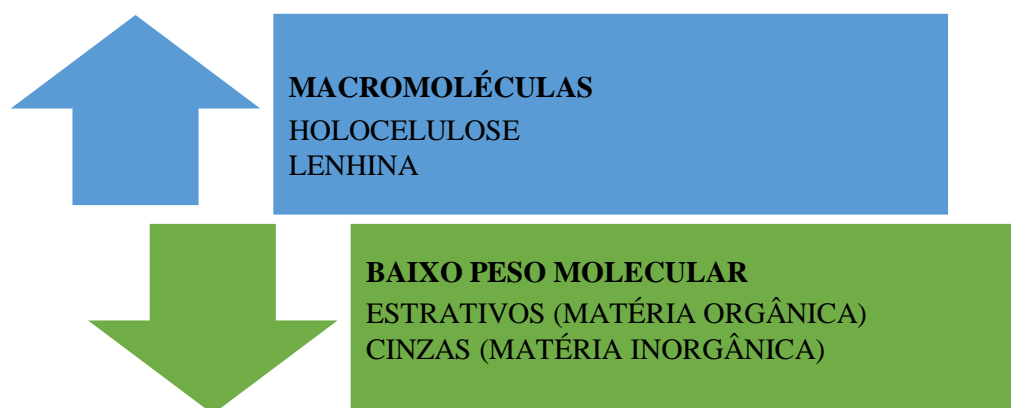


Figura 17 Esquema da composição química dos vegetais (Adaptado da Klock & Andrade, 2013).

2.6 Corantes

Os corantes são substâncias que proporcionam a cor ao tecido por um processo que altera, temporariamente, a estrutura cristalina das substâncias coloridas. São amplamente utilizados pela indústria têxtil, farmacêutica, alimentar, cosmética, de plásticos e papel (Freitas, 2016). As principais características de um bom corante são a sua estabilidade à luz visível (400 a 700 nm). Os corantes possuem três partes da sua estrutura que são importantes: cromóforo, o cromogéneo e o auxóchromo, com diferentes funcionalidades, como representado na Figura 18 (Guaratini & Zanoni, 2000).

O cromóforo (Figura 18) é um grupo com ligação insaturada que absorve e reflete luz e permite obter um tom, responsável pela cor do corante resultante da absorção de radiação visível (Cardoso, et al., 2013). O cromogéneo (Figura 18) retém o cromóforo e determina o tom final e a afinidade do corante com a fibra, solidez e estabilidade. O auxóchromo (Figura 18) um grupo que pode ser ácido ou básico, que têm a capacidade de ligar o cromogéneo à substância a ser corada (Chakraborty, 2010). A ligação química entre os corantes e as fibras são resultados de diferentes forças de atração: forças de Van der Waals e pontes de hidrogénio, ligações covalentes e iónicas (Cardoso et al., 2013).

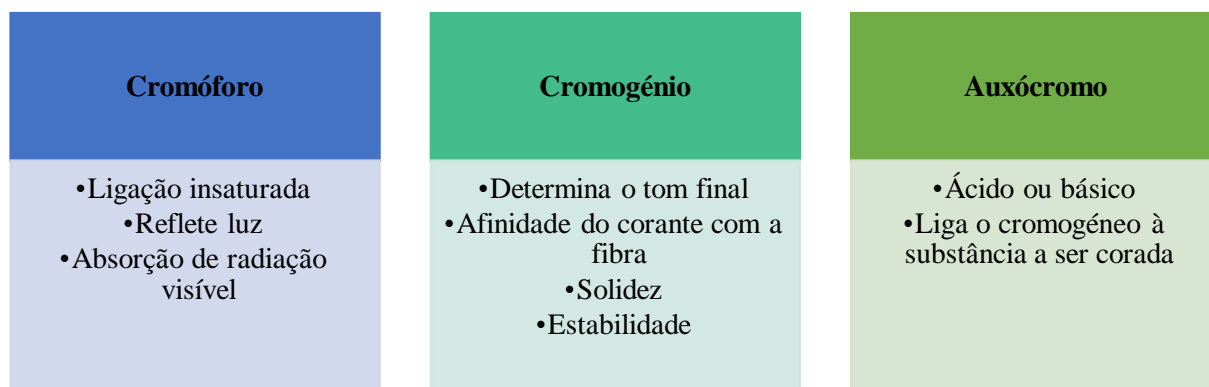


Figura 18- Esquematização da funcionalidade das três partes da estrutura do corante: o cromóforo, o cromogéneo e o auxóchromo (Adaptado de Cardoso, et al., 2013).

Os corantes podem ser classificados pela sua fonte: natural e sintética. Até 1856, os corantes eram obtidos a partir de fontes naturais, especialmente de origem vegetal, contudo, apresentavam pouca fixação nas fibras. Surgiu o primeiro corante sintético em 1856, descoberto acidentalmente por William Henry Perkin. Este corante recebeu o nome de maveína. Este tornou-se o primeiro corante orgânico a ser produzido em larga escala (Guaratini & Zanoni, 2000). Estima-se que nos últimos 100 anos, milhões corantes sintéticos

foram produzidos e que existem atualmente 2000 tipos de corantes sintéticos utilizados pela indústria têxtil. A grande produção destes corantes é justificada pela constante necessidade de cores novas e devido à diversidade de fibras existentes no mercado, uma vez que cada tipo de fibra requer corantes com características próprias e bem definidas (Guaratini & Zanoni, 2000).

Há vários tipos de corantes naturais que podem ser de proveniência animal, mineral ou vegetal. Alguns tipos de corantes vegetais, suas características e cores são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5- Corantes naturais de origem vegetal.

Corantes	Característica	Cores	Referência
Berberina	É alcalóide isoquinolínico	Amarelo	Yusuf et al 2017
Flavonoides	Estabilidade à luz e à lavagem adequadas à sua aplicação aos têxteis	Amarelo (isoflavonas) Amarelo (flavones, flavonol) Laranja (auronas) Vermelhos e azuis (antocianinas)	Yusuf et al 2017
Taninos	Podem ser mordentes Solúveis em água Precipitam as proteínas	Amarelo Castanho Cinza Preto	Bhat, 1998
Antraquinona	Pode ser mordente Boa solidez a água e luz	Vermelho Azul Amarelo	Araújo,2005

2.7 Corantes naturais e sua obtenção

Os corantes naturais são extraídos das suas fontes para aplicação em têxteis por várias técnicas, solventes e parâmetros (temperatura, pH). Para a extração de corantes naturais a seleção do solvente é a parte mais importante, este proporcionará características ao corante

que irá facilitar a interação do corante com a fibra. A extração do corante do substrato, depende diretamente da composição química de cada amostra estudada.

Existem diversos tipos de solventes que permitem a extração do corante natural. Podem ser polares como metanol, etanol ou acetato de etilo, água ou acetona, e são utilizados para extração de compostos hidrofílicos. Podem ainda ser apolares como diclorometano, extrai componentes apolares. Soluções de sais metálicos também são muito utilizadas para a extração de corantes, uma vez que estes sais têm como objetivo melhorar o tingimento e as propriedades de solidez da cor, além de permitir o desenvolvimento de várias tonalidades com o mesmo corante (Ibrahim et al., 2010).

2.8 Caracterização dos extratos de corantes.

O valor do pH do extrato é um dos principais fatores que afetam a reatividade dos corantes para tingimento, além de influenciar na tonalidade e no rendimento do processo de tingimento (Silva, 2017). O pH também possui uma importância no que diz respeito à coloração com flavonoides, em particular das antocianinas, pois quanto mais ácida as soluções mais estáveis se tornam, devido à estrutura molecular (Pires, 2020).

O teor de compostos fenólicos é uma característica do corante que influencia no tingimento, ou seja, na reatividade do corante com a fibra. Os compostos fenólicos são classificados pela sua estrutura de origem, pela sua função biológica e pela sua natureza química. Esta dividida em classes, conforme o número de anéis fenólicos que possuem e estruturas que ligam estes anéis entre si. Divide-se em quatro classes: os ácidos fenólicos, flavonóides, lenhanos, estilbenos e outros compostos fenólicos (tanino) (Neveu et al., 2010).

Os flavonoides englobam uma classe muito importante de substância colorida naturais, encontrados com frequência nos vegetais. São divididos em diferentes grupos de compostos, entre eles as antocianinas, flavonoides, flavonas, isoflavonas e calconas (Figura 19). As antocianinas são a maior classe de substâncias coloridas do reino vegetal. Podem ser encontradas nas flores, frutos e demais plantas superiores. As formas de antocianinas diferem, o que confere grande diversidade a esse grupo de substâncias. Na planta possui o papel de atrair os animais para a polinização e distribuição de sementes e assim como os outros flavonoides, exerce a ação de resistência das plantas contra-ataques de patógenos (Smeriglio et al, 2016).

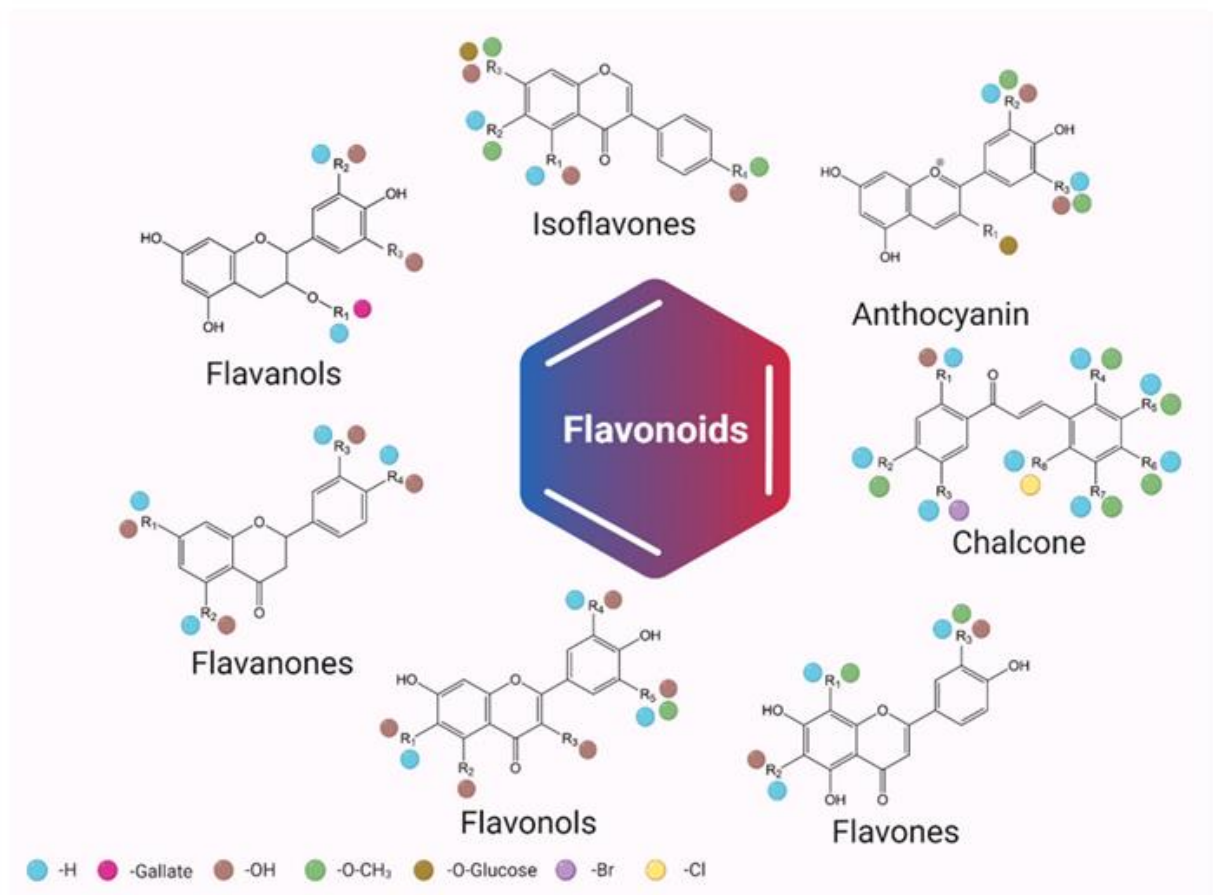


Figura 19 - Classificação dos flavonoides e as suas possíveis estruturas químicas (Detcanu et al., 2022).

Taninos são polifenóis com massa molecular variável, que diferem da maioria dos outros compostos fenólicos naturais (Bhat et al., 1998). São compostos solúveis em água quente que possuem a capacidade de precipitar as proteínas a partir de soluções, sendo tão utilizadas na indústria de curtumes. Para além de serem corantes naturais, auxiliam na afinidade das fibras com outros corantes. Ao misturar-se com outros corantes naturais dão origem a diferentes tonalidades como amarelo, castanho, cinza e preto. Geralmente são classificados em dois grupos: hidrolisáveis (pirogalol) e condensados (proantocianidinas) - Figura 20. Os hidrolisáveis são uma porção de açúcar e ácidos orgânicos e por hidrólise produzem ácido gálico e ácido elágico. Taninos condensados são mais abundantes em cascas de árvores.

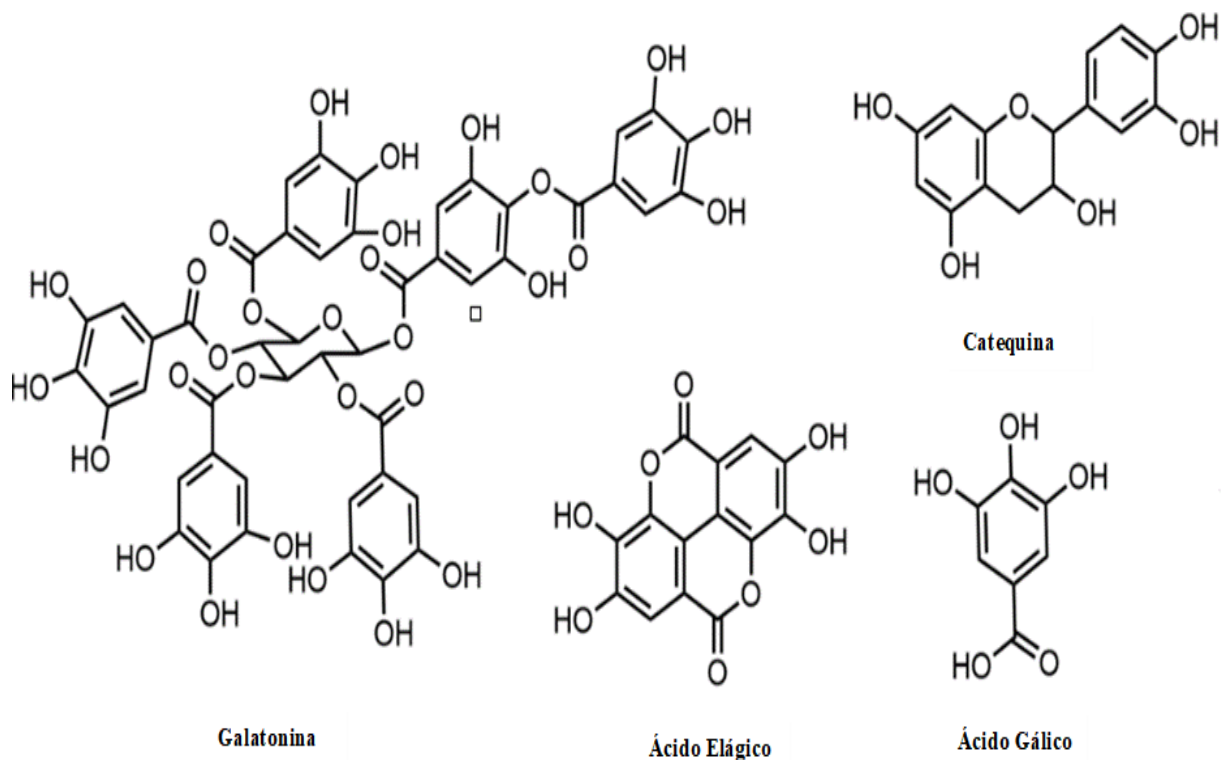


Figura 20- Estrutura química dos taninos (Adaptado de Cui et al, 2022).

Outro grupo importante de compostos presentes nas plantas e que podem ser extraídos são os antioxidantes, que mesmo em pequenas concentrações retardam ou inibem a ação do oxigênio nos restantes compostos presentes no extrato (Ribeiro, 2016). Possuem a função de capturar os radicais livres e inibir ou interromper as reações oxidativas (Silva et al., 2010). Podem ser o ácido ascórbico (vitamina C), os carotenoides e/ou os compostos fenólicos. Os antioxidantes são divididos em dois grupos: os primários que têm a capacidade impedir a oxidação que ocorre com os radicais livres, doando um átomo de hidrogênio ou elétrons para estabilizar a substância. Os secundários, atuam na inativação das reações do oxigênio e convertem os hidroperóxidos em espécies não-radicaais, absorvendo também a radiação UV. Existem mais de 8000 compostos fenólicos em plantas, que agem como antioxidantes (Silva et al., 2010).

2.9 Fibras têxteis e fibra de algodão

As fibras têxteis podem ser naturais ou sintéticas. As fibras têxteis são o termo genérico, para vários tipos de material, formam os elementos básicos para fins têxteis. São classificadas de naturais quando extraídas na natureza exemplos, fibras têxteis de origem animal (lã, caxemira, seda), origem vegetal (algodão e linho) e origem mineral (amianto). As sintéticas são as produzidas em processos industriais, como a viscose e lyocell, as poliamidas e os poliésteres (Kuasne, 2008).

O algodão é o tecido mais utilizado no tingimento com corantes naturais. É constituído por celulose e uma pequena percentagem de impurezas como ceras naturais, pectina, matéria colorida, e compostos de azoto (Duarte, 2021). A fibra do algodão possui três camadas: a cutícula (Figura 21) é a camada externa do algodão, formada por ceras e pectinas, o que torna esta camada resistente a água. A camada primária, constitui 3% da fibra, sendo a camada intermediária. A camada secundária, é formada 95% de celulose, possui várias subcamadas celulósicas sobrepostas, o que a torna mais espessa. Esta também é responsável pela resistência mecânica das fibras, apresentando elevada cristalinidade. No interior possui um canal central chamado lúmen (Boaventura, 2018).

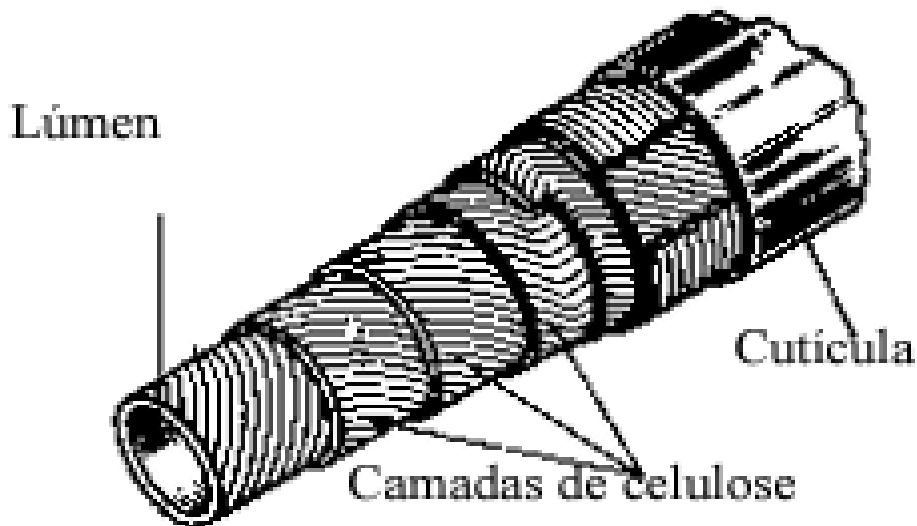


Figura 21- Estrutura da fibra do algodão, aumentada aproximadamente 500 vezes (Kuasne, 2008).

A celulose aparece em longas cadeias, unidas pelos grupos hidróxidos (OH), dispostas paralelamente formando uma espiral. Este arranjo confere a fibra, grande resistência e

estabilidade dimensional. O grupo OH pode sofrer modificações nos procedimentos de tingimento e ou acabamentos (Boaventura, 2018). Além disso possui a capacidade de absorção água (cerca de 50% da sua massa) e a facilidade de tingimento e resistência do algodão (Kuasne, 2008).

2.10 Tingimento do Têxtil

Após o processo de extração do corante e escolha da fibra, o próximo passo é a aplicação de corantes naturais em têxteis, o chamado tingimento. Geralmente o processo de tingimento envolve três etapas: preparação, tingimento e acabamento (Cardoso et al., 2013).

Na etapa da preparação, o tecido é preparado para tingimento e as impurezas indesejadas são removidas (Cardoso et al., 2013). Alguns tecidos são tratados com mordentes, principalmente quando se utiliza corantes naturais para o tingimento. Mordentes são produtos utilizados para criar uma ponte que liga a fibra ao corante, fazendo com que o corante natural penetre e permaneça na fibra, tornando-a mais resistente a fatores externos. Os mordentes mais utilizados são sais metálicos, que aumentam o rendimento da aplicação do corante e melhoram a solidez da cor (Ibrahim et al., 2010). Cita-se como mais comuns como o sulfato ferroso, sulfato de alumínio, sulfato de cobre e o alúmen de potássio, sendo este o mais barato, disponível e ecologicamente seguro (Samanta & Konar, 2011).

Após o pré-tratamento ocorre o tingimento, que envolve reações químicas entre a fibra e o corante que dependerá da natureza do corante, dos seus constituintes químicos (Guarattini & Zanoni, 1999). O tingimento pode ser contínuo e descontínuo, dependendo do tipo de material e tamanho do lote (Trophicolor, s.d.). No processo contínuo a fibra entra numa linha de banhos onde ocorre o tingimento e sequencialmente a lavagem. Normalmente este processo é utilizado em uma linha de produção de grande escala. À medida que a fibra passa nos banhos, o excesso de humidade já vai sendo retirado por cilindros que exercem uma determinada pressão (*foulard*). Em seguida, o corante é fixado através da circulação do ar quente (*pad-dry*) ou vaporização (*pad-staem*), repouso a frio (*Pad-Batch*) repouso a quente (*Pad-Roll*) ou banho novo (*Pad-Jigg*) (Piccoli, 2008).

O processo descontínuo, ou por esgotamento indicado para peças com metragens reduzidas ou produção pequena (Trophicolor, s.d.). Neste tipo de processo, o tingimento não pode ser rápido, para não provocar má homogeneidade, nem lenta para não provocar a hidrólise dos corantes ou e uma possível degradação da fibra. Normalmente as soluções

diluídas de corante relativamente ao banho variam entre 1:5 e 1:20 (Broadbent, 2001). Este tipo de tingimento é constituído por três fases importantes: difusão, adsorção e tratamento final. Este tipo de tingimento é constituído por três fases importantes: difusão, adsorção e tratamento final.

Na difusão do corante no banho à superfície da fibra, a solução fica em contacto contínuo com toda a fibra (Cardoso et al., 2013). Como a fibra e o corante podem não ficar completamente misturados, algumas zonas da fibra ficam mais acessíveis ao corante do que outras. Para garantir uma uniformidade de absorção, é necessária uma agitação mecânica constante, além do controle da temperatura e do pH (Gomes, 2022).

Na fase da absorção do corante na superfície da fibra, o tecido permanece em contacto com o corante por um período e a uma temperatura pré-definida até se atingir o equilíbrio entre a concentração de corante na fibra e no banho (Cardoso et al., 2013). Este processo inicia-se com o banho de tingimento à temperatura ambiente e que aumenta gradualmente para uma temperatura final que depende do tipo de corante. Este aumento de temperatura promove-se a migração das zonas com mais corante (mais escuras) para as zonas com menos corante (mais claras) (Gomes, 2022).

No tratamento final, o corante hidrolisado é retirado, ou seja, corante que não reagiu com a fibra, para se conseguir o máximo grau de solidez. Esta é a fase onde ocorre o maior consumo de água (Piccoli, 2008). Ao finalizar o tingimento, ocorre o acabamento do tecido, com utilização de compostos químicos que aumenta a qualidade do têxtil (Cardoso et al., 2013).

2.11 Tecnologias de controlo de qualidade

Durante o uso, os têxteis são expostos a fatores externos, como luz, lavagem, suor, entre outros. A solidez da cor refere-se à resistência das cores têxteis a fatores externos. As falhas de qualidade em termos de solidez da cor, entre outras, contam-se entre as principais razões para os consumidores abandonarem os têxteis. O aumento da durabilidade permite que os consumidores usem as peças de vestuário durante mais tempo, evitando geração de mais resíduo e até mesmo estimulando negócio circulares, como serviços de reutilização, aluguer, reparação dos têxteis, criando assim oportunidades de novos negócios (CE, 2022). Nos processos produtivos da indústria têxtil, e em particular do tingimento de fibras, os

acabamentos são sujeitos a testes de controlo de qualidade e de avaliação do rendimento da cor.

Atualmente há uma larga gama de ensaios de controlo de qualidade, e para escolher quais os testes que são necessários é preciso que considerar a aplicação do têxtil e quais serão as condições em que ele será submetido. No caso do presente estudo foram realizados testes de solidez à luz artificial e à água (Tabela 6).

Tabela 6 - Testes de Solidez da cor realizados no estudo (EN ISO 105 Têxtil - Testes de solidez dos tintos).

Solidez à Luz artificial	NP EN ISO 105-B02 Têxtil - Têxteis - Ensaio de solidez dos tintos - Parte B02: Solidez dos tintos à luz artificial: Lâmpada de arco de xénon (ISO 105-B02:2014)
Solidez à água	NP EN ISO 105-E01 Têxteis - Ensaio de solidez dos tintos - Parte E01: Solidez dos tintos à água (ISO 105-E01:2013)

O ensaio de solidez a luz e a água tem como objetivo determinar a diferença de cor entre as amostras padrão previamente analisado no espectrofotómetro e as amostras expostas a fatores externos. Os Ensaio de solidez à luz são realizados para medir as mudanças do tecido tingido quando expostos à luz artificial que simular a luz solar. O corante absorve a energia da luz e as moléculas são decompostas ou reorganizadas podendo causar uma mudança na cor. Este mecanismo é diferente, para cada fibra e corante, principalmente devido à oxidação dos corantes ao serem expostos a luz e temperaturas. A exposição dos corantes aos raios UV pode resultar na rutura das ligações químicas, especialmente nos grupos insaturados que formam o cromóforo. Os ensaios de solidez da cor à água são realizados para medir a resistência da fibra tingida, à água.

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste estudo foram utilizados dois tipos de resíduos agroindustriais: da produção do vinho, a videira e da exploração do pinheiro, a pinha. Os resíduos da vinha, são o engaço, grainhas e bagaço da casta Alvarinho, recolhidos em setembro de 2022 na Quinta do Soalheiro em Melgaço Portugal (Figura 22). Esta casta é típica portuguesa, originária de Melgaço, Região dos Vinhos Verdes, é atualmente plantada em diversas regiões de Portugal. Os resíduos da videira tiveram acondicionamentos diferentes antes de chegarem ao laboratório. Uma parte foram colocados em sacos abertos, expostos ao ar, enquanto outra parte foi colocada em sacos fechados, não expostos ao ar, com o objetivo de analisar a decomposição do material ao longo de seis semanas, enquanto uma terceira parte não recebeu nenhum tipo de tratamento.



Figura 22- Os resíduos da vinha, são o engaço, grainhas e bagaço da casta Alvarinho (adaptado de Tonon et al., 2018).

Outro resíduo agroindustrial utilizado foi a mistura das pinhas do Pinheiro Bravo (*Pinus pinaster Aiton*) e Pinheiro Manso (*Pinus pinea L.*) (Figura 23). As pinhas foram recolhidas em dezembro de 2022, na região de Viseu-Portugal. Para avaliar o processo de tingimento foi utilizada uma fibra de algodão, que sofreu um pré-tratamento, tendo sido cationizada.



Figura 23 - Pinhas do Pinheiro Bravo (*Pinus pinaster Aiton*) e Pinheiro Manso (*Pinus pinea L.*) (adaptado de Marques et al., 2008).

Antes dos ensaios, as amostras foram secas em estufa a 65 °C para remover a água e evitar deterioração. Foram moídas em um equipamento de moinho de corte RETSCH SM 300. Depois peneiradas no agitador de peneiros RETSCH S200 (Figura 24), considerando para os ensaios consequentes a granulometria entre 250 µm e 2 mm de diâmetro.



Figura 24 - Agitador de peneira RETSCH S200.

3.1 Determinação do teor de água

O teor de água presente na amostra foi determinado por gravimetria. Este método baseia-se no registo da perda de massa da amostra, antes e após secagem. Essa análise foi realizada em uma Balança de humidades MB120 OHAUS EUROPE GMBH (Figura 25). Foi pesado no equipamento aproximadamente 2 g de massa de amostra húmida. O equipamento após secar a amostra, calculou a diferença das massas (húmida e seca), consequentemente, é determinado o teor de água em percentagem. O procedimento foi feito em triplicado.



Figura 25- Balança de humidades MB120 OHAUS EUROPE GMBH.

3.2 Determinação do pH

A determinação do pH foi feita pelo método de extração em água quente e leitura com um elétrico de pH (marca XS) (Figura 26). Foram colocados 25 g de amostra com 200 g de água destilada em um balão de fundo redondo e levado numa manta de aquecimento, onde foi mantida durante 5 minutos, com agitação. Após arrefecer a solução, foi filtrada e medido o pH. O procedimento foi feito em triplicado.

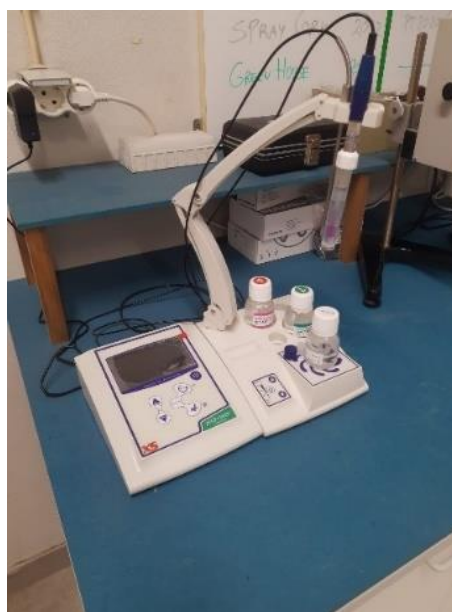


Figura 26 - Eléctrodo de pH (marca XS)

3.3 Determinação do teor de cinzas

O teor de cinzas (fração inorgânica) foi determinado de acordo com o método TAPPI T211 om-02 (2002) (anexo 2), método de calcinação em mufla. Foram pesados os cadinhos com aproximadamente 2 g de massa seca de amostra (m_a), e colocados na mufla (Figura 27) permitindo o aquecimento da temperatura ambiente até 575°C, permanecendo a esta temperatura por 4 horas até massa constante. O procedimento foi feito em triplicado. Após serem retirados da mufla foram colocadas em um exsiccador, medindo-se a massa do cadinho com as cinzas (m_c) antes de calcular o teor de cinzas totais, conforme a equação 1.

$$\text{Cinzas (\%)} = \left(\frac{m_c}{m_a} \right) \times 100 \quad (1)$$

Os dados das massas foram quantificados em gramas.

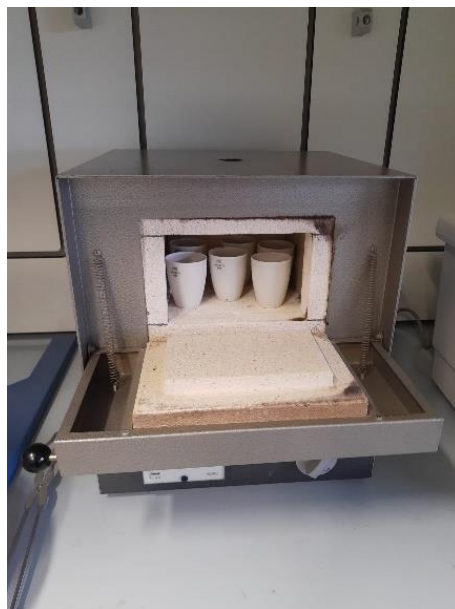


Figura 27 – Mufla.

3.4 Determinação do teor de extratáveis

O teor de extratáveis foi avaliado de acordo com a metodologia definida na norma Tappi T 204 cm-97 (anexo 3). Os extratáveis são vários tipos de moléculas, com diferentes

polaridades, pelo que são necessários diferentes solventes para proceder à sua extração (TAPPI, 1997). Inicia-se com a extração de grupos de compostos apolares, com utilização de diclorometano, prosseguindo-se para moléculas de maior polaridade, extraindo-se com etanol e por fim com água quente. No conjunto balão-extrator (Figura 28), onde foram colocados 4 g de massa da amostra seca (m_a) e 150 mL de solvente, foi colocado numa manta de aquecimento. As extrações ocorreram durante 6 horas para o diclorometano, seguida de 12 horas com o etanol e mais 12 horas com a água destilada, tendo-se recuperado cada balão, previamente pesado, com o respetivo solvente. Após este tempo, os balões são secos na estufa a 105° C (m_e) durante uma hora, após a qual são arrefecidos em exsiccador por 30 minutos. O procedimento foi feito em triplicado. O cálculo do teor de extratáveis (TE) foi realizado de acordo com equação 2.

$$TE (\%) = \left(\frac{m_e}{m_a} \right) \times 100 \quad (2)$$

Sendo, m_e a massa de sólidos secos em estufa (g); m_a a massa da amostra (g).



Figura 28 - Conjunto balão-extrator.

3.5 Determinação do teor de lenhina Klason

O teor de lenhina foi determinado pelo método de Klason, descrito na norma Tappi T 222 om-22 (anexo 4). De acordo com esta norma (TAPPI T 222 om-22 2002c), são utilizadas aproximadamente 0,350 g de amostra (m_a) moída, sem humidade nem extratáveis e são realizadas duas hidrólises sequenciais. Na primeira coloca-se 3 ml de ácido sulfúrico, a 72%, com a amostra num banho termostático a 30 °C durante uma hora, agita-se vigorosamente até não haver mais partículas visíveis. Na segunda hidrólise, à massa da primeira hidrólise são adicionados 84 mL de água destilada, reagindo em autoclave (Astori) (Figura 29), a 120 °C durante uma hora. Decorrido o tempo referido, o frasco é arrefecido e o material é filtrado por vácuo e seco em estufa a 60 °C, de um dia para o outro, seguido de uma hora a 100 °C. O procedimento foi feito em triplicado. Após arrefecimento em excicador, é avaliado a massa de sólidos, correspondendo à lenhina (m_L), em gramas. Determinou-se o teor de lenhina (TL) na amostra de acordo com equação 3.

$$TL(\%) = \left(\frac{m_L}{m_a} \right) \times 100 \quad (3)$$

Sendo, m_L a massa de lenhina (g); m_a a massa da amostra sem humidade nem extratáveis (g).

Na equação 3, o teor total de lenhina da madeira corresponde a 100% quando livre de extratáveis, portanto, o teor de Lenhina considerando a madeira original (TL_{cor}) deve ser corrigido conforme equação 4.

$$TL_{cor} (\%) = TL \times \left(\frac{100-TE}{100} \right) \quad (4)$$

Sendo, TL_{cor} o teor de Lenhina corrigido (%); TL o teor de Lenhina da amostra (%); e TE o teor de extratáveis da amostra (%).



Figura 29 - Autoclave Astori.

3.6 Determinação do teor de holocelulose

O teor de holocelulose foi determinado pelo método de solubilização da Lenhina através do ácido clorito que permite obter holocelulose como resíduo (Figura 30). O método consiste na oxidação da lenhina quando ocorre a reação entre o clorito de sódio (NaClO_2) e o ácido acético (CH_3COOH) a quente. Este método envolveu a preparação de 2 soluções. A primeira solução (solução A) preparada pela dissolução de 8,5 g clorito de sódio em 250 ml de água destilada. A segunda solução (solução B) envolve a dissolução de 13,5 g de NaOH em 50 ml de água destilada e a adição de 37,5 ml de ácido acético glacial, num balão volumétrico de 250 mL.

Para a determinação da holocelulose, foram pesados 2 g de massa de amostra (m_a) sem extratáveis e colocados num balão de destilação, juntamente com 160 ml de água destilada, 20 ml da solução A e 20 mL da solução B. Este balão é aquecido em banho-maria a 70 °C, durante 3 horas. No final de cada hora foram adicionados 20 mL de cada solução. Após este

processo a amostra foi filtrada em cadinho filtrante nº2 e lavada com água e 15 mL de acetona. No final a amostra foi seca na estufa a 60 °C, de um dia para outro, seguido de 1 hora a 100 °C. O procedimento foi feito em triplicado. Após arrefecer em exsiccador é determinada a massa da holocelulose correspondendo aos sólidos filtrados (m_H). O teor de holocelulose (TH) foi calculado conforme equação 5.

$$TH (\%) = \left(\frac{m_H}{m_a} \right) \times 100 \quad (5)$$

Sendo, m_H massa da holocelulose (g) e m_a massa da amostra (g).

Na equação 5, o teor total de holocelulose da madeira corresponde a 100%, quando livre de extratáveis, portanto, o teor de holocelulose deve ser corrigido conforme equação 6, a seguir.

$$TH_{cor} (\%) = TH \times \left(\frac{100-TE}{100} \right) \quad (6)$$

Sendo, TH_{cor} o teor de Holocelulose corrigido (%); TH o teor de holocelulose da amostra (%); e TE o teor de extratáveis da amostra (%).



Figura 30 - Ensaio para determinação da Holocelulose com ácido clorito.

3.7 Determinação do teor de alfa-celulose

Para determinação do teor de alfacelulose, a holocelulose é exposta a uma solução alcalina de hidróxido de sódio e o resíduo que não se dissolve é chamado de alfacelulose (Figura 31). Foram colocados cerca de 0,5 g de massa da holocelulose, com 2,5 g de NaOH a 17,5% (m/v) de hidróxido de sódio, num banho termostático a 20 °C durante 30 min, com agitação para homogeneização da mistura. Decorrido este tempo aguardou-se mais 15 min e adicionou-se 8,25 mL de água destilada, colocando novamente no banho 1 hora. Por fim, a solução foi filtrada num cadinho pré-pesado e lavada com 25 mL de NaOH a 8,3% e água destilada. Acrescentou-se 3,75 mL de ácido acético glacial permitindo uma reação por 3 min. Lavou-se novamente com água abundante. O procedimento foi feito em triplicado. O cadinho é colocado na estufa a 60 °C de um dia para outro, seguido de 1 hora a 105 °C e depois de arrefecido no exsiccador, é pesado. É possível encontrar a alfacelulose na holocelulose em percentagem, conforme a equação 7.

$$TA(\%) = \left(\frac{m_A}{m_H} \right) \times 100 \quad (7)$$

Onde, m_H massa da holocelulose (g), m_A massa da alfacelulose (g)

Contudo a Equação 7, o teor da alfacelulose da madeira corresponde a 100%, quando livre de extratáveis, portanto, o teor de alfacelulose também deve ser corrigido conforme equação 8, a seguir.

$$TA_{Cor} (\%) = \frac{TA \times TH_{Cor}}{100} \quad (8)$$

Onde, TH_{Cor} teor da holocelulose corrigido (%), TA teor da alfacelulose (%).



Figura 31 - Ensaio para determinação do teor de alfacelulose.

3.8 Determinação do teor da hemicelulose

Pode-se, por meio do cálculo da diferença entre o teor de holocelulose e o teor de alfacelulose, ambos corrigidos, determinar o teor de hemicelulose, conforme a equação 9.

$$\text{Hemicelulose (\%)} = TH_{Cor} - TA_{Cor} \quad (9)$$

3.9 Extração do corante

Para a extração do corante, foi utilizado o NaOH como solvente. Foram realizadas 4 extrações, cada uma com uma concentração diferente de NaOH, 1%, 5%, 10% e 15%, percentagens relativas à massa do resíduo no ensaio. (Figura 32). Primeiramente foi colocado uma certa quantidade de resíduo em um frasco de 500 mL, juntamente com as respectivas soluções extratáveis de NaOH e uma percentagem de água destilada. Devido a questões de confidencialidade, esta metodologia não pode ser mais detalhada. Depois essas misturas foram colocadas em um banho termostático a 70 °C por 1 hora com ultrassom. Após arrefecimento, foram decantadas e mantidas a 4°C para evitar contaminação ou deterioração. O procedimento foi feito em triplicado.



Figura 32 - Ensaio para extração do corante dos resíduos.

3.10 Determinação do teor de sólidos nos extratos (TS)

Foram analisados o teor de sólidos dos extratos através da balança de humidades (MB120 OHAUS EUROPE GMBH). Foi colocado aproximadamente 2,000 g de extrato em um prato de alumínio, sendo quantificado o teor de água da amostra (T_a), procedendo-se à

determinação do teor de sólidos, de acordo com a equação 10. O procedimento foi feito em triplicado.

$$TS (\%) = 100 - T_a \quad (10)$$

3.11 Determinação do pH dos extratos

Coloca-se um agitador magnético, o elétrodo e o medidor de temperatura, no extrato, todos devidamente limpos com água destilada, após o equipamento (marca XS) alcançar o equilíbrio térmico obteve-se a indicação do pH. O procedimento foi feito em triplicado.

3.12 Determinação teor dos fenóis

Para a determinação dos compostos fenólicos presentes nos extratos, foi utilizado o método espectrofotométrico de Folin-Ciocalteu. O reagente Folin Ciocalteu é formado por uma mistura dos ácidos fosfomolibdato e fosfotungstato, em que os elementos metálicos que se encontram no estado de oxidação elevado. Na presença de compostos fenólicos essas substâncias são reduzidas apresentando coloração azul (Sousa et al., 2007). A determinação é feita por espectrofotometria (Perkin-Elmer UV-VIS modelo T-9100) através da obtenção prévia da reta de calibração com ácido gálico, em que a absorvância é medida a um comprimento de onda de 760 nm. Para a preparação da solução mãe de ácido gálico, em água destilada foram diluídos, em 250 ml de água destilada, 25 mg de ácido gálico num balão volumétrico. A partir da solução foram preparadas diferentes diluições com concentrações definidas. No final, a reta de calibração apresentou um coeficiente de determinação (R^2) superior 0,99, um declive da reta foi 0,000913 e a ordenada na origem 0,0685 (Figura 33).

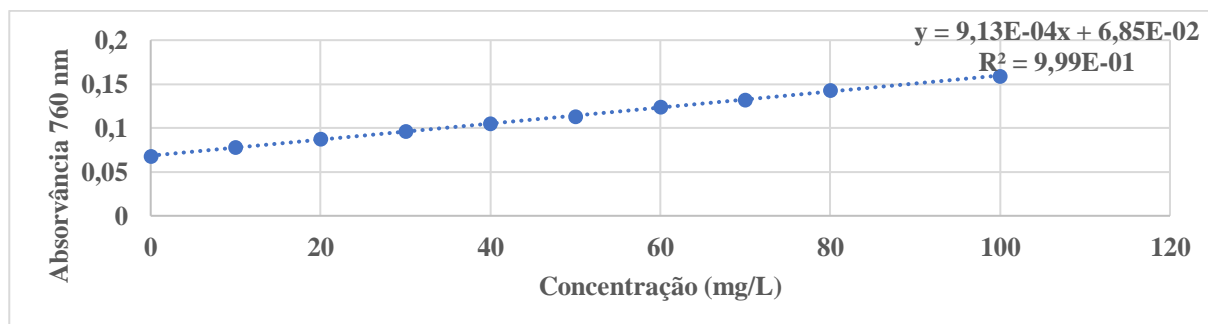


Figura 33 - Reta de calibração com ácido gálico (Fernandes, 2023).

Para cada série de amostras, foi preparado um branco com 15,25 mL de água destilada, 1,25 mL de reagente Folin-Ciocalteu, deixa agir por 8 minutos no escuro, após este tempo acrescentar 3,8 mL de carbonato de sódio (75g/L) e perfazendo o volume de 4,8 mL de água destilada deixar reagir durante 2 h no escuro. Para as amostras, são usadas 0,25mL de extrato, 15 mL de água destilada e o restante da preparação segue a mesma sequência do ensaio em branco anteriormente descrito. As leituras das absorvâncias foram realizadas a 760 nm num espectrofotômetro UV-VIS PEAK modelo T-9100 (Figura 34). O procedimento foi feito em triplicado. Foi possível calcular o teor dos fenóis (%) conforme as equações 11, 12 e 13.

$$m_{eb} = \frac{TS \times V_{ed}}{100 - TS} \quad (11)$$

Sendo, m_{eb} a massa de extrato diluído (g); V_{ed} volume do extrato diluído (L)

$$C_e = \frac{m_{eb}}{V_e} \quad (12)$$

Sendo, C_e concentração de extrato (g/L); V_e volume do extrato (L)

$$\text{Fenóis (\%)} = \frac{C_{ag} \times 10^{-3}}{C_e} \times 100 \quad (13)$$

Sendo, C_{ag} concentração de ácido gálico obtida pela reta de calibração.



Figura 34 - Espectrofotómetro UV-VIS PEAK modelo T-9100.

3.13 Determinação do teor de antioxidantes

Para determinação dos antioxidantes presentes na extração, foi realizada o método colorimétrico com 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH), onde foi construída uma curva de calibração. Este método baseia-se no facto de a molécula de DPPH ter um radical livre estável, quando diluída em etanol, o que a solução púrpura, absorvendo radiação no visível a 517 nm. Quando na presença de moléculas com capacidade antioxidante, estas sequestram o radical DPPH reduzindo-o a hidrazina, que apresenta a cor amarelo pálido (Alves et al., 2010). A reação é monitorizada pelo decaimento do DPPH a 517 nm, no espectrofotómetro, na presença do antioxidante – ácido ascórbico, em concentrações conhecidas em etanol. A partir da solução foram preparadas diferentes diluições com concentrações definidas. No final a reta de calibração com ácido ascórbico apresentou um coeficiente de determinação (R^2) superior a 0,99, declive da reta é 0,0112 e ordenada na origem é 0,546 (Figura 35).

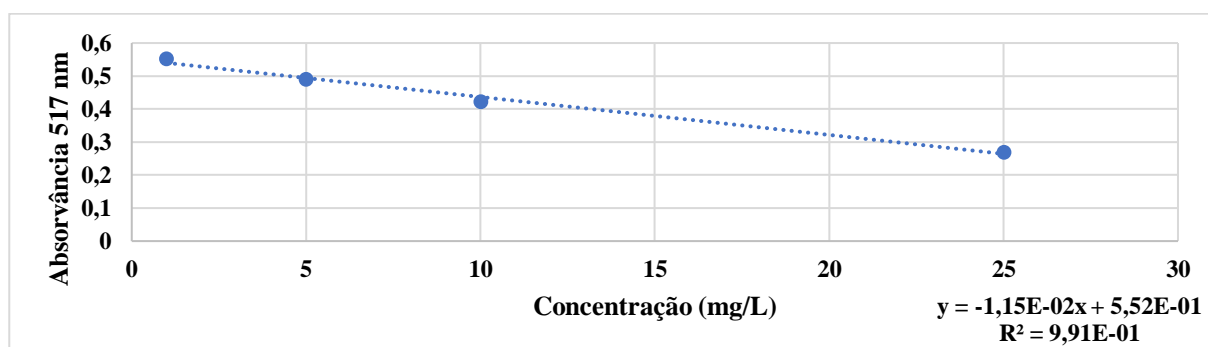


Figura 35 - Reta de calibração com ácido ascórbico (Fernandes, 2023).

Para cada série de amostras, foi preparado um branco com 3,5 mL de etanol, 0,3 mL de DPPH, deixou-se reagir durante 1 h ao abrigo da luz. Para as amostras, são usadas 0,5 mL

de extrato e 3 mL de etanol e o restante da preparação segue a mesma sequência do ensaio em branco anteriormente descrito. Depois da preparação das soluções, foram efetuadas as leituras das absorvâncias a 517 nm no espectrofotômetro UV-VIS PEAK modelo T-9100 (Figura 34). O procedimento foi feito em triplicado. O teor de antioxidante foi calculado de acordo com a equação 14.

$$\text{Antioxidante (\%)} = \left\{ \left(\frac{C_{aa} \times 10^{-3}}{C_e} \right) \right\} \times 100 \quad (14)$$

Sendo, C_{aa} concentração de ácido ascórbico (mg/L) obtida pela reta de calibração e C_e a concentração de sólidos na solução do extrato analisado (g/L).

3.14 Caracterização da cor da fibra tingida

Para o ensaio de tingimento (Figura 36), foi utilizado o método descontínuo ou esgotamento onde para ocorrer a impregnação do corante no tecido, é necessário que o mesmo fique imerso no banho por um certo período e certa temperatura. Primeiramente o extrato foi diluído em uma certa quantidade de água destilada correlacionada com o peso do tecido, onde foi adicionado um provete de tecido, previamente pesado. O recipiente de vidro com tecido e o corante são colocados em um banho, a temperatura controlada e por um período definido. As condições exatas utilizadas não podem ser discriminadas por questões de confidencialidade. O procedimento foi feito em triplicado.



Figura 36 - Ensaio de Tingimento.

3.15 Ensaio da Solidez da Cor

As medições são realizadas por espectrofotômetro (CM-25cg Konica Minolta) (Figura 37), que medi a transmitância e a refletância da superfície ou amostra em função do comprimento de onda da radiação emitida. O ensaio consiste na realização de, pelo menos, três medições, com escolha aleatória dos locais da medição na amostra, com distanciamento de 3 centímetros entre si, evitando zonas enrugadas, com vincos ou outro tipo de defeitos, para evitar diferentes índices de reflexão de luz. O procedimento foi feito em três provetes. Após a medição, o resultado, é avaliado de acordo com as coordenadas CIELab: A coordenada L^* representado intensidade da cor ou a luminosidade, variando de preto a branco ou mais claro ou mais escuro. A coordenada a^* contém o espectro de cores que variam entre vermelho e verde e a coordenada b^* , por sua vez, possui o espectro de cores variantes entre as cores amarelo e azul.



Figura 37 - Espectrofotômetro (CM-25cg Konica Minolta).

3.16 Ensaio de Solidez da cor á luz artificial

O teste de Solidez da Cor à luz artificial é realizado na câmara de Xénon Q-SUN (Figura 38), de acordo com a ISO 105-B02:2014 Têxteis - Ensaio de solidez dos tintos - Parte B02: Solidez dos tintos à luz artificial: Lâmpada de arco de xénon. Os provetes foram colocados na Câmara de Ensaio de Xénon e exposto às condições normais descritas na ISO 105-B02:2014. Após este processo foi comparado o grau de descoloração da amostra antes e depois da exposição. O procedimento foi feito em triplicado.



Figura 38 - Teste de Solidez da Cor à luz artificial é realizado na câmara de Xénon Q-SUN.

Neste método foi calculado o ΔE , a distância cromática total entre as amostras inicial e a exposta a luz ultravioleta, com a fórmula 1994 (Anexo). A fórmula leva em consideração certos fatores de ponderação para cada valor de luminosidade, cromática e matiz. Ela também introduziu a capacidade de adicionar um modificador de acordo com o caso de uso: têxtil ou artes gráficas. Para as análises dos valores de solidez foram utilizados as variações e tolerância de cor no espaço do sistema CIELab (Figura 39). A cor no espaço real não possui um comportamento linear como no espaço tridimensional, ou seja, as pessoas não interpretam a distância entre as cores e nem a luminosidade, então existe um padrão que mensura a distância (Hiller, 2019).

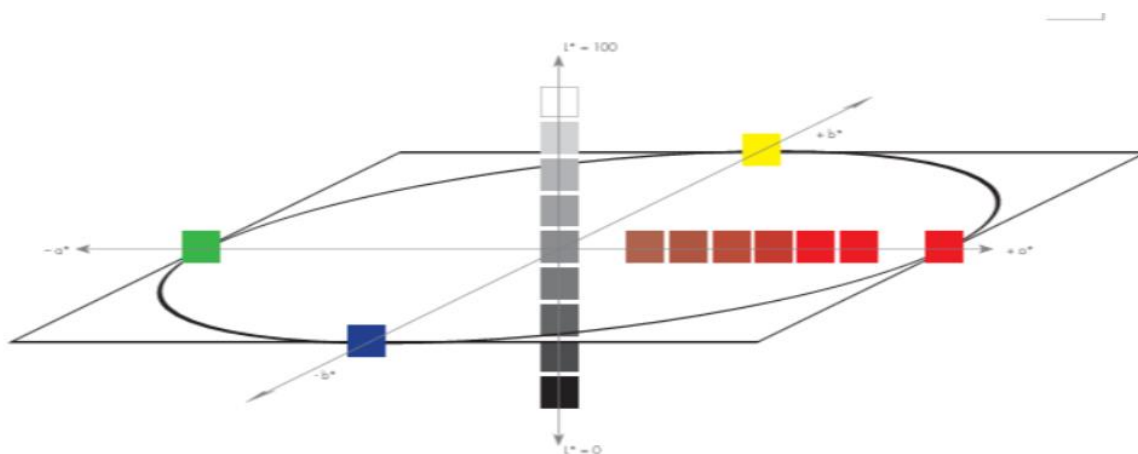


Figura 39 - Sistema CIE L*a*b* representar a cor em um espaço tridimensional (Hiller, 2019).

Através do ΔE é possível representar a diferença de cor de acordo com a percepção humana. Quando o ΔE possui valores menores ou igual 1,0 representa que a diferença de cor não é perceptível aos olhos humanos, valores entre 1 e 2, as diferenças das cores são perceptíveis através de observação atenta, valores entre 3 e 10, a diferença da cor é perceptível à primeira vista, valores entre 11 e 49 as cores são mais parecidas do que opostas e igual ou maior que 100 as cores são opostas (são aquelas que, dentro do círculo cromático das cores, se posicionam de maneira oposta uma a outra) (CIE, 1976). A percepção do espectro a partir do olho humano depende de algumas variáveis, por isso a CIELab determinou esses valores do espectro com a ajuda da avaliação visual (humana) da cor. Para o cálculo do ΔE , utiliza-se as variações e tolerâncias de cor no espaço de cores CIELab. A fórmula considera as coordenadas como Δa^* (diferença no eixo vermelho/verde, quando positivo é vermelho,

negativo é verde), Δb^* (diferença no eixo amarelo/azul, quando positivo é amarelo e negativo, azul) e ΔL^* (diferença do valor de brilho/escurecimento, + indicando mais claro, e - mais escuro), além da saturação (ΔC) e tons (ΔH). Também são utilizados os pesos dos fatores para as diferenças em luminosidade (S_L), saturação (S_C) e tonalidade (S_H) e os parâmetros de correção relacionados com as condições das amostras (k_L , k_C e k_H). Na indústria têxtil, são usados 2 para k_L , e 1 para k_C e k_H (Hiller, 2019).

3.17 Ensaio da Solidez da cor à água

Este ensaio baseou-se na norma NP EN ISO 105-E01: 2013 Têxteis - Ensaio de solidez dos tintos - Parte E01: Solidez dos tintos à água (Figura 40). Para a realização deste ensaio, são imersos 2 provetes por amostra em água destilada durante 30 minutos, após este tempo os provetes são colocados entre duas placas de acrílico transparente que aumenta o contato entre o tecido e a água, de forma permanente permitindo retirar o excesso de água. Os provetes entre as placas de acrílico, são submetidos a uma pressão de 12,5 kPa, e colocados numa estufa durante 4 horas à temperatura de 37 °C, para simular a temperatura do corpo humano. Após este tempo, os provetes são colocados a secar às condições atmosféricas por 24 horas. A avaliação da variação de cor do tecido é realizada com o auxílio do espectrofotômetro (CM-25cg Konica Minolta). Neste método também foi calculado o ΔE , com a fórmula 1994 (Anexo 1) e utilizado a mesma percepção do espectro a partir do olho humano.

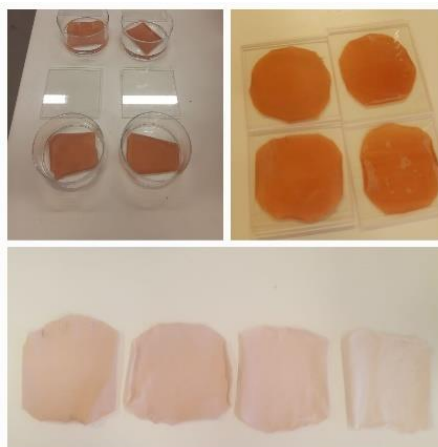


Figura 40 - Ensaio de solidez dos tintos à água.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos da caracterização do resíduo da videira e da pinha, efeito da decomposição dos componentes do resíduo da vinha, caracterização do extrato, tingimento e a qualidade do tingimento.

4.1 Caracterização química dos resíduos da videira e pinha

Visando a uma melhor compreensão do resíduo e à avaliação do seu potencial como fonte de novos materiais, foi necessário realizar uma caracterização química detalhada do material. Os resultados obtidos da caracterização química na (Tabela 7).

Tabela 7 - Composição química dos resíduos da videira e pinha.

Amostra	Videira	Pinha
pH	3,9 ± 0,01	5,3 ± 0,01
Teor de água (%)	5,5 ± 0,5	11,7 ± 0,1
Cinzas (% base seca)	6,0 ± 0,01	2,4 ± 0,3
Extratáveis em diclorometano (% base seca)	8,6 ± 0,3	4,2 ± 0,2
Extratáveis em etanol (% base seca)	12,3 ± 0,5	2,2 ± 0,01
Extratáveis em água (% base seca)	20,3 ± 0,8	3,6 ± 0,3
Alfacelulose (% base seca)	24,5 ± 5,5	48,3 ± 4,3
Hemicelulose (% base seca)	21,3 ± 5,5	16,6 ± 0,5
Holocelulose (% base seca)	45,8 ± 0,01	64,9 ± 0,4
Lenhina Klason (% base seca)	7,0 ± 1,0	22,8 ± 1,0

Na análise da Tabela 7 é possível observar a diferença na composição química entre a resíduo da videira e o resíduo da pinha.

O pH da videira foi de $3,9 \pm 0,01$ (Tabela 7), similar ao mencionado por Oliveira (2000), porém valor abaixo do resíduo da videira (bagaço) *Chardonnay* (4,5) (Brasil, 2016). A acidez ocorre durante o crescimento herbáceo devido ao aumento do ácido tartárico causado pela multiplicação celular que juntamente com o ácido málico presente nas células da polpa mantém essa acidez durante o período de maturação da videira (Dias, 2006). Já o pH da pinha foi de $5,3 \pm 0,01$ (Tabela 7), devido à presença de ácidos gordos na resinoso, principalmente ácido oleico e ácido linoleico (Orvalho, 2018). Estes ácidos têm menor caráter ácido do que ácido tartárico ou málico.

Em relação ao teor de água, a videira apresentou ($5,5\% \pm 0,5$) % (Tabela 7), menor valor do que o mencionado na literatura para a quantidade de água das podas da casta Alvarinho (7,0%) (Silva, 2017). No entanto, o teor médio de folhelho da videira varia de 2% a 10% (Silva, 2003). A pinha apresentou um teor de água superior ($11,7\% \pm 0,1$) % do que os registados por Barbosa (2019) e Resende (2016) para as pinhas das espécies de resinoso *Pinus elliotti var* (10,1%) e *Araucaria angustifolia* (5,0%). De acordo com Orvalho (2018) as pinhas possuem alto teor de água e proteína. Porém, estas disparidades nos níveis de água das pinhas são originadas das particularidades de cada amostra. Além disso, diversos aspetos podem influenciar no teor de água como a temporada de coleta das amostras e as condições de armazenamento antes de serem enviadas ao laboratório.

O teor de água do resíduo da videira foi mais baixo do que o da pinha. Segundo Gil (2008), o material lenhocelulósico é muito higroscópico e pode conter uma quantidade de água de aproximadamente 7-10%. No entanto, ambas as espécies apresentaram níveis de humidade inferiores a 20%, o que é favorável, pois impede a deterioração causada por fungos (Klock e Andrade, 2013). Os fungos podem-se desenvolver em locais com presença de oxigénio do ar, temperaturas de 20 °C a 40 °C e acima de 20%. Eles libertam enzimas e/ou ácidos que degradam os resíduos (Klock & Andrade, 2013). Além disso, por apresentarem teores de água abaixo de 50%, as amostras são consideradas economicamente atrativas para sua possível utilização como fonte de energia, já que a maioria dos resíduos agroindustriais possuem altos níveis de humidade, variando entre 50% e 80% (Silva, 2017).

O teor de cinzas no resíduo da videira foi de ($6,0 \pm 0,01$) % (Tabela 7), o que é superior ao valor registado por Silva (2017) para as podas da casta Alvarinho (4,4%) e menor que o valor encontrado para o engaço da uva (7,0%) por Prozil et al. (2013). Em relação

aos componentes inorgânicos, o resultado para a pinha foi de $(2,4 \pm 0,3)$ % (Tabela 7), valor superior ao observado por Rezende (2016) para as pinhas da *Araucaria angustifolia* (1,7%).

A quantidade de cinzas na pinha foi mais baixa do que na videira, o que a torna mais apropriada para ser usada em processos termoquímicos e bioquímicos, pois é preferível ter níveis baixos de cinzas para estes processos (Mckendry, 2002). Os valores das cinzas dependem da espécie, da idade da planta, do local de cultivo e das práticas de manejo (Santana et al., 2008).

Em relação aos extratáveis em diclorometano (um solvente apolar), foi determinado um valor de $(8,6 \pm 0,3)$ % no resíduo da videira, valor muito acima do encontrado por Prozil et al. para engaçó da uva (1,0%). De acordo com Codex Alimentarius, (2015) as sementes da uva (grainhas) possuem um alto nível de ácido linoleico, um ácido graxo essencial, com percentuais entre 58 e 78% do total de ácidos presentes na grainha, uma quantidade de ácido oleico de 12 a 28%, e baixos níveis de ácidos gordos saturados, com variações entre 6 e 11% para o ácido palmítico e 3 a 7% para o ácido esteárico. Óleos muito utilizados pela indústria alimentícia por serem benéficos a saúde. Para além do interesse das indústrias química e farmacêutica (Bracht et al., 2015).

A quantidade de extratáveis em diclorometano da pinha foi de $(4,2 \pm 0,01)$ % (Tabela 7), valor similar ao encontrado na literatura, onde os extratáveis de resinosa em diclorometano variam de 3% a 8% (Biermann, 1996, citado por Prozil, 2008). Os ácidos linoleico e oleico representam 85% do total de ácidos gordos presentes na pinha do *Pinus Pinea L.* (Martínez, 2008). Contudo a videira possui mais extratáveis em diclorometano que a pinha. Isso devido ao teor mais elevado de ácidos gordos saturados e insaturados, bem como triterpenos e álcoois superiores encontrados na videira (Prozil et al., 2012).

O teor de extratáveis em solventes orgânicos, mas polares, como o etanol inclui pigmentos coloridos, flobafenos, taninos, estilbenos (Klock e Andrade, 2013). Na amostra da videira obteve-se $(12,0 \pm 0,5)$ % valor maior que encontrado por Prozil et al. (2013) para engaçó da uva (2,3%). Na Pinha o valor foi de $(2,2 \pm 0,3)$ % (Tabela 7), percentual menor do que os extratáveis em solvente orgânico polar da pinha da *Araucaria angustifolia* (5,8%) (Rezende, 2016). A videira possui em sua composição muito mais extratáveis em solvente orgânico polar que a pinha resultante da maior quantidade dos compostos fenólicos como as antocianinas, flavanóis, flavonóis, estilbenos, entre outros, que estão presentes nas diferentes partes da uva (Peixoto, 2017).

Os extratáveis em água quente são sais, açúcares simples, polissacarídeos, compostos polares devido ao seu elevado teor de grupos hidroxilo e algumas substâncias fenólicas (Klock e Andrade, 2013). Na amostra da videira, o teor de extratáveis em água foi de $(20,3 \pm 0,8) \%$ (Tabela 7), um valor mais baixo do que encontrado por Prozil (2008) para o engaço da uva (23,7%). A pinha apresentou um valor de $(3,6 \pm 4,3) \%$ (Tabela 7), valor semelhante ao observado por Rezende (2016) no resíduo da casca da pinha da *Araucaria angustifolia* (6,9%).

A videira possui um valor de extratáveis em água significativamente mais alto que a pinha pois acordo com Prozil (2008) o engaço da uva é extremamente rico em monossacarídeos principalmente glucose e xilose. Contudo, estes valores podem variar por diversos fatores, como tipo e parte da planta que está sendo analisada, a idade e o local de origem, entre outros (Klock e Andrade, 2013).

A caracterização dos materiais no que diz respeito à holocelulose, mostrou que a videira apresentou um teor de $(45,8 \pm 0,01) \%$ (Tabela 7), teores acima do apresentado por Prozil et al. (2013), para o engaço da uva (41,0%). A caracterização da holocelulose na pinha apresentou valores de $(64,9 \pm 0,4) \%$ maior em comparação com outros resíduos de resinosas (pinha) como *Pinus elliotti var* (59,3%) (Barbosa, et al., 2019) e *Araucaria angustifolia* (40,7%) (Paiva, 2017). E menor em comparação a média das resinosas que de acordo com Klock & Andrade (2013) é de 69%.

A pinha apresentou uma percentagem mais elevada de holocelulose, a soma dos polissacarídeos, ou seja, alfacelulose e hemicelulose, em comparação com a videira (Tabela 7).

A quantidade de alfacelulose na videira foi de $(24,5 \pm 5,5) \%$ (Tabela 7), valor dentro da média descrita por Prozil et al. (2013) para o engaço da uva. O resíduo da pinha teve uma percentagem menor de alfacelulose $(48,3 \pm 4,3) \%$ que a pinha da espécie *Araucaria angustifolia* (58,3%) (Guerra et al., 2000), contudo o resultado foi maior que o descrito para casca da mesma espécie encontrada por Sampaio et al., (2014) (35,1%) e por Rezende (2016) (26,9%).

A quantidade de alfacelulose na pinha é praticamente o dobro da presente na videira (Tabela 7). Sendo esta uma biomassa adequada para serem utilizadas em processos de fermentação, tornando-se atrativas para a fabricação de etanol, solventes e compostos orgânicos (Ahola, 2008). Este composto químico também é amplamente empregado nos

setores de móveis, construção, têxtil, alimentício, farmacêutico e de fabricação de papel (Li et al., 2009).

Na videira, a quantidade obtida de hemicelulose ou polioses foi de $(21,3 \pm 5,5) \%$, conforme demonstrado na Tabela 7, semelhante ao resultado do engaço da uva obtido por Prozil (2008) que foi de 21%. Já a pinha teve uma percentagem de hemicelulose de $(16,6 \pm 0,5) \%$ (Tabela 7). Apesar de superior ao encontrado em outra resinosa como *Araucaria angustifolia* (13,8%) (Paiva, 2017), o valor está abaixo da média de hemicelulose nas resinosas, que de acordo com Klock & Andrade (2013) é de 27%.

A proporção da hemicelulose na videira excedeu a do resíduo da pinha (Tabela 7). Este componente é essencial para produzir uma variedade de produtos, sendo utilizada em setores como celulose, papel, alimentos, medicamentos, tecidos, entre outros (Klock et al., 2005).

A quantidade de lenhina avaliada no resíduo da Videira foi de $(7,0 \pm 1,0) \%$, sendo este valor menor do que apresentada por Prozil (2008) para o engaço da uva (17,4%). Essa diferença nos valores é decorrente da mistura de resíduos utilizados na pesquisa (grainhas, engaço e bagaço) resultantes da produção de vinho. Na Pinha obteve-se um valor de $(22,8 \pm 1,0) \%$, semelhante aos valores médios das resinosas, que ficam entre 20% e 28% (Spigno et al., 2008), e menor em comparação com a *Pinus elliotti var*, que possui 34,9%.

A pinha mostrou mais lenhina do que a videira (Tabela 7), mas as percentagens de lenhina podem variar segundo a estrutura analisada, sendo que este componente é mais abundante nas células responsáveis pelo suporte e transporte de seiva. Um resíduo oriundo da agroindústria, como a pinha com teor de lenhina entre 20-25%, pode ser aproveitado em diferentes etapas de fermentação (Mckendry, 2002).

4.2 Efeito do acondicionamento na composição da videira

O acondicionamento dos resíduos, e as diferentes condições de armazenamento podem provocar mudanças na composição. Essas mudanças podem ser causadas pela deterioração hidrolítica, oxidativa e/ou microbiológica dos materiais (Daniel, 2014). As amostras expostas ao ar, expostas ao ar e conseqüentemente ao oxigênio (em condições aeróbicas), podem-se decompor, com a participação de diferentes tipos de microrganismos como bactérias, fungos e actinomicetos (Catita et al, 2022). Já nas amostras não expostas ao ar, em condições de anaerobiose, a decomposição da matéria orgânica pode ser feita por diversos grupos de

microrganismos que necessitam de baixos níveis de oxigênio (microaeróbios ou anaeróbios facultativos) (Daniel, 2014). Para avaliar o efeito do acondicionamento das amostras, utilizou-se a videira como caso de estudo, tendo-se dividido duas amostras, uma que foi armazenada em sacos abertos expostos às condições atmosféricas, e outra, que permaneceu em sacos fechados. Para ambas as amostras foram avaliadas a composição, nos parâmetros descritos na Tabela 8 .

Tabela 8- Efeito do acondicionamento das amostras da videira, armazenadas em sacos abertos (expostas ao ar), e outra, em sacos fechados (não expostas ao ar).

Amostra	Inicial	Expostas ao ar	Não expostas ao ar
pH	$3,9 \pm 0,01$	$4,5 \pm 0,1$	$6,4 \pm 0,1$
Teor de água (%)	$5,5 \pm 0,5$	$6,8 \pm 0,01$	$7,4 \pm 0,8$
Cinzas (% base seca)	$6,0 \pm 0,01$	$6,2 \pm 0,3$	$7,0 \pm 1,4$
Extratáveis em diclorometano (% base seca)	$8,6 \pm 0,3$	$11,6 \pm 0,4$	$12,0 \pm 0,1$
Extratáveis em etanol (% base seca)	$12,3 \pm 0,5$	$7,6 \pm 0,3$	$6,5 \pm 0,1$
Extratáveis em água (% base seca)	$20,3 \pm 0,8$	$15,4 \pm 2,6$	$19,4 \pm 0,01$
alfacelulose (% base seca)	$24,5 \pm 5,5$	$18,5 \pm 3,6$	$18,9 \pm 5,0$
Hemicelulose (% base seca)	$21,3 \pm 5,5$	$18,9 \pm 4,0$	$17,4 \pm 4,6$
Holocelulose (% base seca)	$45,8 \pm 0,01$	$37,3 \pm 0,4$	$36,3 \pm 0,3$
Lenhina Klason (% base seca)	$7,0 \pm 1,0$	$21,8 \pm 2,4$	$18,8 \pm 3,5$

O pH, tanto na amostra exposta ao ar ($4,5 \pm 0,1$) quanto não expostas ao ar ($6,4 \pm 0,1$), aumentou em comparação com a amostra inicial ($3,9 \pm 0,01$) (Tabela 8), indicando uma redução da acidez no resíduo da videira após seis semanas. A amostra inicial teve uma acidez maior provavelmente por possuir níveis elevados de ácido tartárico e ácido málico, devido ao processo de multiplicação celular (Dias, 2006). No entanto, depois das seis semanas, esses ácidos deixam de ser produzidos devido à redução da multiplicação celular e juntamente com

a degradação dos ácidos orgânicos realizadas pelos microrganismos, o que aumenta o pH das amostras (Chandra et al, 2012).

Entretanto, o pH da amostra não expostas ao ar foi maior do que nas expostas ao ar devido à produção de ácidos voláteis por microrganismos durante a decomposição. Nas amostras não expostas ao ar, estes ácidos voláteis e de dióxido de carbono produzido pelos microrganismos permanece na amostra, reduzindo o pH até alcançar um ponto de desequilíbrio que é aproximadamente 6,0, levando ao consumo dos ácidos voláteis pelas bactérias metanogénicas e a produção de metano aumentando o valor do pH para 7,0 (Chandra et al, 2012). Nas amostras expostas ao ar uma parte destes ácidos é volatilizada para o ambiente (Daniel, 2014), o que resultou num menor aumento do pH menor relativamente á amostra não expostas ao ar.

O teor de água aumenta nas amostras acondicionadas às condições atmosféricas ($6,8 \pm 0,01$) % e não expostas ao ar ($7,4 \pm 0,8$) % relativamente à amostra inicial ($5,5 \pm 0,5$) % (Tabela 8). Isso acontece porque os microrganismos que decompõem a matéria orgânica na fase termófila libertam água (Catita et al., 2022).

O teor de cinzas na amostra inicial ($6,0 \pm 0,01$) % manteve-se estável ao longo de seis semanas, com pequenas variações nas amostras expostas ao ar ($6,3 \pm 0,3$) % e não expostas ao ar ($7,1 \pm 1,4$) % (Tabela 8). Este aumento do teor de inertes durante o processo de decomposição resulta da redução do carbono sob a forma de ácidos voláteis como referido anteriormente. Uma situação similar foi reportada por Rowell (2005).

Relativamente ao teor de extratáveis em diclorometano, verificou-se um aumento dos compostos apolares extraídos nas amostras expostas ao ar ($11,6 \pm 0,4$) % e não expostas ao ar ($12,0 \pm 0,01$) %, onde se observaram valores acima dos obtidos para a amostra inicial ($8,6 \pm 0,3$) % (Tabela 8). Esta situação resulta provavelmente da presença de microrganismos responsáveis pela degradação, que podem acumular lípidos na sua biomassa (Meng et al., 2009) e estes podem ser extraídos por solventes apolares como o diclorometano (Christie, 1989). Havendo degradação de ácidos orgânicos com características hidrofílicas, como referido anteriormente, há a conseqüente aumento das frações lipofílicas. Dentro destes compostos referem-se os terpenos, esteróis e ácidos gordos (Spigno et al, 2008). Consequentemente, o teor de extratáveis hidrofílicos removido com solventes polares, como o etanol, diminui, com a amostra inicial apresentando ($12,3 \pm 0,5$) % destes compostos, quase o dobro de extratáveis nas amostras expostas ao ar ($7,6 \pm 0,3$) % e não expostas ao ar ($6,5 \pm 0,1$)

% (Tabela 8). Adicionalmente aos ácidos orgânicos, os açúcares são os primeiros a sofrer degradação, o que também justifica a redução. No entanto, a amostra exposta às condições atmosféricas sofreu menor degradação provavelmente devido à maior decomposição dos açúcares em condições anaeróbicas (Nelson & Cox, 2018).

A análise dos extratáveis em água mostrou uma redução depois das seis semanas comparativamente com a amostra inicial ($20,3 \pm 0,8$) % (Tabela 8). Contudo, a degradação no material expostos às condições atmosféricas ($15,4 \pm 2,6$) % revelou-se um pouco maior que na amostra não expostas ao ar ($19,4 \pm 0,01$) % (Tabela 8).

Esta análise mostrou uma diminuição após seis semanas, na alfacelulose, quando comparada à amostra inicial ($24,5 \pm 5,5$) % (Tabela 8). A celulose é mais propensa à biodegradação em sua forma amorfa (Daniel, 2014). Os processos de biodegradação e bioconversão destes compostos pode ocorrer por meio de processos hidrolíticos, oxidativos e/ou microbiológicos (sendo os fungos os mais eficazes) (Casey, 1980 citado por Gil, 2008). Para amostras expostas ao ar, com a alfacelulose a representar ($18,5 \pm 3,6$) % verifica-se que diferentes tipos de microrganismos, principalmente os fungos, libertam enzimas e/ou ácidos que degradam os hidratos de carbono por hidrólise (Tabela 8). Já na amostra não expostas ao ar, onde se quantificou ($18,9 \pm 5,0$) % de alfacelulose, a degradação da matéria orgânica ocorre pelos processos com a presença baixa de oxigénio, onde matéria orgânica sofre uma série de reações, nos quais participam diferentes grupos de microrganismos, resultando na formação de CO_2 e CH_4 .

A hemicelulose também sofreu o mesmo processo por ser uma matéria orgânica biodegradável. A hemicelulose é facilmente decomposta biologicamente e é empregada em diversas áreas, como na indústria alimentar, química e de energia (para a produção de hidrogénio e biocombustíveis) (Peng et al., 2014). Na amostra inicial o valor da hemicelulose foi de ($21,3 \pm 5,5$) %, e passou ($18,9 \pm 4,0$) % na amostra aberta e ($17,4 \pm 4,6$) % na amostra não expostas ao ar (Tabela 8). Todo este processo de degradação da celulose e hemicelulose ocorre na fase termófila da decomposição (Fengel & Wegener, 1989). O decaimento da proporção da holocelulose vem confirmar o fato de ter ocorrido o aumento da proporção de cinzas, por diminuição da matéria orgânica.

Com a lenhina ocorreu o oposto das outras macromoléculas. A primeira amostra ($7,0 \pm 1,0$) % apresentou quantidade inferior às amostras após seis semanas, tanto na aberta ($21,8 \pm 2,4$) % quanto na não expostas ao ar ($18,8 \pm 3,5$) % (Tabela 8). A lenhina, apresentado uma

estrutura mais complexa do que os polissacarídeos, é mais resistente a degradação por fungos que os hidratos de carbono (Rowell, 2005; Klock & Andrade, 2013), além de ser bastante resistente às hidrólises, o que resulta na concentração deste composto com o decréscimo da alfacelulose e hemicelulose. As moléculas da lenhina são heterogêneas demais para poderem ser degradadas por uma enzima específica, são insolúveis e demasiadamente grandes para atravessar as paredes celulares (Klock & Andrade, 2013).

4.3 Extração de corantes naturais dos materiais em estudo

Após a análise da composição química dos resíduos da videira e da pinha, foi realizada a extração do corante com soluções de diferente alcalinidade. Visando conhecer os extratos e avaliar do seu potencial de tingimento fez-se a sua caracterização, relativamente ao pH, teor de sólidos, fenóis a antioxidantes (Tabela 9).

Tabela 9 - Caracterização dos extratos dos resíduos.

Resíduo	Concentração do solvente NaOH	pH	Teor de sólidos (%)	Fenóis (%)	Antioxidantes (%)
Videira	1%	9,5 ± 0,01	4,1 ± 0,01	13,3 ± 0,3	6,5 ± 0,01
	5%	10,8 ± 0,01	4,5 ± 0,1	20,0 ± 0,3	6,0 ± 0,1
	10%	11,5 ± 0,01	5,4 ± 0,1	15,0 ± 0,2	3,9 ± 0,01
	15%	12,5 ± 0,01	5,6 ± 0,01	22,7 ± 0,1	2,1 ± 0,01
Pinha (Resinosa)	1%	9,9 ± 0,01	1,0 ± 0,01	2,3 ± 1,2	23,2 ± 0,2
	5%	12,3 ± 0,01	1,2 ± 0,1	12,1 ± 0,5	11,7 ± 0,2
	10%	12,8 ± 0,01	1,6 ± 0,01	9,4 ± 0,4	10,3 ± 0,01
	15%	12,9 ± 0,01	3,2 ± 0,1	5,9 ± 0,2	4,0 ± 0,1

É possível observar o aumento do pH conforme a aumento das concentrações de NaOH, o que era esperado, pois o hidróxido de sódio é uma base forte. As soluções de hidróxido de sódio utilizadas como solventes nas extrações, mantêm o pH alcalino, sendo positivo uma vez que os pH alcalinos dos extratos aumentam a estabilidade do corante, consequentemente promovendo bons resultados de tingimento (Baaka et al., 2015).

Os pH dos extratos do resíduo da pinha foram ligeiramente superiores com os extratos do resíduo da videira, resultado das características iniciais dos dois materiais, com a pinha a apresentar grupos superficiais menos acídicos e consequentemente maior pH. (Tabela 9)

De acordo com o indicado na Tabela 9, é possível ver um aumento gradual do teor de sólidos nos dois extratos, com o aumento da alcalinidade da solução extratante. O hidróxido de sódio é uma base, suficientemente forte para formar sais com fenóis, os fenolatos, e consequentemente aumentar o teor de sólidos nas amostras (Tabela 9).

O teor de fenóis foi distinto nos dois resíduos, com todas as concentrações de NaOH, resultado da diferença de composição dos extratos de cada resíduo. Os da videira mostraram uma quantidade maior de fenóis em comparação com os extratos do resíduo da pinha (Tabela 9). Segundo Maxcheix et al. (1990), as uvas são consideradas uma das principais fontes de compostos fenólicos em comparação com outras frutas e vegetais. Os compostos fenólicos presentes na videira são responsáveis pelas reações de escurecimento das uvas e dos vinhos, além de realizarem diferentes reações, com antocianinas, que levam a estabilização da cor nos vinhos (Baaka et al. 2015). Este resíduo é rico antocianinas que são corantes naturais capazes de absorver a luz na região do espectro visível, conferindo uma infinidade de cores, como laranja, vermelho, púrpura e azul, dependentemente do meio (Monteiro, 2005). A pinha é rica em polifenóis, principalmente a casca (Cordenunsi et al., 2004), que contém compostos fenólicos, tais como os taninos e os flavonóides, que são moléculas cromóforas (Weigl et al., 2009).

No extrato do resíduo da pinha é possível observar que os extratos com 1% de NaOH contêm apenas $(2,3 \pm 1,2)$ % de compostos fenólicos, porém, ao aumentar a concentração para 5% $(12,1 \pm 0,5)$ %, este valor praticamente quintuplica (Tabela 9). No entanto, ao aumentar a concentração de NaOH para 10% $(9,4 \pm 0,2)$ % e 15% $(5,9 \pm 0,4)$ % em comparação com 5%, houve uma diminuição na quantidade de fenóis extraídos. Segundo Filho (2003), os taninos em soluções alcalinas apresentam uma relação positiva com concentrações crescentes de

NaOH até 8%. Verificou-se, de facto, de todas as extracções, a realizada com a solução a NaOH 5% teve maior percentagem de fenóis.

Nos extratos do resíduo da videira, foi observado um aumento na extracção de fenóis com o acréscimo da concentração de NaOH de 1% ($13,3 \pm 0,3$) % para 5% ($20,0 \pm 0,3$) %. No entanto, ao aumentar a concentração de NaOH para 10%, a quantidade de fenóis diminuiu para ($15 \pm 0,2$) %, subindo novamente em concentrações de 15% de NaOH. Obteve-se ($22 \pm 0,1$) % de fenóis, sendo a maior quantidade de fenóis de todas as extracções (Tabela 9).

As plantas em geral apresentam mais de 75 diferentes compostos antioxidantes, incluindo vitaminas, minerais, enzimas, polissacárideos simples e complexos, fenólicos, ácidos orgânicos, solúveis em águas e gorduras (Radha & Laxmipriya, 2014). Os antioxidantes presentes nos extratos, mesmo que em pequena concentração, retardam a velocidade de oxidação ou inibem a sua oxidação (Selua, 2019).

Nos extratos dos dois resíduos foi possível visualizar uma quantidade de antioxidante, mais na videira que no resíduo do pinha (Tabela 9), porém com o aumento da concentração do NaOH nas soluções houve um decréscimo da quantidade de antioxidante extraída (Tabela 9). Tanto na videira como na pinha, os extratos de 1% de NaOH tiveram maior quantidade de antioxidante e os extratos com concentração de 15% a menor percentagem. A variação na quantidade de antioxidantes nos extratos deve-se ao uso de concentrações distintas de solventes durante a extracção, já que os compostos antioxidantes são complexos e diversos, podendo estabelecer diversas interações entre si e com o solvente. Os diferentes níveis de antioxidantes no extrato foram afetados pela concentração do solvente, resultando em maiores quantidades em concentrações mais baixas.

Os resíduos da videira são fontes de compostos antioxidantes e bioativos, que estão presentes principalmente nas grainhas. São fontes de antocianinas e taninos que são corantes naturais e possuem propriedades antioxidantes e atividades antimutagénicas (Murga et al., 2000). Os taninos retardam a deterioração e descoloração decorrentes da oxidação (Pokorny et al., 1991)

O resíduo da pinha é rico em flavonoides, principalmente compostos pertencentes à classe dos biflavonóides (Gonçalves, 2013). Os flavonóides são antioxidantes poderosos, capazes de prevenir os danos originados pela acção dos radicais livres. Estes compostos antioxidantes valorizam estes resíduos pela potencialidade de aplicações na indústria farmacêutica, cosmética, alimentar (Arvanitoyannis et al., 2006).

4.4 Análise do comportamento dos extratos do resíduo da videira antes e depois de serem acondicionadas de forma diferenciada ao longo de 6 semanas.

Para estudar o efeito do armazenamento dos resíduos na qualidade dos extratos, foram realizadas extração do corante com soluções de 1% de NaOH (concentração mássica).

Como referido anteriormente, o resíduo da videira sofreu transformações durante o período de armazenamento, consequentemente essas modificações também ocorrem nos extratos, conforme descritos na Tabela 10.

Tabela 10 - Caracterização dos extratos da videira armazenadas de forma diferente, armazenadas em sacos abertos expostos às condições atmosféricas, e outra, em sacos fechados.

Resíduo	pH	Teor de sólidos (%)	Fenóis (%)	Antioxidantes (%)
Inicial	9,5 ± 0,01	4,1 ± 0,01	13,3 ± 0,3	5,3 ± 0,01
Expostas ao ar	7,7 ± 0,01	2,9 ± 0,01	18,6 ± 0,2	12,7 ± 0,01
Não Expostas ao ar	8,2 ± 0,01	2,3 ± 0,1	22,1 ± 0,3	16,5 ± 0,01

Ao analisar o pH do extrato obtido da videira armazenada por 6 semanas às condições atmosféricas e em ambiente fechado, verificou-se uma redução quando comparado com a amostra inicial (9,5 ± 0,01), tanto na amostra expostas ao ar (7,7 ± 0,01) quanto na amostra não expostas ao ar (8,2 ± 0,01). Esta situação ocorre mesmo com o aumento do pH nas amostras após o armazenamento, como discutido anteriormente (Tabela 10).

Os teores de sólidos dos extratos também sofreram uma redução com o passar do tempo, mais nas amostras não expostas ao ar (2,3 ± 0,1) % do que nas expostas ao ar (2,9 ± 0,01) %, em comparação com as amostras iniciais (4,1 ± 0,01) % (Tabela 10). A decomposição biológica converte compostos orgânicos complexos em compostos mais simples, tornando-os solúveis e voláteis, o que diminui a quantidade de sólidos na amostra.

Conforme observado na Tabela 10, houve um aumento na quantidade de fenóis nos dois resíduos com o passar do tempo, tanto nas amostras expostas ao ar (18,6 ± 0,2) % quanto

na não expostas ao ar ($22,1 \pm 0,3$) %, em comparação com as amostras iniciais ($13,3 \pm 0,3$) %. A quebra das unidades de baixo peso molecular resulta na produção de muitos compostos fenólicos, sendo este processo muito relevante para os processos microbiólogos, devido ao seu papel no ciclo do carbono e por ser uma fonte renovável para a produção de produtos químicos industriais. (Leisinger, 1986 citado por Gomes, 2001).

Quanto aos compostos antioxidantes, também tiveram um aumento, nas amostras expostas às condições ambientais ($12,7 \pm 0,01$) % e nas armazenadas em ambiente fechado ($16,5 \pm 0,01$) %, comparativamente com as iniciais ($5,3 \pm 0,01$) % (Tabela 10). Isso ocorre pelo aumento dos compostos fenólicos, que são antioxidantes, resultantes das quebras da lenhina de baixo peso molecular. A lenhina possui propriedade antioxidante devido às suas estruturas fenólicas.

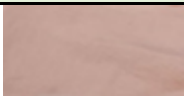
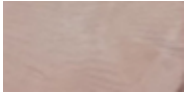
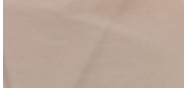





4.5 Ensaios de tingimento da fibra de algodão

Após a extração do corante dos resíduos, procedeu-se aos ensaios de tingimento, como referido na metodologia. Todas as amostras tingidas com os corantes extraídos dos dois resíduo/resíduos, com diferentes concentrações de NaOH, apresentaram tonalidades de cor rosa. No entanto, a coloração não foi consistente, porque as fibras apresentavam manchas brancas, o que talvez esteja ligado à dificuldade na diluição dos corantes na solução. Para determinar a cor de cada provete foi utilizado o sistema CIE $L^*a^*b^*$, possibilitando a descrição matemática de todas as cores visíveis, permitindo a representação da cor em um espaço tridimensional com os eixos L^* , a^* e b^* . O eixo L^* indica a luminosidade, o eixo a^* representa as variações entre o vermelho e o verde, enquanto o eixo b^* indica as variações entre o amarelo e o azul. A variável L^* assume o valor 0 para o preto absoluto e 100 para o branco total. O sistema CIELab define as coordenadas cromáticas: $+a^*$ para vermelho, $-a^*$ para verde, $+b^*$ para amarelo e $-b^*$ para azul (Oltean, 2007).

Em todos os casos, como apresentado na Tabela 11, o parâmetro L^* foi elevado, indicando uma coloração clara. A intensidade da cor depende do tipo, da concentração dos fenóis, do pH, da temperatura e do tempo de banho (Versari et al., 2008). O claro é um dos pontos negativos do tingimento com corantes naturais pois estes apresentam uma baixa afinidade com os têxteis (Gomes, 2022). Analisando as fibras tingidas com o corante da videira, é perceptível que há pouca variação na intensidade da cor. No entanto, a amostra tingida com o corante obtido com 15% de NaOH apresentou-se mais escura, com um valor de

68,8 ± 1,4, enquanto a amostra tingida com o corante de 5% de NaOH revelou-se a mais clara, com um valor de 74,8 ± 1,1 (Tabela 11). Estes resultados confirmam a análise visual das amostras tingidas apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11 – Características dos provetes tingidos com os extratos da videira e da pinha, nas concentrações de 1%, 5%, 10% e 15% de NaOH.

Resíduo	Tingimento	L*	a*	b*	Aspetto visual das amostras
Videira	1% de NaOH	70,5 ± 2,1	13,5 ± 0,6	11,7 ± 0,7	
	5% de NaOH	74,8 ± 1,1	13,0 ± 0,4	11,1 ± 0,4	
	10% de NaOH	72,7 ± 1,2	12,9 ± 0,4	11,4 ± 0,3	
	15% de NaOH	68,8 ± 1,4	14,4 ± 0,2	11,6 ± 0,4	
Pinha	1% de NaOH	71,0 ± 1,3	13,6 ± 0,6	13,3 ± 1,1	
	5% de NaOH	71,1 ± 1,1	13,7 ± 0,2	12,0 ± 0,7	
	10% de NaOH	74,5 ± 1,4	13,4 ± 0,5	10,3 ± 0,5	
	15% de NaOH	80,1 ± 0,8	10,7 ± 0,4	10,6 ± 0,6	

L* = luminosidade (100 = mais claro; 0 = mais escuro); a* = vermelho/verde (+ = vermelho; - = verde); b* = amarelo/azul (+ = amarelo; - = azul).

Em relação ao tingimento com o corante da pinha, a cor ficou mais clara os corantes obtidos com o aumento da concentração de NaOH, ou seja, o tingimento com a concentração de 1% de NaOH resultou em uma cor mais escura (71,0 ± 1,3) relativamente ao tingimento com a concentração de 15% de NaOH (80,1 ± 0,8), havendo alterações mais significativas do que as obtidas com o tingimento nos ensaios com o corante da videira (Tabela 11). Segundo Piccoli (2008), certos corantes reagem mais eficientemente com o algodão em ambiente

alcalino, mas se o pH for muito alto, a fixação diminui devido ao potencial negativo da fibra, que pode ser incompatível com alguns corantes. Neste caso, à medida que a concentração do NaOH aumenta, o pH dos extratos também aumenta, e o corante final terá também pH superiores, o que pode dificultar a fixação do corante do extrato da pinha no tecido.

Em relação à coordenada a^* , todas as amostras dos dois resíduos, exibiram valores positivos, ou seja, tinham uma coloração avermelhada (Tabela 11). A coloração dos dois resíduos teve resultados semelhantes com os extratos obtidos das soluções de 1%, 5% e 10% de NaOH, mas houve maior disparidade nos extratos com a concentração de 15% de NaOH (Tabela 11). Na videira, as amostras tingidas com corantes obtidos a 15% de NaOH mostraram-se ligeiramente mais avermelhadas ($14,4 \pm 0,2$) do que as outras amostras (Tabela 11). As antocianinas presentes na videira são capazes de absorver fortemente a luz na região do espectro visível, conferindo uma infinidade de cores. Comparativamente a outros trabalhos de tingimento com resíduos da videira, os resultados também foram semelhantes aos obtidos no presente trabalho (Filho, 2017),

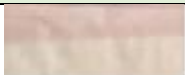







Na pinha, a cor resultante do tingimento da fibra com o extrato com 15% de NaOH ($10,7 \pm 0,4$) ficou menos avermelhada (Tabela 11). As pinhas, assim como a videira, são ricas em taninos e flavonoides. Estes compostos formam uma coloração avermelhadas, quando dissolvidos em água (Clark, 2011). Em comparação a outros trabalhos usando o extrato de pinha (*Araucaria angustifolia*) também os resultados se apresentaram na mesma gradação de cor, avermelhadas (Silva et al., 2017).

Na coordenada b^* , todas as amostras foram positivas, ou seja, expressaram uma tonalidade amarelada, e os provetes tingidos dos dois resíduos tiveram valores semelhantes (Tabela 11). Em ambientes com pH cima de 6,0, ocorre uma mudança na estrutura química das antocianinas presentes na videira, leva à formação da cor amarela (Kramar et al., 2014). Dentre as amostras tingidas com extrato da pinha, a com a concentração de 1% NaOH ($13,3 \pm 1,1$) mostrou-se mais amarelada do que as outras amostras e o provete tingido com 10% de NaOH ($10,3 \pm 0,5$) ficou menos amarela (Tabela 11). Como enfatizado por Fonseca et al. (2016), os compostos pertencentes à classe dos flavonoides, como as flavanonas e flavonóis, presentes na pinha, são os responsáveis pela cor amarela.

4.6 Ensaios de solidez da cor à luz

Efetuada o tingimento, foi necessário avaliar a preservação da cor nos provetes, através de ensaios de solidez. Estes ensaios foram realizados por exposição das amostras à radiação eletromagnética, entre 220-750 nm, numa câmara com lâmpada de arco de xénon. A variação dos parâmetros analisados está apresentada na Tabela 12.

Tabela 12 - Solidez da cor em luz, dos provetes tingidos com os extratos da videira e da pinha, nas concentrações de 1%, 5%, 10% e 15% de NaOH.

Resíduo	Tingimento	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE	Aspetto visual das amostras
Videira	1% de NaOH	$4,9 \pm 0,3$	$-3,6 \pm 0,2$	$4,6 \pm 0,1$	$5,2 \pm 0,1$	
	5% de NaOH	$1,8 \pm 0,2$	$-2,8 \pm 0,1$	$4,9 \pm 0,2$	$4,4 \pm 0,1$	
	10% de NaOH	$2,0 \pm 0,6$	$-2,7 \pm 0,2$	$4,6 \pm 0,1$	$4,2 \pm 0,2$	
	15% de NaOH	$6,8 \pm 0,5$	$-4,3 \pm 0,2$	$4,7 \pm 0,4$	$6,1 \pm 0,1$	
Pinha (conífera)	1% de NaOH	$5,5 \pm 0,4$	$-4,1 \pm 0,4$	$3,7 \pm 0,3$	$5,1 \pm 0,1$	
	5% de NaOH	$5,7 \pm 1,9$	$-4,2 \pm 0,5$	$4,6 \pm 0,8$	$5,7 \pm 1,1$	
	10% de NaOH	$7,4 \pm 0,7$	$-5,7 \pm 0,4$	$3,8 \pm 0,5$	$6,7 \pm 0,5$	
	15% de NaOH	$6,3 \pm 0,3$	$-6,1 \pm 0,3$	$2,2 \pm 0,2$	$6,2 \pm 0,2$	

ΔL^* = diferença entre brilho/escurecimento (+ = mais claro - = mais escuro); Δa^* = diferença entre vermelho/verde (+ = vermelho - = verde); Δb^* = diferença entre amarelo/azul (+ = amarelo - = azul)

Em todos os casos de exposição dos provetes à luz, os valores de ΔL^* foram positivos, indicando que a sua cor ficou mais clara. A análise das amostras tingidas com o corante da videira mostrou uma diferença na intensidade da coloração, onde o provete exposto à solução com concentração de 15% de NaOH ($6,8 \pm 0,5$) sofrendo mais foto-degradação e o com a concentração de 5% de NaOH ($1,8 \pm 0,2$) (Tabela 12) se revelou menos sensível à luz. Essa discrepância é confirmada pela observação visual na Tabela 12. A amostra tingida com extrato da pinha com a concentração de 10% de NaOH ($7,4 \pm 0,7$), clareou mais entre todas as

amostras, enquanto a amostra com a concentração de 1% de NaOH ($5,5 \pm 0,4$), teve menor diferença na intensidade da cor (Tabela 12).

Em relação ao Δa^* , todas as amostras apresentaram valores negativos, ou seja, passaram a apresentar uma tonalidade menos vermelha com a influência da luz, contudo as amostras tingidas com extrato da pinha sofreram maior variação no eixo a^* que as amostras tingidas com extrato da videira (Tabela 12). A amostra tingida com corante da videira com a concentração de 15% de NaOH ($-4,3 \pm 0,2$) apresentou a maior variação no eixo a^* , enquanto a amostra com 10% de NaOH ($-2,7 \pm 0,2$) foi a que teve a menor variação (Tabela 12). A amostra tingida com o corante obtido do resíduo da pinha teve maior variabilidade no eixo a^* na amostra com a concentração de 15% de NaOH ($-6,1 \pm 0,3$), e menor na amostra com a concentração de 1% de NaOH ($-4,1 \pm 0,4$) (Tabela 12).

Relativamente ao Δb^* , todas as amostras foram positivas, isso quer dizer que ficaram mais amarelada. As amostras da videira não sofreram variação no eixo b^* (Tabela 12). No entanto a pinha, apresentou uma pequena variação, onde a amostra tingida com a solução de 15% de NaOH ($2,2 \pm 0,2$) sofreu menor variação no eixo b^* .

Os valores observados na Tabela 12 indicam que os ΔE da solidez da cor a luz de todas as amostras ficaram com valores entre 2 e 10 (CIE, 1976), o que significa que a diferença da coloração antes e depois da irradiação da luz no tecido, é perceptível à primeira vista. Contudo as amostras tingidas com o extrato do resíduo da pinha sofreram maior variação cromática que as amostras tingidas com extrato do resíduo da videira. A perda da coloração ocorre por causa do processo conhecido como foto-oxidação, que é irreversível, os quando os corantes absorvem a luz, estes ficam muito tempo excitados e interagem com o oxigênio produzindo radicais livres e, conseqüentemente, os pigmentos sofrem degradação (Dias, 2010).

Nas amostras da videira, a com a concentração de 15% de NaOH ($6,1 \pm 0,1$) teve o maior ΔE , ou seja, uma maior diferença entre as cores e, conseqüentemente, uma maior degradação pela luz em comparação com as outras amostras, enquanto a amostra com a concentração de 10% de NaOH ($4,2 \pm 0,1$) teve a menor diferença cromática, sendo esta menos sensível a luz (Tabela 12).

Já no teste de solidez da cor à luz, realizados com as amostras tingidas com extrato da pinha, observou-se uma maior foto-degradação, na amostra com a concentração de 10% de









NaOH ($6,7 \pm 0,5$) e uma menor diferença cromática na amostra com a concentração de 1% de NaOH ($5,1 \pm 0,1$) (Tabela 12).

Todos os provetes tiveram perda de cor, ficando mais claro, menos vermelho, como era previsível, já que a maioria dos corantes naturais tem uma resistência à luz que varia de fraca a moderada (Cristea & Vilarem, 2006). Os provetes tingidos com extrato proveniente do resíduo da pinha sofreram mais foto-degradação do que os tingidos com o extrato da videira (Tabela 12).

4.7 Ensaios de solidez da cor a água

Após o tingimento, foi necessário avaliar a preservação da cor nos provetes, através de ensaios de solidez. Estes ensaios foram realizados por exposição das amostras à água, por imersão. A variação dos parâmetros analisados está apresentada na Tabela 13, onde esta variação corresponde à diferença entre o parâmetro após e antes do ensaio de solidez.

Tabela 13 - Solidez da cor a água, dos provetes tingidos com os extratos da videira e da pinha, nas concentrações de 1%, 5%, 10% e 15% de NaOH.

Resíduo	Tingimento	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE	Aspetto visual das amostras
Videira	1% de NaOH	$0,5 \pm 0,2$	$-0,3 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,2$	
	5% de NaOH	$0,3 \pm 0,4$	$-0,1 \pm 0,3$	$0,6 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$	
	10% de NaOH	$1,2 \pm 0,2$	$-0,1 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,1$	
	15% de NaOH	$1,3 \pm 0,2$	$0,0 \pm 0,3$	$1,4 \pm 0,3$	$0,7 \pm 0,1$	
Pinha (conífera)	1% de NaOH	$0,2 \pm 0,7$	$-0,2 \pm 0,4$	$0,8 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,2$	
	5% de NaOH	$1,2 \pm 0,2$	$-0,3 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,3$	$0,9 \pm 0,1$	
	10% de NaOH	$1,2 \pm 0,2$	$-0,4 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$	
	15% de NaOH	$1,2 \pm 0,3$	$-0,9 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,2$	

ΔL^* = diferença entre brilho/escurecimento (+ = mais claro - = mais escuro); Δa^* = diferença entre vermelho/verde (+ = vermelho - = verde); Δb^* = diferença entre amarelo/azul (+ = amarelo - = azul)

Em todas as amostras o ΔL^* foi positivo, o que significa que a coloração ficou um pouco mais clara com a imersão em água. As amostras tingidas com extrato da videira tiveram uma variação que as amostras tingidas com o extrato da pinha (Tabela 13). A amostra tingida com o extrato da videira, com a concentração 1% de NaOH ($0,5 \pm 0,2$) teve a menor variação nesta coordenada e a amostra tingida com o extrato da videira, com a concentração 15% de NaOH ($1,3 \pm 0,2$), teve a maior variação.

A variação das tonalidades vermelho/verde, indicadas por Δa^* , apresenta valores negativos, o que significa que a cor deixou de ficar com tom vermelho. As amostras tingidas com extrato da pinha tiveram uma variação um pouco maior que as amostras tingidas com o extrato da videira (Tabela 13). A amostra tingida com o extrato da pinha, com a concentração 1% de NaOH ($-0,2 \pm 0,4$) teve a menor variação nesta coordenada e a amostra tingida com o extrato da pinha, com a concentração 15% de NaOH ($-0,9 \pm 0,2$), teve a maior variação.

Com relação ao Δb^* , todas as amostras mostraram resultados positivos, indicando uma tonalidade ficou mais amarelada. Nos testes realizados, nas amostras tingidas com extrato da videira, verificou-se que a amostra com 1% de NaOH ($0,4 \pm 0,2$) teve a menor variação, enquanto a com 15% de NaOH ($1,4 \pm 0,3$) apresentou maior variação (Tabela 13).

Os resultados nas três coordenadas indicam que as amostras foram mais afetadas pela água à medida que a concentração de NaOH aumentava. A variabilidade da solidez da cor à água ocorre porque a fibra celulósica em contato com a água forma cargas negativas que repelem as moléculas de corantes (Chattopadhyay, 2001). Estes resultados validam com a análise visual das amostras tingidas.

A variação cromática total, ΔE , nas amostras imersas em água, foi inferior à obtida os nos ensaios de solidez à luz, significando que os extratos dos dois resíduos geram corantes com melhor solidez a água que à luz. Os ΔE de todas as amostras foram menores ou igual a 1 o que na métrica da percepção visual do olho humano indica que as diferenças nas cores não são perceptíveis aos olhos humanos (CIE, 1976) (Tabela 13). Porém a amostra com 15% de NaOH sofreu maior interferência da água (Tabela 13).

5 CONCLUSÃO

As ITV são fundamentais tanto para a Europa como para Portugal, desempenhando um papel crucial na economia e no mercado de trabalho. No entanto, provocam numerosos impactes ambientais em diferentes etapas do ciclo de vida dos seus produtos. Na Europa, as ITV estão adotando estratégias ecoeficientes, como produção mais limpa, mercado circular e ecodesign, para se tornarem mais sustentáveis e responsáveis ambientalmente. É uma das formas de inserção destas estratégias é a escolha de matérias-primas que tenham menor impacto ambiental. O que torna a valorização de resíduos agroindustriais uma alternativa mais sustentável, que, além de melhorar a eficácia, reduz despesas e elimina uma possível fonte de poluição ambiental.

A caracterização dos resíduos da videira e da pinha, mostra que ambos possuem compostos valiosos que podem ser úteis em várias indústrias, o que os torna atrativos do ponto de vista económico e ambiental. Deste modo, é crucial que as ITV se empenhem em estudar a composição química destes resíduos, analisar as ótimas condições de extração dos compostos e determinar o potencial económico para a sua valorização.

A videira apresentou um teor elevado de hemicelulose (21,3%), podendo ser aproveitado pela indústria de biocombustíveis. O nível de substâncias extraíveis no diclorometano (8,6%) foi superior ao da pinha, devido aos ácidos graxos saturados e insaturados, sendo muito apreciado pela indústria química e farmacêutica. Já o teor de substâncias extraíveis no etanol (12,3%) foi elevado devido à presença de compostos fenólicos como antocianinas e taninos, utilizados como corantes naturais em tecidos. Os altos teores de extratáveis em água (20,3%), são devidos a presença de monossacarídeos (como glucose e xilose), compostos importantes para a produção de biogás. Devido ao alto teor de ácido tartárico e ácido málico na casca da uva, o pH foi baixo, estes podem ser aproveitados na produção de fermento, geleias, marmeladas e sucos de frutas pela indústria de alimentos.

A pinha demonstrou altos valores de lenhina (22,8%) e alfacelulose (48,3%) o que torna a amostras favoráveis a processos de fermentação (fabricação de etanol, solventes e compostos orgânicos). Com níveis de cinzas baixos (2,4%), é adequada para aplicação em procedimentos termoquímicos e bioquímicos. Fica constatado que a videira possui quantidades maiores de compostos importantes para o tingimento têxtil, como os compostos fenólicos antocianina e tanino. Os dois resíduos apresentaram teor de água abaixo de 20%, o que torna esses resíduos mais resistentes a degradação por fungos do que a maioria dos

resíduos agroindustriais que possuem mais de 50% de água. Isso é crucial para as indústrias que valorizam esses resíduos, pois eles têm uma menor degradação por fungos.

A análise da degradação do resíduo da videira armazenados diferentes (exposição às condições atmosféricas e sistema fechado, não expostas) por seis semanas, mostrou mudanças na composição química. Houve um aumento do teor de água maior na amostra não exposta ao ar que na exposta, sendo este um fator negativo pois acelera a degradação por fungos. Também houve um aumento do pH maior na amostra não exposta ao ar que na exposta, o que demonstra uma degradação dos ácidos presentes na amostra que são compostos de alto valor para as indústrias. O aumento dos extratáveis em diclorometano, indica o aumento dos lipídios produzidos pelos microrganismos. Contudo também houve a redução de extratáveis em etanol compostos fenólicos importante para os corantes têxtil e extratáveis em água compostos importantes para fermentação. A deterioração causou a redução da alfacelulose e hemicelulose compostos importantes para indústria de papel etc, resultando em um aumento das concentrações das restantes frações como cinzas e lenhina o que facilita a utilização destes dois compostos para a sua valorização. Conclui-se que as amostras não expostas ao ar sofreram uma maior degradação dos compostos químicos do que os expostos ao ar.

Os extratos dos dois resíduos tiveram aumento do pH e teor de sólido e redução dos antioxidantes com o acréscimo da concentração de NaOH. Os extratos dos dois resíduos com 1% de NaOH, tiveram maior quantidade de antioxidante e o menor pH e teor de sólidos. O extrato da videira com 15% de NaOH e o da pinha com 5% de NaOH tiveram mais fenóis. Os extratos do resíduo da videira tiveram um pH menor, maior quantidade de teor de sólidos, fenóis e antioxidantes que os extratos do resíduo da pinha por isso é um resíduo mais apropriado para o tingimento têxtil. Esses elementos que impactam no tingimento, como os diferentes compostos fenólicos encontrados no resíduo da videira e da pinha que possuem grupos cromóforos que podem variar cor de acordo com o pH ou os compostos antioxidantes ajudam a proteger a cor, estabilizando principalmente a coloração de tinturas que removem a água do ambiente.

Os ensaios feitos com os extratos derivados do resíduo de videira armazenado diferente por seis semanas, mostram um aumento de acidez e na concentração de teor de sólidos. Contudo, houve uma diminuição mais notável no pH nos extratos que foram expostos ao ar, ao passo que a diminuição na concentração de sólidos foi maior nos extratos que não foram expostos ao ar. O aumento dos compostos fenólicos e antioxidantes foi maior nas

amostras não expostas ao ar do que em amostras expostas ao ar. Embora os resíduos da Videira não expostos ao ar tenham sofrido maior degradação, tornaram-se mais adequados para tingir algodão devido ao aumento dos compostos fenólicos e dos antioxidantes, além da redução do pH, ou seja, da quantidade de eletrólitos, que dificulta a entrada do corante no algodão ao criar uma barreira.

O tingimento em fibras de algodão, mostrou que o provete tingido com o extrato da pinha, com concentração de 1% de NaOH, teve a cor mais intensa mais amarelada, enquanto o extrato da videira com a mesma concentração de NaOH, também resultou em uma cor mais amarelada. O provete tingido com o extrato do resíduo da videira, com concentração de 5% de NaOH, teve uma cor menos intensa e menos amarelada, enquanto o extrato da pinha com a mesma concentração de NaOH, resultou em uma cor mais avermelhada. O provete tingido com o extrato do resíduo da videira, com concentração de 10% de NaOH, ficou menos vermelha e da pinha menos amarelada. O provete tingido com o extrato do resíduo da videira, com concentração de 15% de NaOH, teve a cor mais intensa e mais avermelhada, enquanto o extrato da pinha com a mesma concentração de NaOH, resultou em uma cor menos intensa e menos avermelhada. A variedade de tonalidades presentes nas amostras tingidas com extratos de videira e pinha é essencial para a indústria têxtil, pois amplia a gama de cores disponíveis, mas torna a padronização mais desafiadora.

Na solidez à luz, todas as amostras foram afetadas pelo processo de foto-degradação, porém a pinha demonstrou ser mais suscetível à radiação eletromagnética do que a videira. A diferença cromática foi perceptível à primeira vista, pois as amostras ficaram mais claras, menos avermelhadas e mais amareladas. Na solidez à água, todas sofreram perda da cor, contudo não foi perceptível aos olhos humanos na maioria das amostras, mostrando que o efeito de lavagem poderá não ser muito representativo na cor do tecido.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para os próximos estudos, recomenda-se experimentar mais pontos de temperatura e pH, diferentes solventes, e também avaliar a otimização dos procedimentos de extração e coloração. Finalmente, além de examinar a cor, é recomendado realizar testes de tingimento em diferentes fibras para verificar a viabilidade do corante na indústria. Realização de outros testes de qualidade (testes de resistência da cor à transpiração, resistência da cor ao desbotamento, lavagens domésticas, entre outras.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agência Europeia do Ambiente [AEA]. (2019). Textiles and the environment in a circular economy. <https://www.eionet.europa.eu>

Agência Europeia do Ambiente [AEA]. (2022). Textiles and the environment: the role of design in Europe's circular economy. <https://www.eea.europa.eu>

Agência Portuguesa do Ambiente [APA]. (2001). Plano nacional de prevenção de resíduo industriais (PNAPRI) Volume I. Lisboa <https://apambiente.pt/sites/default/files/Residuos/Planeamento/PNAPRI.pdf>

Ahola, Susanna. (2008). Properties and interfacial behaviour of cellulose nanofibrils. [Tese de Doutoramento, University of Technology Espoo, Finland]. <https://core.ac.uk/download/pdf/80703536.pdf>

Alonso, Triana. (2023). Diversificação e qualidade: a estratégia por trás da transformação da indústria têxtil portuguesa. Fashion Network. <https://pt.fashionnetwork.com/news/Diversificacao-e-qualidade-a-estrategia-por-tras-da-transformacao-da-industria-textil-portuguesa,1502814.html>

Alves, A. M. (2013). Caracterização física e química, compostos bioativos e capacidade antioxidante de frutas nativas do cerrado. [Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Goiás]. Goiânia, Brasil. https://files.cercomp.ufg.br/weby/up/71/o/DISSERTAÇÃO_Aline_Medeiros_Alves_2013.pdf

Alves, C. Q.; David, J. M.; David, J. P.; Bahia, M. V.; Aguiar, R. M. (2010). Métodos para determinação de atividade antioxidante *in vitro* em substratos orgânicos. Química Nova, v. 33, n. 10. <https://repositorio.ufba.br/handle/ri/3769>

Alves, C. Q.; David, J. M.; David, J. P.; Bahia, M. V.; Aguiar, R. M. (2010). Métodos para determinação de atividade antioxidante *in vitro* em substratos orgânicos. Química Nova, v. 33, n. 10. <https://www.scielo.br/j/qn/a/XS9CsdV86YbjrxfMjLGmXVL/>

Araújo, Maria. (2006). Corantes naturais para têxteis – da Antiguidade aos tempos modernos Conservar Património, (pp. 39-51). Associação Profissional de Conservadores Restauradores de Portugal. Lisboa, Portugal. <https://www.redalyc.org/pdf/5136/513653427004.pdf>

Arvanitoyannis, I.S.; Ladas, D.; Mavromatis, A.; Potential uses and applications of treated wine waste: a review; International Journal of Food Science and Technology, v.41, p.475-485, 2006. <https://ifst.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1365-2621.2005.01111.x>

Associação Têxtil e Vestuário de Portugal [ATP] (2017). Diretório para a Ecoeficiência e a Competitividade no STV. <https://atp.pt/wp-content/uploads/2019/06/Diretorio-Ecoeficiencia.pdf>

Associação Têxtil e Vestuário de Portugal [ATP]. (2019). Roadmap para a especialização inteligente e competitividade global da ITV Portuguesa. <https://atp.pt/wp-content/uploads/2019/06/RoadMap.pdf>

Alvarenga, A.A., Abrahão, E., Regina, M.A. (1998) Origem e classificação botânica da videira. Informe Agropecuário, 19 (194):5-8.

Baaka, N; Ben Ticha, M.; Haddar, W.; Hammami, S.; Mhenni, M.F. (2015). Extraction of Natural Dye from Waste Wine Industry: Optimization Survey Based on a Central Composite Design Method. Fibers and polymers. ISSN 1875-0052. DOI 10.1007/s12221-015-0038-5. https://www.researchgate.net/publication/276836334_Extraction_of_Natural_Dye_from_Waste_Wine_Industry_Optimization_Survey_Based_on_a_Central_Composite_Design_Method

Barbosa, Kelvin; Acosta, Andrey; Gatto, Darci; Delucis, Rafael. Propriedades químicas de resíduo oriundos de uma floresta de pinus. (2019). 5º semana integrada de UFPEL. XXVII Congresso de Iniciação Científica. https://cti.ufpel.edu.br/siepe/arquivos/2019/CA_01410.pdf

Barros, Maria (2012) Preparação de Novos Derivados Flavonóides com Potencial Atividade Biológica. [Dissertação de Mestrado. Universidade de Coimbra.] Portugal. <https://estudogeral.uc.pt/bitstream/10316/26132/1/Maria%20Conceição%20Barros.pdf>

Benetto, Enrico; Gericke, Kilian; Guiton, Mélanie (2018). Designing Sustainable Technologies, Products and Policies. Editora Springer Cham. (pp. 520) <https://doi.org/10.1007/978-3-319-66981-6>

Benini, Medina (2015). Fórum Ambiental: uma visão multidisciplinar da questão ambiental - Scientific Figure on ResearchGate. Available from: <https://www.researchgate.net/figure/Figura-4-Ilustracao-esquemática-da-interacao-da-lignina->

[com-a-celulose-e-a-hemicelulose fig44 311100232](#)

Bhat, Tej K.; Singh, Bhupinder; Sharma, Om P. (1998). Microbial degradation of tannins – A current perspective. Kluwer Academic Publishers. (pp. 343–357). <https://doi.org/10.1023/A:1008397506963>

Biovino (2021) Inventário, caracterização e prospeção dos recursos de biomassa valorizável nas zonas-alvo (Norte e Centro de Portugal). <https://biovino.es/pt/inventario-dos-residuos-vitivincolas-em-portugal/>

Boaventura, Luis (2018). Análise de parâmetros que influenciam o tingimento por esgotamento com corantes reativos. [Dissertação de mestrado. Instituto superior de engenharia do Porto]. Portugal. <https://recipp.ipp.pt/handle/10400.22/14304>

Bracht, Cissa; Menezes, Maraísa L.; Ugri, Mirian; Pereira, Nehemias. Determinação dos isotermas de equilíbrio das sementes de uva das variedades cabernet sauvignon e bordô. (2015). Engevista, v.17, p.44-58. Periódicos UFF <https://periodicos.uff.br/engevista/article/download/9005/6475> .

Brandberg, Tomas; Karimi, Keikhosro; Taherzadeh, Mohammad J.; Franzén, Carl Johan; Gustafsson, Lena (2007) Continuous fermentation of wheat-supplemented lignocellulose hydrolysate with different types of cell retention. <https://doi.org/10.1002/bit.21410>

Brasil, Nathália; Massia, Ana; Meireles, Gabriela; Oliveira, Raquel; Jacques, Andressa (2016) Caracterização Físico-Química de Bagaço de Uva Chardonnay Proveniente do Processo de Vinificação. Revista CSBEA – Revista do Congresso Sul Brasileiro de Engenharia de Alimentos. Volume 2, n. 1. <https://www.revistas.udesc.br/index.php/revistacsbea/article/view/7333>

Broadbent, Arthur (2001) “Basic principles of textile coloration,” Color Res. Appl., vol. 28, no. 3, 580. https://www.academia.edu/35328988/Basic_Principles_of_Textile_Coloration_2001_Society_of_Dyers_and_Colourists

Burdek, B. Diseño (1999). História, teoría y práctica del diseño industrial. Editora Gustavo Gili, 2ª edición. Barcelona. https://www.academia.edu/8349469/75861399_Bernhard_Burdeck_Diseno_Historia_Teoria_Y_Practica_Del_Diseno_Industrial_escaneado_como_texto

Caputo, A. C., Palumbo, M., Pelagagge, P. M., Scacchia, F. (2005). Economics of biomass energy utilization in combustion and gasification plants: Effects of logistic variables. *Biomass and Bioenergy*, 28(1), (pp. 35–51).
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0961953404001205>

Cardoso, Juliano; Chequer, Farah; Ferraz, Elisa; Oliveira, Gisele; Oliveira, Danielle; Zaroni, Maria (2013). *Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact*.
<https://www.intechopen.com/chapters/41411>

Catita, David; Sarmiento, Paula; lhéu, Ana; Sempiterno, Cristina; Fernandes, Rui (2022) *Compostagem uma solução sustentável*. INIAV- Instituto nacional de Investigação agrária e veterinária, ADIA – empresa de desenvolvimento e infraestrutura do alqueva S.A.
https://www.edia.pt/wp-content/uploads/2022/03/compostagem_07-1_compressed-1.pdf

Celestino, Sonia (2010). *Princípios de secagem de alimentos*. Embrapa, documentos 276. ISSN 1517-5111. ISSN online 2176-5081. Planaltina- Distrito Federal.
<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/77765/1/doc-276.pdf>

Chakraborty, j N. (2010). *Fundamentals and practices In Colouration of Textiles*. Woodhead Publishing India. 117. <https://app.box.com/s/2iwdq22ovijnvkg4f20akmvwrj2j7qqj>

Chandra R., Takeuchi H., Hasewaga T. (2012) Methane production from lignocellulosic agricultural crop wastes: A review in context to second generation of biofuel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 16:1462-1476.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032111005818>

Chattopadhyay, D. (2001). Cationization of cotton for low-salt or salt-free dyeing. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, v. 26, p. 108–115.,
<https://nopr.niscpr.res.in/handle/123456789/24920>

Christie, William W. (1989). *Gas Chromatography and Lipids: a Practical Guide*. The Oily Press Bridgwater, Somerset, Scotland. <https://sceqa.wordpress.com/wp-content/uploads/2012/05/gaschromatographyandlipids.pdf>

Clark, M. (2011) *Handbook of Textile and Industrial Dyeing: Principles, Processes and Types of Dyes*. Elsevier Woodhead Publishing, Cambridge.
<https://www.scirp.org/reference/referencespapers?referenceid=2149903>

Codex Alimentarius - International Food Standard. (2015). *Standard For Named Vegetable Oils*. CODEX STAN 210 Adopted in 1999. Revision: 2001, 2003, 2009.

Amendment: 2005, 2011, 2013 and 2015.

Comissão Europeia [CE] (2020) Um novo Plano de Ação para a Economia Circular. Para uma Europa mais limpa e competitiva. https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/pt/ip_20_420?fbclid=IwAR306g8Eo9kkPGLiXtWINuremU0U69Pt-pSTPhM6ODecHRlylG6-LtrdPug%252Fsmo

Comissão Europeia [CE] (2022) (b). Estratégia da UE em prol da Sustentabilidade e Circularidade dos Têxteis. Comunicação da Comissão ao Parlamento Europeu, ao Conselho, ao Comité Económico e Social Europeu e ao Comité. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/HTML/?uri=CELEX:52022DC0141&from=EN>

Comissão Internacional de Iluminação [CIE] <https://council.science/pt/member/cie-commission-internationale-de-leclairage/> Comitê CIE TC 1-55, Método recomendado para avaliar o desempenho das fórmulas de diferença de cores, difference-formulae)

Conforti, P.A., Lupano, C. (2007). “Starch Characterisation of Araucaria angustifolia and Araucaria araucana Seeds.” Journal Biosynthesis Nutrition Biomedical. Volume 59, Issue 6, (pp. 284-289). [https://www.researchgate.net/publication/229741317_Starch_Characterisation_of_Araucaria_angustifolia_and_Araucaria_araucana_See DOI:10.1002/star.200600606](https://www.researchgate.net/publication/229741317_Starch_Characterisation_of_Araucaria_angustifolia_and_Araucaria_araucana_See_DOI:10.1002/star.200600606)

Cordenunsi, B. R., Oliveira do Nascimento, J. R., Genovese, M. I., & Lajolo, F. M. (2002). Influence of cultivar on quality parameters and chemical composition of strawberry fruits grown in Brazil. Journal of agricultural and food chemistry, 50(9), 2581–2586. <https://doi.org/10.1021/jf011421i>

Costa, Ana (2017). Desenvolvimento de têxteis coloridos e antimicrobianos, obtidos a partir de plantas e cogumelos. [Dissertação de Mestrado. Universidade do Minho.] Portugal. <https://repositorium.sdum.uminho.pt/handle/1822/50051>

Costa, Rita; Evaristo, Isabel; Batista, Dora; Afonso, Sandra; Carrasquinho, Isabel; Sousa, Edmundo; Inácio, Lurdes; Capelo, Jorge; Santos, Lourdes; Gomes, João; Carvalho, Maria (2008). Condução de Povoamentos de Pinheiro Manso e Características Nutricionais do Pinhão. Ed. Instituto Nacional dos Recursos Biológicos. https://www.inia.pt/images/publicacoes/livros-manuais/povoamentos_pinheiro_manso_caracteristicas_pinhao.pdf

Cristea, D.; Vilarem, G. (2006). Improving light fastness of natural dyes on cotton yarn. *Dyes and pigments*, 70 (3), (pp. 238-245).
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0143720805001282>

Cui, Hongyan & Xie, Wenjing & Hua, Zhongjie & Cao, Lihua & Xiong, Ziyi & Tang, Ying & Yuan, Zhiqin. (2022). Recent Advancements in Natural Plant Colorants Used for Hair Dye Applications: A Review. *Molecules*. 27. 8062. 10.3390/molecules27228062.

Daniel, Dalila (2014) Biodegradação Anaeróbia de Compostos Derivados de Lignina e Xenobióticos. [Dissertação de Mestrado. Universidade Da Beira Interior.] Covilhã, Portugal.
https://ubibliorum.ubi.pt/bitstream/10400.6/5554/1/3753_7471.pdf

Dias, José (2006). Fases da uva. Centésimo curso Intensivo de vinificação.
https://www.drapc.gov.pt/base/documentos/maturacao_da_uva_centenario.pdf

Dias, M. (2010). Estabilidade à radiação UV em estampania do corante natural de urucum adsorvido em argila caulim. Universidade Federal de Santa Catarina.
<https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/93707>

Divisão de Gestão Florestal e Competitividade [DGFC] (2024). Sistema Simplificado de Cotações de Produtos Florestais (SIMeF) Produtos não lenhosos principais resultados em 2022 e 2023. Ed. Instituto da Conservação da Natureza e das Florestas.
<https://www.icnf.pt/api/file/doc/c6c12d86fbc4c63b>

Dreţcanu, G.; Ştirbu, I.; Leopold, N.; Cruceriu, D.; Danciu, C.; Stănilă, A.; Fărcaş, A.; Borda, I.M.; Iuhas, C.; Diaconeasa, Z. (2022) Chemical Structure, Sources and Role of Bioactive Flavonoids in Cancer Prevention: A Review. *Plants*, 11, 1117.
<https://doi.org/10.3390/plants11091117>

Duarte, Ana (2021). Design têxtil e Moda: tingimento através de microrganismos. [Dissertação de Mestrado. Universidade de Lisboa.] Portugal.
<https://www.repository.utl.pt/bitstream/10400.5/22745/1/Tese%20final%20Ana%20Raquel%20Duarte-corrigido-CF-23-03-2021.pdf>

European Environment Agency [EEA] (2022). Têxteis e meio ambiente o papel do design na economia circular da Europa. https://www.europarl.europa.eu/doceo/document/A-9-2023-0176_PT.html

Fengel, D. e Wegener, G., wood chemistry, ultrastructure, reactions (1984). Walter de Gruyter, Berlin

https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/6459045/mod_resource/content/1/Wood%20Chemistry%20Fengel%20and%20Wegener.pdf

Ferreira, Ana (2018). Estudo e otimização de processos de acabamentos têxteis. Instituto Superior de Engenharia do Porto. Politécnico do Porto. https://recipp.ipp.pt/bitstream/10400.22/12939/1/DM_AnaFerreira_2018_MEQ.pdf

Ferreira, Andreia (2019). Otimização do processo de lavagem dos corantes. [Dissertação de Mestrado. Universidade do Minho.] Portugal. <https://repositorium.sdum.uminho.pt/handle/1822/77769>

Filho, José; Vieira, Ednéia, Silva, Aderbal; Cezar, Marcílio; Amorim, Francisco (2003). Efeito do Tratamento com Hidróxido de Sódio sobre a Fração Fibrosa, Digestibilidade e Tanino do Feno de Jurema-Preta (Mimosa tenuiflora. Wild). Editora Revista. Brail. Zootecnia, volume 32, nº1, (pp. 70-76). <https://www.scielo.br/j/rbz/a/SywCNxY8RRFbq6ZQ6fk84Jp/?format=pdf&lang=pt>

Fonseca, Karina; Prazeres Ana; Lima Carlla; Santos Ivaneide; Pamponet, Juliana (2016). Perguntas mais frequentes sobre os flavonoides. Universidade Federal do Recôncavo da Bahia. ISBN 978-85-5971-016-8. https://www2.ufrb.edu.br/ead/images/Livro_-_Perguntas_mais_frequentes_sobre_Flavonoides_ISBN.pdf

Freitas, Ana (2016). Desenvolvimento de têxteis coloridos com propriedades antioxidantes, usando compostos obtidos a partir de plantas. [Dissertação de Mestrado. Universidade do Minho.] Portugal. <https://core.ac.uk/download/pdf/132798404.pdf>

Gabinete de planeamento, política e administração geral (GPP) (2021). Bioeconomia 2030 Linhas Estratégicas dos Sectores de Produção Primária no Contexto do Desenvolvimento da Estratégia Nacional Para a Bioeconomia Sustentável 2030. Ed: Agro.Ges – Sociedade De Estudos E Projetos, Lisboa. <https://www.gpp.pt/index.php/noticias/bioeconomia-sustentavel-2030-estudo-para-o-setor-de-producao-primaria-de-produtos-biologicos>

Gil, Nuno (2008). Pré-Tratamento de Materiais Lenhocelulósicos para Produção de Bioetanol. [Dissertação de Mestrado. Universidade da Beira Interior.] Covilhã, Portugal. <https://ubibliorum.ubi.pt/bitstream/10400.6/2844/1/Pré-tratamento%20de%20materiais%20lenhocelulósicos%20para%20produção%20de%20bioetanol.pdf>

Gomes, Ana (2001). Fundamentos da compostagem de resíduo sólidos. [Dissertação Mestrado. Universidade de Aveiro.] Portugal. <https://ria.ua.pt/bitstream/10773/4216/1/84.pdf>

Gomes, Carlos (2022). Otimização de um processo de tingimento com corantes naturais. [Dissertação de Mestrado. Universidade do Minho.] Portugal. <https://repositorium.sdum.uminho.pt/handle/1822/84150>

Gonçalves, Elsa (2013) Avaliação da resistência de espécies de Pinus A Bursaphelenchus xylophilus pela análise de fitoquímicos. [Dissertação Mestrado. Universidade de Lisboa.] Portugal. https://repositorio.ul.pt/jspui/bitstream/10451/10443/1/ulfc098992_tm_elsa_goncalves.pdf

Guaratini, C. C. I.; Zaroni, M. V. B. (2000) Corantes têxteis. Química nova, 23(1) p.71-78 <https://doi.org/10.1590/S0100-40422000000100013>

Guerra, M.P., Silveira, V., Reis, M.S., Schneider, L. (2000). “Exploração, manejo e conservação da araucária (Araucaria angustifolia).” In: Simões, L.L., Lino, C.F. Mata Atlântica: a exploração de seus recursos florestais. 2ª Edição. São Paulo: SENAC, 85-102. https://www.researchgate.net/publication/284061082_Exploracao_manejo_e_conservacao_da_araucaria_Araucaria_angustifolia/link/58ebbcc70f7e9b6b274ba251/download

Hiller, Gabriele (2019). Libro 4: Princípios de Gerenciamento de Cores. Editora Datacolor, Inc. 5 Princess Road, Lawrenceville, NJ 08648, USA <https://www.datacolor.com/wp-content/uploads/2022/06/color-management-ebook-4-pt.pdf>

Hoekstra, Arjen Y.; Chapagain, Ashok K.; Aladaya, Maite M.; Mekonnen, Mesfin M. (2012). Manual de avaliação da pegada hídrica, Earthscan, Londres. https://www.waterfootprint.org/resources/TheWaterFootprintAssessmentManual_Portuguese.pdf

Hussain, Tanveer; Wahabb, Abdul (2018). A critical review of the current water conservation practices in textile wet processing. Journal of Cleaner Production. Volume 198, 806-819. DOI: [10.1016/j.jclepro.2018.07.051](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.051) https://www.researchgate.net/publication/326257003_A_critical_review_of_the_current_water_conservation_practices_in_textile_wet_processing

Ibrahim N.A., A.R. El-Gamal, M. Gouda, F. Mahrous (2010), A new approach for natural dyeing and functional finishing of cotton cellulose, Carbohydrate Polymers, Volume 82, Issue 4, (pp. 1205-1211), ISSN 0144-8617, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.06.054> .

Ingrao, Carlo; Faccilongo, Nicola; Gioia, Leonardo; Messineo, Antonio (2018) A Food waste recovery into energy in a circular economy perspective: A comprehensive review of aspects related to plant operation and environmental assessment. *Journal of Cleaner Production*. Volume 184, (pp. 869-892).
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652618305997>

Joly, Carlos Alfredo (2007) Biodiversidade e mudanças climáticas: contexto evolutivo, histórico e político. Departamento de Botânica, Instituto de Botânica – IB.
<https://doi.org/10.1590/S1414-753X2007000100012>

Klock & Andrade (2013) Química da Madeira. Universidade Federal do Paraná. Setor de Ciências Agrárias. Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal (4ª. Edição revisada).
<http://www.madeira.ufpr.br/disciplinasklock/quimicadamadeira/Quimica%20da%20Madeira%202013.pdf>

Kramar, Ana; Ilic-Tomic, Tatjana; Petkovic, Milos; Radulović, Niko; Kostic, Mirjana; Jovic, Dragan; Nikodinovic-Runic, Jasmina. (2014) Crude bacterial extracts of two new *Streptomyces* sp. isolates as biocolorants for textile dyeing, *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 30(8), (pp. 2231–2240).
https://www.researchgate.net/publication/261138863_Crude_bacterial_extract_of_two_new_Streptomyces_sp_isolates_as_biocolorants_for_textile_dyeing/link/0c9605337b6eb04874000000/download?tp=eyJjb250ZXh0Ijp7ImZpcnN0UGFnZSI6InB1YmxpY2F0aW9uIiwicGFnZSI6InB1YmxpY2F0aW9uIn19

Kuasne, Angela (2008). Curso Têxtil em Malharia e Confecção 2º Módulo- Fibras Têxteis. Centro Federal de Educação Tecnológica de Santa Catarina.
https://wiki.ifsc.edu.br/mediawiki/images/8/88/Apostila_fibras.pdf

Lima, E. C., Royer, B., Vagheti, J. C., Brasil, J. L., Simon, N. M., Dos Santos, A. A., Jr, Pavan, F. A., Dias, S. L., Benvenuti, E. V., & Silva, E. A. (2007). Adsorption of Cu (II) on *Araucaria angustifolia* wastes: determination of the optimal conditions by statistic design of experiments. *Journal of hazardous materials*, 140(1-2), (pp. 211–220).
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.073>

Marçal, C. (2014). Gestão integrada de resíduo do sector vinícola e análise do ciclo de vida do produto. [Dissertação de mestrado. Universidade de Lisboa.] Portugal
<https://core.ac.uk/reader/61476720>

Marques, Helena; Pinto, Goreti; Pinto, Paula; Teixeira, Carlos (2008). Regiões de Proveniência Portugal. The contribution of research for the development and competitiveness of Southwest European forest sector. Projecto – DEFOR. INTERREG III B SUDOE DEFOR SO2 /1.3/F64. Lisboa. https://www.plantedforests.org/wp-content/uploads/2018/05/RP_species_portugal.pdf.

Martínez, Javier (junho, 2008, 13) Caracterización del Rendimiento y Propiedades Físicas de la Piña y el Piñón In Jornadas Técnicas De Frutos Secos. Federacion Andaluza de empresas cooperativas agrarias. Coforest Madrid. <https://cooperativas-agro.s3.eu-west-1.amazonaws.com/old/docs/02291.pdf>

Maxcheix, J. J.; Fleuriet, A.; Billot, J. (1990). The main phenolics of fruits. CRC Press: Boca Raton, FL, (pp. 1-98). https://www.scirp.org/pdf/FNS_2015072215595176.pdf

McKendry, Peter (2002) Energy production from biomass (part 1): overview of biomass, Bioresource Technology, Volume 83, Issue 1, (pp. 37-46), ISSN 0960-8524, [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00118-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00118-3)

Meng, Xin; Yang, Jianming; Xu, Xin; Zhang, Lei; Nie, Qingjuan; Xian, Mo (2009). Biodiesel production from oleaginous microorganisms. Renewable Energy, Volume 34, Issue 1, pp 1-5, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2008.04.014>.

Monteiro, Julio; Albuquerque, Ulysses; Araújo, Elcida (2005). Taninos: uma abordagem da química à ecologia. Química Nova, Volume 28, No. 5, (pp. 892-896). Divulgação do Departamento de Biologia, Universidade Federal Rural de Pernambuco, PE. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000500029>

Morais, Ana (2020). Valorização de resíduos e resíduo do sector vitivinícola. Associação para o desenvolvimento da Vinicultura Duriense. Viana do Castelo. <https://www.advid.pt/uploads/DOCUMENTOS/Subcategorias/Comunicacao/Valorização%20de%20resíduos%20e%20resíduos%20do%20sector%20vitivinícola%20.pdf>

Murga, R., Ruiz, R., Beltrán, S., & Cabezas, J. L. (2000). Extraction of natural complex phenols and tannins from grape seeds by using supercritical mixtures of carbon dioxide and alcohol. Journal of agricultural and food chemistry, 48(8), 3408–3412. <https://doi.org/10.1021/jf9912506>

Naime, R., Ashton, E., & Hupffer, H. M. (2013). Do design ao ecodesign: pequena história, conceitos e princípios. Revista Brasileira De Gestão Ambiental, 6(1), (pp. 01–09).

<https://www.gvaa.com.br/revista/index.php/RBGA/article/view/1227>

Nelson, David e Cox, Michael (2018). Princípios de Bioquímica de Lehninger, 7ª ed. Artmed.https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/6281816/mod_resource/content/1/Guia%20de%20estudos%20aula%2012-glicolise.pdf

Neveu, V., Perez-Jiménez, J., Vos, F., Crespy, V., du Chaffaut, L., Mennen, L., Knox, C., Eisner, R., Cruz, J., Wishart, D., & Scalbert, A. (2010). Phenol-Explorer: an online comprehensive database on polyphenol contents in foods. Database : the journal of biological databases and curation. <https://doi.org/10.1093/database/bap024>

NP EN ISO 105-B02 Têxtil - Têxteis - Ensaio de solidez dos tintos - Parte B02: Solidez dos tintos à luz artificial: Lâmpada de arco de xénon (ISO 105-B02:2014). <https://www.ipq.pt/loja/normas/norma/c249e5d9-b9d5-ec11-a7b5-0022489eb00b/>

NP EN ISO 105-E01 Têxteis - Ensaio de solidez dos tintos - Parte E01: Solidez dos tintos à água (ISO 105-E01:2013). <https://www.ipq.pt/loja/normas/norma/379e1d16-bad5-ec11-a7b5-0022489eb00b/>

Oliveira, José (2000). Aromas varietais e de fermentação determinantes da tipicidade das castas loureiro e alvarinho. Universidade do Minho. Escola de engenharia. Departamento de engenharia biológica. http://roneiandre.dominiotemporario.com/doc/tese_JMO_vinho_verde.pdf

Oltean, L., Teischinger, A. & Hansmann, C. (2008). Wood surface discolouration due to simulated indoor sunlight exposure. Holz Roh Werkst 66, (pp. 51–56). <https://doi.org/10.1007/s00107-007-0201-9>

Organismo Organização para a de Cooperação e Desenvolvimento Económico (OCDE) (2017) Due Diligence Guidance for Responsible Supply Chains in the Garment and Footwear Sector. (pp. 188) <https://www.oecd-ilibrary.org/deliver/9789264290587-en.pdf?itemId=/content/publication/9789264290587-en&mimeType=pdf>

Orvalho, Filipe (2018) Reparação do Caderno de Especificações para pedido de registo da marca Pinhão de Alcácer do Sal IGP. [Dissertação de Mestrado. Universidade de Lisboa.] Portugal. <https://www.repository.utl.pt/bitstream/10400.5/17910/1/TESE%20Pinhão%20de%20Alcácer%20do%20Sal%20IGP.pdf>

Parlamento Europeu [PE] (2020). Direção-Geral da Comunicação Parlamento

Europeu. Jaume Duch Guillot. O impacto da produção e dos resíduos têxteis no ambiente. <https://www.europarl.europa.eu/topics/pt/article/20201208STO93327/o-impacte-da-producao-e-dos-residuos-texteis-no-ambiente>

Parlamento Europeu [PE] (2021). Economia circular: Parlamento pede regras de consumo e reciclagem mais rígidas. Comunicado de imprensa <https://www.europarl.europa.eu/news/pt/press-room/20210204IPR97114/economia-circular-parlamento-pede-regras-de-consumo-e-reciclagem-mais-rigidias>

Peng, L., Bao, M., Wang, Q., Wang, F., & Su, H. (2014). The anaerobic digestion of biologically and physicochemically pretreated oily wastewater. *Bioresource technology*, 151, 236–243. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.10.056>

Piccoli, Heiderose (2008). Determinação do Comportamento Tintorial de Corantes Naturais em Substrato de Algodão. [Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina.] Brasil. <https://core.ac.uk/download/pdf/30373211.pdf>

Pires, Ana (2020). Sensores de pH baseados em antocianinas para aplicação em embalagens alimentares. [Dissertação de Mestrado. Universidade do Porto.] Portugal. <https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/131999/2/441891.pdf>

Pokorny, Jan; Yanishlieva Nedyalka; Gordon, Michael (2001). Antioxidants in Food: Practical Applications. *British Journal of Nutrition*, 87, 391. https://www.researchgate.net/publication/248126601_Antioxidants_in_Food_Practical_Applications_Jan_Pokorny_Nedyalka_Yanishlieva_and_Michael_Gordon_editors_2001/link/5842f1e408ae8e63e623c15a/download?tp=eyJjb250ZXh0Ijp7ImZpcnN0UGFnZSI6InB1YmxpY2F0aW9uIiwicGFnZSI6InB1YmxpY2F0aW9uIn19

Portugal. Decreto-Lei n.º 102-D/2020 (2020, dezembro 10). Aprova o regime geral da gestão de resíduos, o regime jurídico da deposição de resíduos em aterro e altera o regime da gestão de fluxos específicos de resíduos, transpondo as Diretivas (UE) 2018/849, 2018/850, 2018/851 e 2018/852. *Diário da República*, 1.ª série N.º 239 Pág. 25-(2). <https://diariodarepublica.pt/dr/detalhe/decreto-lei/102-d-2020-150908012>

Prozil, Sónia (2008). Caracterização química do engaço da uva e possíveis aplicações. [Dissertação de Mestrado. Universidade de Aveiro.] Portugal. <https://ria.ua.pt/bitstream/10773/3066/1/2009000581.pdf>

Prozil, Sonia. O.; Evtuguin, D. V. & Lopes, L. P. Cruz (2012). Chemical composition of grape stalks of *Vitis vinifera* L. from red grape pomaces. *Industrial Crops and Products*, 35(1): 178-184. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926669011002585>

Radha, M. H., & Laxmipriya, N. P. (2014). Evaluation of biological properties and clinical effectiveness of *Aloe vera*: A systematic review. *Journal of traditional and complementary medicine*, 5(1), 21–26. <https://doi.org/10.1016/j.jtcme.2014.10.006>

Rezende, Stephany Cunha (2016) Valorização da casca do pinhão, um resíduo da semente de *Araucaria angustifolia*, para produção de materiais poliméricos. Trabalho de conclusão de curso Bacharelado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Bragança https://bibliotecadigital.ipb.pt/bitstream/10198/14063/1/Rezende_S.C.pdf

Ribeiro, L. F. (2016). Avaliação dos compostos bioativos e atividade antioxidante in vitro e in vivo em bagaços de uvas (*Vitis vinifera* e *Vitis labrusca*). Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba. <https://hdl.handle.net/1884/44719>

Rowell, Roger. (2005). *Handbook Of Wood Chemistry And Wood Composites*. 10.1201/b12487. https://www.researchgate.net/publication/230771042_Handbook_Of_Wood_Chemistry_And_Wood_Composites

Samanta, A.K. & Konar, A., (2011). Dyeing of textiles with natural dyes. *Natural Dyes*. 29–56. https://cdn.intechopen.com/pdfs/23051/InTech-Dyeing_of_textiles_with_natural_dyes.pdf

Sampaio, D.A., Abreu, H.S., Oliveira, M.T.P., Sanches, L.S. (2014). Constituição química estrutural do tegumento da semente de *Araucaria Angustifolia*. III Simpósio de Pesquisa em Mata Atlântica, Rio de Janeiro. <https://rima.ufrrj.br/jspui/handle/20.500.14407/2836>

Santana, Reynaldo; Barros, Nairam; Novais, Roberto; Leite, Hélio; Comerford, Nicholas (2008). Alocação de nutrientes em plantios de eucalipto no Brasil. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, volume. 32, (pp. 2723-2733). <https://www.scielo.br/j/rbcs/a/dwjcczmzZZ7Cv6DdvrvjVd9n/?format=pdf&lang=pt>

Selua, António (2019) Extração e determinação de atividades Antioxidantes de extratos de algumas plantas usadas na Medicina Tradicional de Angola. [Dissertação de Mestrado. Universidade da Beira Interior.] Covilhã. Portugal.

https://ubibliorum.ubi.pt/bitstream/10400.6/9971/1/6792_14410.pdf

Silva, David (2016). Valorização das cinzas de combustão de biomassa na calagem e reciclagem de nutrientes no solo. Tese de doutoramento. Universidade de Aveiro. <https://ria.ua.pt/handle/10773/16299>

Silva, Filipa (2017). Caracterização e Valorização Energética de Resíduo da Poda da Vinha. [Dissertação de Mestrado. Superior de Engenharia do Porto.] https://recipp.ipp.pt/bitstream/10400.22/11684/1/DM_FilipaSilva_2017_MES.pdf

Silva, Luís (2003) Caracterização dos resíduos da vinificação. Ed. Instituto Politécnico de Viseu. ISSN 1647-662X. <https://repositorio.ipv.pt/bitstream/10400.19/594/1/Caracterização%20dos%20resíduos%20da%20vinificação.pdf>

Silva, M. L. C., Costa, R. S., Santana, A. dos S., & Koblitz, M. G. B. (2010). Compostos fenólicos, carotenóides e atividade antioxidante em produtos vegetais. *Semina: Ciências Agrárias*, 31(3), 669–682. <https://doi.org/10.5433/1679-0359.2010v31n3p669>

Silva, Ricardo (2017). Propriedades corantes e bioativas de sumo de sabugueiro: aplicação alimentar e estabilidade cromática. [Dissertação de Mestrado. Universidade de Salamanca.] Espanha. https://bibliotecadigital.ipb.pt/bitstream/10198/14938/4/Silva_Ricardo.pdf

Smeriglio, A., D. Barreca, E. Bellocco, and D. Trombetta (2016). “Chemistry, Pharmacology and Health Benefits of Anthocyanins.” *Phytotherapy Research*. <https://doi.org/10.1002/ptr.5642>.

Sousa, C; Silva, H; Junior, G; Ayres, M; Costa, C; Araújo, D; Cavalcante, L; Barros, E; Araújo, P; Brandão, M; Chaves, M., (2007). Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais. *Química Nova*, 30(2), 351–355. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000200021>

Spigno, G., Marinoni, L., & Garrido, G. D. (2017). State of the Art in Grape Processing ByProducts. Em *Handbook of Grape Processing By-Products: Sustainable Solutions*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809870-7.00001-6>

Spigno, G., Pizzorno, T., & De Faveri, D. M. (2008). Cellulose and hemicelluloses recovery from grape stalks. *Bioresource technology*, 99(10), 4329–4337. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.08.044>.

Tonon, Renata; Silva, Caroline; Galdeano, Melicia; Santos, Karina (2018). Tecnologias para o Aproveitamento Integral dos Resíduos da Indústria Vitivinícola Embrapa Agroindústria de Alimentos. SSN 1516-8247. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) Agroindústria de Alimentos Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Rio de Janeiro. <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/198137/1/Doc-132-residuos-vitivincolas.pdf>.

Troficolor s.d. Processos Têxtil – Ultimação. <https://igotbugsinyhead.wordpress.com/wp-content/uploads/2011/12/troficolor-processos-tc3aaxteis-4-ultimac3a7c3a3o-i.pdf>

Ventosa, E., Clemente, R., Perede, L. (2011). Generación y Gestión de Residuos del Sector. <https://patrimonionatural.org/ficheros/15%20Residuos%20del%20Sector%20Vitivincola-20210820-140058.pdf>

Versari, A., Ferrarini, R., Parpinello, G. P., & Galassi, S. (2003). Concentration of Grape Must by Nanofiltration Membranes. Food Bioprod. Process. 81 (C3), 275278. In. <https://eurekamag.com/research/003/690/003690519.php>

Viana, Letícia (2017) Avaliação do Potencial dos Resíduo Lignocelulósicos da Indústria de Celulose para a Produção de Etanol de Segunda Geração via Rotas Químicas. Projeto de Final de Curso Bacharelado Universidade Federal do Rio de Janeiro. <https://pantheon.ufrj.br/bitstream/11422/20711/1/LSViana.pdf>

Weigl, M. et al. (2009) Application of natural dyes in the coloration of wood. In: Bechtold, t.; Mussak, r. (Eds.). Handbook of natural colorants. Chichester: John Wiley and Sons. https://www.academia.edu/18061110/Application_of_Natural_Dyes_in_the_Coloration_of_Wood

Yusuf, M.Z., Shabbir, M., & Mohammad, F. (2017). Natural Colorants: Historical, Processing and Sustainable Prospects. Natural Products and Bioprospecting, 7, (pp. 123 – 145). <https://www.semanticscholar.org/paper/Natural-Colorants%3A-Historical%2C-Processing-and-Yusuf-Shabbir/f14685e2a214747ae18efd9e69834ea94d7b6c38>

Zanoni, Maria; Yamanaka, Hideko (2016) Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento. nº1º Editora São Paulo: Cultura Acadêmica <https://wordpress.ft.unicamp.br/laeg/wp-content/uploads/sites/33/2017/10/Corantes.pdf>

ANEXO 1

Fórmula Delta E (Hiller, 2019).

$$\Delta E = \sqrt{\left(\frac{\Delta L}{k_L S_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C}{k_C S_C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H}{k_H S_H}\right)^2} \text{ distância da cromática total}$$

Onde,

$\Delta L = L_2 - L_1$ diferença da luminosidade (+ = mais claro – = mais escuro)
 $K_L = 2$ (têxtil) parâmetros relacionados às condições de observação das amostras
 $S_L = 1$ peso do fator luminosidade.

$\Delta C = C_2 - C_1$ diferença em saturação (+ = maior comaticidade – = menor cromaticidade)

$C_x = \sqrt{a_x^2 + b_x^2}$ saturação

$K_C = 1$ parâmetros relacionados às condições de observação das amostras

$S_C = 1 + K_1 C_1$ peso do fator saturação.

$K_1 = 0,014$ (têxtil) condições de referência

$\Delta H = \sqrt{(\Delta a)^2 + (\Delta b)^2 - (\Delta C)^2}$ diferença angular entre tonalidade

$\Delta a = a_2 - a_1$ diferença no eixo vermelho/verde (+ = vermelho – = verde)

$\Delta b = b_2 - b_1$ diferença no eixo amarelo/azul (+ = amarelo – = azul)

$K_H = 1$ parâmetros relacionados às condições de observação das amostras

$S_H = 1 + K_2 C_1$ peso do fator Tonalidade

$K_2 = 0,048$ (têxtil) condições de referência

ANEXO 2

Método de determinação das Cinzas

WI 060802.18

T 211

DRAFT NO. 2

DATE March 12, 2007

TAPPI

WORKING GROUP CHAIRMAN N/A; method reaffirmed

SUBJECT CATEGORY Chemical Properties

RELATED METHODS See "Additional Information"

CAUTION:

This Test Method may include safety precautions which are believed to be appropriate at the time of publication of the method. The intent of these is to alert the user of the method to safety issues related to such use. The user is responsible for determining that the safety precautions are complete and are appropriate to their use of the method, and for ensuring that suitable safety practices have not changed since publication of the method. This method may require the use, disposal, or both, of chemicals which may present serious health hazards to humans. Procedures for the handling of such substances are set forth on Material Safety Data Sheets which must be developed by all manufacturers and importers of potentially hazardous chemicals and maintained by all distributors of potentially hazardous chemicals. Prior to the use of this method, the user must determine whether any of the chemicals to be used or disposed of are potentially hazardous and, if so, must follow strictly the procedures specified by both the manufacturer, as well as local, state, and federal authorities for safe use and disposal of these chemicals.

Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C

(Five-year review of T 211 om-02)

(No changes since Draft 1)

1. Scope

This method for determination of ash can be applied to all types and grades of wood pulp paper, and paper products. For the determination of ash by combustion at 900°C, see TAPPI T 413 "Ash in Wood, Pulp, Paper and Paperboard: Combustion at 900°C."

2. Summary

A test specimen is ignited in a muffle furnace at 525°C. A separate test specimen is analyzed for the percentage moisture. The resulting weight of ash and moisture level in the sample are used to calculate the percentage ash present at 525°C on a moisture-free sample basis.

Approved by the Standard Specific Interest Group for this Test Method

TAPPI

3. Significance

3.1 The ash content of the sample may consist of: (1) various residues from chemicals used in its manufacture, (2) metallic matter from piping and machinery, (3) mineral matter in the pulp from which the paper was made, and (4) filling, coating, pigmentation and/or other added materials. The amount and composition of the ash is a function of the presence or absence of any of these materials or others singly or in combination. No specific *qualitative* meaning is attached to the term “ash” as used in this test method. Where a further qualitative examination of the ash is desired, this method may be used in combination with TAPPI T 421 “Qualitative (Including Optical Microscopic) Analysis of Mineral Filler and Mineral Coating of Paper,” and major components of the ash identified.

3.2 The combustion of cellulose to form volatile combustion products occurs at about 300°C. For papers or pulp containing no added fillers or coatings, ignition at **either** 525°C or 900°C will yield essentially identical results of a few tenths percent ash or less. Examples of such papers include “ashless” filter papers manufactured for chemical analysis, or dissolving grade pulps.

3.3 For samples containing fillers, coatings or pigments *which undergo negligible change in weight upon ignition of either 525°C or 900°C*, such as the oxides of silicon or titanium, and where other fillers, coatings or pigments are known to be absent, ignition at either temperature may be taken as a semi-quantitative measure of the percentage of such material present in the sample.

3.4 In most cases, the ash content of paper and paperboard will contain inorganic residues from the pulp, inorganic residues from paper making chemicals, and loading or filling materials deliberately added. In such cases, the significance of the ash level determined will vary depending upon which ashing temperature is used and the identity of the materials added.

3.5 For papers containing only cellulose and calcium carbonate, ignition at 525°C will remove cellulose, and moisture, but will leave as ash the calcium carbonate essentially intact. Ignition at 900°C will convert the calcium carbonate to calcium oxide. In such cases, these methods may be used in conjunction to provide a good estimate of added calcium carbonate levels.

3.6 For papers containing cellulose and clays or materials of indefinite composition and/or variable thermal decomposition, significance of ash level may require significant confirmation regarding the materials added, qualitative analysis of the ash as described in T 421, or both, and even then care in determining data significance will be required.

3.7 The user of this test method must confirm that 525°C is the correct ashing method to use and the significance of results based on an understanding of the composition of the sample ash and the information desired. This method may be used in conjunction with TAPPI T 413 “Ash in Wood, Pulp, Paper and Paperboard: Combustion at 900°C” for a more comprehensive understanding of the non-cellulosic materials present in the sample.

4. Definitions

4.1 *Ash*, the material remaining, calculated on the basis of the dry weight of the original sample, after the sample is ignited at a specified temperature.

4.1.1 *Ash at 525°C*, the ash content of the sample when the ignition temperature is 525°C.

5. Apparatus¹

¹ Names of suppliers of testing equipment and materials for this method may be found on the Test Equipment Suppliers list in the

5.1 *Crucibles*, platinum, porcelain or silica, 50 to 100 mL, with covers.

5.2 *Electric muffle furnace*, suitable for maintaining a temperature of $525 \pm 25^\circ\text{C}$. Control of temperature and its accuracy are critical for this method.

6. Sampling

6.1 Obtain a sample of wood in accordance with TAPPI T 257 "Sampling and Preparing Wood for Analysis" and TAPPI T 264 "Preparation of Wood for Chemical Analysis" or a sample of pulp in accordance with TAPPI T 210 "Weighing, Sampling, and Testing Pulp for Moisture." Do not take cut edges or other parts of pulp where mineral contamination may have occurred.

6.2 Obtain a sample of paper or paperboard in accordance with TAPPI T 400 "Sampling and Accepting a Single Lot of Paper, Paperboard, Containerboard, or Related Product."

7. Test Specimens

7.1 Condition the sample in the atmosphere near the balance to the moisture equilibrium.

7.2 The test specimen shall consist of small pieces of the sample so selected as to be representative. The specimen weight shall be at least 1 g moisture-free and may be increased to sufficient size to yield an ash weight of not less than 10 mg and preferably over 20 mg.

7.3 Prepare sufficient test specimens so that the Procedure, Section 9.1 may be performed at least twice for each test unit.

7.4 The test specimen shall be weighed on an analytical balance to the nearest 0.1 mg.

8. Determination of moisture

8.1 At the same time as the test specimen is being weighed (Section 7), weigh the sample for determination of moisture content in accordance with T 264 "Preparation of Mechanical Pulps for Testing" (wood), T 210 (pulp) or T 550 "Determination of Equilibrium Moisture in Paper and Paperboard for Chemical Analysis" (paper and paperboard).

9. Procedure

9.1 *Moisture determination*. Continue and complete moisture determination as described in the relevant procedure (see 8.1).

9.2 *Ash determination*

9.2.1 Carefully clean the empty crucible and ignite in a muffle furnace at $525 \pm 25^\circ\text{C}$ for 30-60 minutes. After ignition, cool slightly and then place in a desiccator, containing indicating-grade anhydrous alumina. When cooled to room temperature, weigh the ignited crucible on the analytical balance to the nearest 0.1 mg.

9.2.2 Transfer the test specimen to the crucible - and, with the lid ajar, gently carbonize the specimen in the crucible on the hearth of the furnace or directly over a low flame of a bunsen burner. Alternately, place the crucible, with lid removed, in a furnace at about 100°C . Raise the temperature to 525°C slowly so that the sample becomes carbonized without flaming. Sample must be charred, not burned so that the temperature of the sample does not exceed

525°C. If the crucible is too small to hold the entire specimen, gently char the portion added and add more as the sample chars, but in either case protect the contents of the crucible with a lid or cover so that a portion of the ash will not be blown from the crucible and/or the sample will not burn. When the residue has ceased to char, place the crucible with specimen into the furnace at $525 \pm 25^\circ\text{C}$ and remove the lid after the crucible seems to have reached the temperature of the furnace.

9.2.3 When the specimen is completely combusted as indicated by the absence of black particles, remove the crucible from the furnace, replace the cover, and allow to cool somewhat; then place in a desiccator containing indicating grade anhydrous alumina and cool to room temperature. Weigh the crucible with ash to the nearest 0.1 mg. Repeat the ignition and weighing until the weight of the ash is constant to ± 0.2 mg.

10. Calculation

Calculate the ash content as follows:

$$\text{Ash, \%} = \frac{A \times 100}{B}$$

where

= weight of ash, g

= weight of test specimen, g moisture-free

11. Report

Report the ash content in the sample as an average of two determinations to the nearest 0.01% when the ash content is below 10%, or to the nearest 0.1% if the ash content is 10% and higher.

12. Precision

12.1 The following estimates of repeatability and reproducibility are based on an interlaboratory trial conducted in 2002 involving 8 laboratories. This data is based on 6 materials including, two grades of wood chips, two grades of wood pulp, one grade of uncoated bond, and one grade of coated bond. The precision estimates are based on two determinations per test result and three test results per lab, per material. A more detailed chart of example results is included below:

Wood Chips

Repeatability (within a lab) = 0.18 (% ash)

Reproducibility (between laboratories) = 0.32 (% ash)

Wood Pulp

Repeatability (within a lab) = 0.06 (% ash)

Reproducibility (between laboratories) = 0.09 (% ash)

Uncoated Writing Papers

Repeatability (within a lab) = 0.44 (% ash)

Reproducibility (between laboratories) = 0.53 (% ash)

Coated Writing Papers

Repeatability (within a lab) = 1.49 (% ash)

Reproducibility (between laboratories) = 2.99 (% ash)

Repeatability and reproducibility are estimates of the maximum difference (at 95%) which should be expected when comparing test results for materials similar to those described above under similar test conditions. These estimates may not be valid for different materials or testing conditions.

Data Table of Ash Content Results

Material	Grand Mean	Std Dev Btwn Labs	Repeatability R and %R		Reproducibility R and % R		Labs Included
Hardwood Chips	0.465	0.125	0.22	48%	0.39	84%	7
Softwood Chips	0.366	0.079	0.15	40%	0.25	68%	7
Softwood Pulp #2	0.165	0.036	0.06	34%	0.11	66%	8
Softwood Pulp	0.168	0.019	0.07	44%	0.08	48%	8
Uncoated Bond	9.69	0.14	0.44	4.5%	0.53	5.4%	8
Coated Bond	31.83	0.98	1.49	4.7%	2.99	9.4%	8

13. Keywords

Ash, Wood, Pulp, Paper, Paperboard, Combustion products, Combustion

14. Additional Information

14.1 Effective date of issue: to be determined.

14.2 This revision reduces the ashing temperature to 525°C from 575°C to make the method more broadly applicable to wood, pulp, paper and related products. The temperature of 575°C causes partial degradation of carbonates when present. This problem is eliminated by the lower combustion temperature of 525°C.

14.3 A procedure for combustion at 900°C is found in TAPPI T 413. Results by the two methods may differ, based on the loading materials present (see Section 3).

14.4 Methods for combustion at temperatures other than of T 211 (525°C) or T 413 (900°C) are published.

These may give different results based on loading materials present.

14.5 No attempt is made to harmonize these procedures with ISO standards as combustion temperatures for paper and pulp ashing have been the topic of unresolved debate for several years within ISO.

14.6 The ashing temperatures in T 211 and T 413 are identical with those in ASTM D 586 “Standard Test Method for Ash in Paper. Method A: Ash Content Upon Ignition at 525°C and Method B: Ash Content Upon Ignition at 900°C.”

14.7 Related Methods include ASTM D 1102; PAPTAC G.10, BS 4896, AS/NZS 1301.P3, SCAN C6, ISO 1762; BS 3631, PAPTAC G.11, ISO 2144, all of which may incorporate different ashing temperatures whose impacts may be understood by a careful reading of Section 3 (Significance).

Your comments and suggestions on this procedure are earnestly requested and should be sent to the TAPPI

Standards Department g

ANEXO 3

Método para determinação de Extratáveis

WI 060802.05

T 204

DRAFT NO. 2

DATE March 12, 2007

TAPPI

WORKING GROUP

CHAIRMAN Michael Buchanan

SUBJECT CATEGORY Chemical Properties

RELATED METHODS See "Additional Information"

CAUTION:

This method may require the use, disposal, or both, of chemicals which may present serious health hazards to humans. Procedures for the handling of such substances are set forth on Material Safety Data Sheets which must be developed by all manufacturers and importers of potentially hazardous chemicals and maintained by all distributors of potentially hazardous chemicals. Prior to the use of this test method, the user should determine whether any of the chemicals to be used or disposed of are potentially hazardous and, if so, must follow strictly the procedures specified by both the manufacturer, as well as local, state, and federal authorities for safe use and disposal of these chemicals.

Solvent extractives of wood and pulp

(Proposed revision of T 204 cm-97)

(Underscores and strikethroughs indicate changes from Draft 1)

1. Scope

1.1 This method describes a procedure for determining the amount of solvent-soluble, non-volatile material in wood and pulp. Three different solvent systems may be employed, the selection depending on the safety and reproducibility requirements of each particular laboratory. In general, dichloromethane extraction gives lower amounts of extractives than either acetone or ethanol/benzene. Extraction with 1/3 ethanol and 2/3 benzene typically gives the highest level of extractives due to the additional dissolution of low molecular weight carbohydrates and polyphenols. These generalizations do not apply to all wood species, including some tropical hardwoods containing high molecular weight polyterpene resins.

1.2 Because of health, safety and regulatory concerns associated with the use of benzene and dichloromethane, acetone has been added as an alternative solvent for the determination of extractives in wood and pulp.

Approved by the Standard-Specific Interst Group for this method

TAPPI

2. Significance

2.1 Soluble materials or extractives in wood consist of those components that are soluble in neutral organic solvents. The amount of solvent extractable matter is markedly influenced by seasoning or drying of the wood.

2.2 The dichloromethane-extractable content of wood is a measure of such substances as waxes, fats, resins, sterols and non-volatile hydrocarbons.

2.3 The ethanol-benzene extractable content of wood consists of certain other dichloromethane-insoluble components, such as low-molecular-weight carbohydrates, salts, polyphenols and other water-soluble compounds in addition to those substances mentioned in 2.2.

2.4 Since the pulping process usually removes most water-soluble and volatile compounds that are also soluble in organic solvents, the solvent extractable material in pulp may be considered to consist primarily of resin and fatty acids and their esters, waxes, and unsaponifiable substances.

2.5 No single organic solvent is capable of removing all these substances and different solvents remove different combinations of components. The ethanol-benzene mixture appears to provide the most complete removal of residual solvent-extractable substances in pulp.

3. Apparatus

3.1 *Extraction thimbles*, alundum, porosity RA 98; fritted glass, coarse porosity; or pre-extracted paper.

3.2 *Extraction apparatus*, with ground glass joints. A compact form of Soxhlet apparatus is preferable, consisting of:

3.2.1 Soxhlet extraction flask of 250-mL capacity.

3.2.2 Soxhlet extraction tube, inside diameter 30-40 mm, capacity to top of siphon about 100 mL, height of siphon tube about 55 mm. This type is specified because siphoning is more rapid than extractors with higher siphon tubes.

3.2.3 Graham or Allihn-type condenser.

3.3 *Weighing dish*, aluminum preferred; or weighing bottles.

3.4 *Heating device*, steam bath or heating mantle.

3.5 *Chemical fume hood*, having a face velocity of at least 24.4 m/min (80 ft/min) or as required by local safety regulations.

4. Reagents and materials

4.1 *Ethanol*, approximately 95% C₂H₅OH by volume, or denatured with 5% methanol, having a residue after evaporation of less than 0.005%.

4.2 *Benzene*, purified C₆H₆, having a residue after evaporation of less than 0.001%.

4.3 *Dichloromethane*, U.S.P. 98% CH₂Cl₂, having a residue after evaporation of less than 0.002%.

3 / *Solvent extractives of wood and pulp* T 204 cm-97

4.4 *Ethanol-benzene mixture*. Mix together 1 volume of ethanol and 2 volumes of benzene.

4.5 *Acetone*, reagent grade, minimum purity of 99.5% CH₃COCH₃ by volume, having a residue after evaporation of less than 0.001%.

5. Safety precautions

Ethanol, benzene and acetone are highly flammable materials; therefore approved electric or steam heating has been specified. This entire procedure must be performed in a chemical fume hood. Caution should be taken to avoid open flame. Benzene is a particularly toxic substance. Care should be taken to avoid inhalation, ingestion, or body contact. Dichloromethane causes narcosis when inhaled and can be irritating to the eyes. Refer to the chemical caution statement of 1.2.

6. Sampling and test specimens

6.1 *For wood:*

6.1.1 In accordance with TAPPI T 257 "Sampling and Preparing Wood for Analysis," obtain a sample of airdried wood meal sufficient to pass a 0.40 mm (40 mesh) screen and determine the moisture content of the sample according to TAPPI T 264 "Preparation of Wood for Chemical Analysis." For each solvent used, at least 4 g are required for determination in duplicate.

6.1.2 Place 2.0 ± 0.1 grams of the air-dry sample into a tared extraction thimble and weigh to the nearest 1mg.

6.2 *For pulp:*

6.2.1 Obtain a representative sample of air-dry pulp sufficient to provide two 10 gram test specimens and two specimens for moisture determinations.

6.2.2 Cut or tear representative pieces of the pulp and weigh duplicate test specimens of approximately 10 grams to the nearest 0.001 g in tared extraction thimbles. At the same time, weigh separate specimens for an accurate moisture determination by oven drying as described in TAPPI T 210 "Sampling and Testing Wood Pulp Shipments for Moisture."

7. Procedure

7.1 Place the extraction thimble with specimen in clean and dry Soxhlet extraction apparatus. Connect the Soxhlet extraction apparatus in upright position to a clean and dry round bottom extraction flask.

NOTE 1: For wood, place a small cone of fine-mesh screen wire or a fritted-glass disk on the top of the thimble to prevent any loss of the specimen.

Steps 7.2 through 7.4 must be conducted in a chemical fume hood.

7.2 Fill the extraction flask with 150 mL of the required solvent.

7.3 Connect the flask to the extraction apparatus and start water flow to the condenser section. Adjust the heaters to provide a boiling rate which will cycle the specimens for not less than 24 extractions over a 4 to 5 hour period. If the extraction is left unattended, a provision should be made to shut off the heat if the water and/or the electricity shuts off unexpectedly.

7.4 Remove the flask from the apparatus and partially evaporate the solvent in the extraction flask to a volume of 20 to 25 mL. Transfer the extract to the tared weighing dish by washing with small amounts of fresh solvent.

Handle the weighing dish with forceps or tongs. Evaporate the solvent to near dryness while in the chemical fume hood.

7.5 Dry the dish and contents in an oven for 1 hour at $105 \pm 3^\circ\text{C}$, cool in a desiccator, and weigh to the nearest 0.1 mg.

NOTE 3 2: Drying to constant weight is not feasible due to volatility or chemical changes produced by prolonged drying.

7.6 Run a blank determination with the solvent used in the test. Evaporate 150 mL of the solvent to dryness, and weigh the residue to the nearest 0.1 mg. Correct the weight of the dried extract by the weight of residue found.

8. Calculation

Calculate the extractive content as follows:

$$\text{Extractables, \%} = [(W_e - W_b)/W_p] \times 100$$

where

W_e = oven-dry weight of extract, g

W_p = oven-dry weight of wood or pulp, g

W_b = oven-dry weight of blank residue, g

9. Report

9.1 Report the solvent soluble matter to the nearest 0.1%, as the average of the two determinations, based on the moisture-free wood or pulp.

9.2 Report the solvent used.

5 / Solvent extractives of wood and pulp T 204 cm-97

10. Keywords

Solvents, Extraction, Wood, Pulp, Ethanol, Benzene, Dichloromethane, Acetone, Volatility, Wood resin, Extractives, Fats, Hydrocarbons, Phytosterols, Sterols, Pitch, Wax

11. Precision

11.1 The precision of the method for wood is as follows: repeatability, 11% (ethanol-benzene) and 4% (dichloromethane); reproducibility, 20% (ethanol-benzene) and 21% (dichloromethane). These values were determined in accordance with definitions of these terms in TAPPI T 1206 "Precision Statement for Test Methods."

11.2 The above values were determined in a round robin test involving five laboratories testing two materials, pine and oak, with both solvents.

11.3 For pulp: Although reproducibility of this test with dichloromethane has not been measured, an interlaboratory study of ether solubility conducted with the TAPPI Reference Pulp (2) has produced the following precision data repeatability (within-laboratory) = 0.25%; reproducibility (among laboratories) = 0.44%. These are absolute values not expressed in the same terms as 11.1.

11.4 Performance data for Acetone extractives has been reported in the equivalent Pulp and Paper Technical Association of Canada (PAPTAC) ~~Canadian Pulp and Paper Association (CPPA)~~ Standard G.13 and G.20. For wood, the test precision was determined using data from 12 replicate determinations on each of two wood samples (pine and aspen). The pooled coefficient of variation of the 24 replicates was 3.3%. The repeatability, based on the average of duplicate tests, was 6.5%. For pulp, the pooled coefficient of variation of 22 replicate determinations on two pulp samples (TMP and kraft) was 6.3%. The repeatability, based on the average of duplicate tests, was 13%.

12. Additional Information

12.1 Effective date of issue: to be determined.

12.2 Related methods: ASTM D 1107, D 1108, D 1794; Canadian, PAPTAC G.13 G.20; German UZOPCUI IV/43; Scandinavian SCAN C7 and C8; ISO 624-1974.

12.3 This method has been reclassified as Classical by committee action in 1997.

12.4 The ethanol-toluene mixture in previous revisions of this method was removed from this procedure by committee action in 1997 due to problems with this mixture.

12.5 The previously available TAPPI Provisional Method for acetone extractives of wood and pulp (T 280 pm-99) has been withdrawn and is incorporated into this version of T 204.

References

Levitin, N., "The Extractives of Birch, Aspen, Elm and Maple: Review and Discussion," *Pulp Paper Mag. Can.*

71 (16): 81 (August 21, 1970).

Tappi **44** (5): 173 **A** (1961).

Tappi **65** (3): 149 (1982).

Your comments and suggestions on this procedure are earnestly requested and should be sent to the TAPPI Standards

Department. g

ANEXO 4

Método para determinação de Lenhina

WI 060802.06

T 222

DRAFT NO. 2

DATE June 16, 2006

TAPPI

WORKING GROUP CHAIRMAN Method reaffirmed

SUBJECT CATEGORY Chemical Properties

RELATED METHODS See "Additional Information"

CAUTION:

This Test Method may include safety precautions which are believed to be appropriate at the time of publication of the method. The intent of these is to alert the user of the method to safety issues related to such use. The user is responsible for determining that the safety precautions are complete and are appropriate to their use of the method, and for ensuring that suitable safety practices have not changed since publication of the method. This method may require the use, disposal, or both, of chemicals which may present serious health hazards to humans. Procedures for the handling of such substances are set forth on Material Safety Data Sheets which must be developed by all manufacturers and importers of potentially hazardous chemicals and maintained by all distributors of potentially hazardous chemicals. Prior to the use of this method, the user must determine whether any of the chemicals to be used or disposed of are potentially hazardous and, if so, must follow strictly the procedures specified by both the manufacturer, as well as local, state, and federal authorities for safe use and disposal of these chemicals.

Acid-insoluble lignin in wood and pulp (Reaffirmation of T 222 om-02)

1. Scope

1.1 This method describes a procedure which can be applied to the determination of acid-insoluble lignin in wood and in all grades of unbleached pulps. In semi-bleached pulp the lignin content should not be less than about 1% to provide a sufficient amount of lignin, about 20 mg, for an accurate weighing. The method is not applicable to bleached pulps containing only small amounts of lignin.

1.2 Some of the lignin dissolves in acid solution during the test and is not included in the test result. In softwoods (coniferous woods) and in sulfate pulps, the amount of soluble lignin is small, about 0.2 to 0.5%. In hardwoods (deciduous woods), non-wood fibers, and in sulfite pulps, the content of soluble lignin is about 3 to 5%. In semi-bleached pulps, soluble lignin could amount to about one-half or more of the total lignin content.

Approved by the Standard Specific Interest Group for this Test Method

TAPPI

NOTE 1: The acid-soluble lignin can be determined in a solution, after filtering off the insoluble lignin, by a spectrophotometric method based on absorption of ultraviolet radiation. The most often used wavelength is 205 nm (1).

1.3 The total lignin content in pulps can be estimated fairly closely by rapid, indirect methods based on chlorination of the lignin (TAPPI T 253 “Hypo Number of Pulp” - method withdrawn in 1998) or oxidation of the lignin (TAPPI T 236 “Kappa Number of Pulp”).

2. Summary of method

The carbohydrates in wood and pulp are hydrolyzed and solubilized by sulfuric acid; the acid-insoluble lignin is filtered off, dried, and weighed.

3. Significance

Wood contains from about 20 to 30% lignin, removal of which is a main objective of pulping and bleaching processes. Determination of lignin content in wood and pulps provides information for evaluation and application of the processes. Hardness, bleachability, and other pulp properties, such as color, are also associated with the lignin content.

4. Definitions

4.1 Lignin represents what is called the “incrusting material” forming a part of the cell wall and middle lamella in wood. It is an aromatic, amorphous substance containing phenolic methoxyl, hydroxyl, and other constituent groups; its chemical structure has not been fully elucidated.

4.2 In this method of determination, lignin (also known as “Klason lignin”) is defined as a wood or pulp constituent insoluble in 72% sulfuric acid.

5. Apparatus

5.1 *Filtration apparatus* (Fig. 1), consisting of a filtering flask, 2000 mL, a filtering crucible, about 30 mL, an adapter, and a siphon tube. Other types of filtration apparatus may also be used.

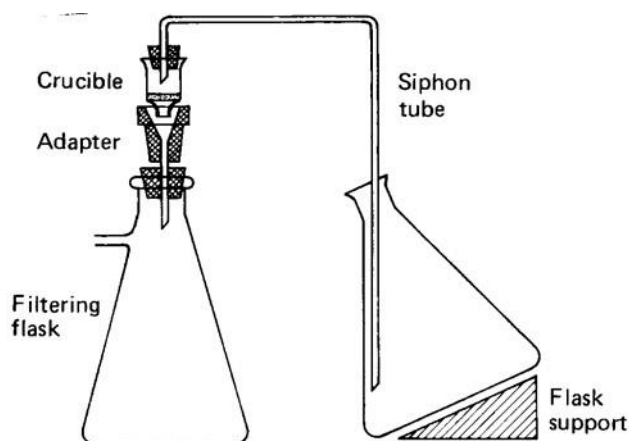


Fig. 1. Lignin filtration apparatus.

NOTE 2: Various types of filtering crucibles can be used, provided that the filtration is reasonably fast and all of the lignin is retained on the filter, resulting in a clear filtrate. Glass filtering crucibles with a sintered glass disc of a fine (*F*), or medium (*M*) porosity can be used on wood and on most of the pulps. Lignin in low-yield sulfite pulps forms a fine dispersion, which often clogs the pores of the sintered glass discs and slows the filtration. A disc of a glass fiber paper, fitted in the crucible, facilitates the filtration. Alundum or porous porcelain crucibles, with a mat of glass fibers, may also be used.

5.1.1 Dry the filtering crucibles in an oven at $105 \pm 3^\circ\text{C}$ for about 2 h, cool, and weigh before use.

5.2 *Constant temperature bath*, to maintain a temperature of $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

5.3 *Flasks*, Erlenmeyer, 1000 mL, with a mark added at 575 mL volume (for wood specimens; and 2000 mL, with a mark added at 1540 mL volume (for pulp specimens).

5.4 *Reflux condenser* (optional), to be attached to the flask. If used, flasks and condenser should be equipped with ground glass connectors. If ground glass connectors are not available, a rubber stopper may be used.

5.5 *Drying oven*, forced circulation type, maintained at $105 \pm 3^\circ\text{C}$.

5.6 *Hot plate*, electric.

5.7 *Wiley mill*, with a 10 or 20-mesh screen, or a Waring-type blender.

5.8 *Other glassware*: buret, 50 mL; beakers, 100 mL; glass stirring rods.

6. Reagents

6.1 *Sulfuric acid*, 72% H_2SO_4 solution, $24 \pm 0.1N$, sp gr 1.6338 at $20^\circ/4^\circ\text{C}$, prepared as follows:

6.1.1 Carefully pour 665 mL of concentrated H_2SO_4 (95.5 to 96.5%, sp gr 1.84) into 300 mL of water, and after cooling, make up to 1000 mL. Adjust the strength to $24 \pm 0.1N$ by titration with a standard alkali, or by measuring specific gravity. A variation of 0.1% in the strength of acid at this concentration causes a change of 0.0012 in specific gravity.

6.1.2 Cool the acid solution in a refrigerator or under tap water to 10 to 15°C before use.

6.2 *Ethanol-benzene mixture*. Mix one volume of approximately 95% ethanol and two volumes of C.P.

benzene.

6.3 *Safety information*.

6.3.1 Benzene has been identified as a hazardous substance and a confirmed carcinogen (long-term exposure).

It must be handled carefully using proper ventilation in an approved fume hood.

6.3.2 Sulfuric acid is corrosive and can cause burns to the skin. It must always be cautiously added to water to prevent splashing.

7. Sampling

7.1 Obtain a sample of wood in accordance with TAPPI T 257 "Sampling and Preparing Wood for Analysis" and prepare about 5 g of extractive-free wood in accordance with TAPPI T 264 "Preparation of Wood for Chemical Analysis."

7.2 For pulp obtain a sample equivalent to about 10 g oven-dry, in accordance with a predetermined sampling procedure. If the pulp is wet, dry it in air or in an oven at 60°C or less.

7.2.1 Disintegrate the pulp in a blender or grind in a mill to pass a 10 or 20 mesh screen. Pulps which do not contain coarse fibers or shives and which can be dispersed in sulfuric acid readily could be used without prior disintegration.

7.2.2 Extract groundwood and high-yield pulps containing a significant amount of resins with ethanol-benzene in accordance with TAPPI T 204 "Solvent Extractives of Wood and Pulp." Wash with ethanol and hot water and dry thoroughly in air or in an oven at 60°C or less.

NOTE 3: Resins, if allowed to remain in pulp, remain insoluble in acid and would be weighed as lignin.

8. Test specimens

8.1 Allow the sample to reach moisture equilibrium in the atmosphere near the balance, and weigh out two test specimens to the nearest 0.1 mg as follows: for wood, 1.0 ± 0.1 g; for pulp, 2.0 ± 0.1 g, equivalent to oven-dry weight. Place the test specimens in 100-mL beakers.

NOTE 4: Groundwood and very-high-yield pulps, with their high lignin content, may be regarded as being the same as wood and the same weight, 1 g, and the same procedure as on wood specimens can be applied.

8.2 At the same time weigh another specimen for moisture determination.

9. Procedure

9.1 Add to the beakers containing the test specimens cold (10 to 15°C) 72% sulfuric acid, 15.0 mL for a wood and 40.0 mL for a pulp specimen. Add the acid gradually in small increments while stirring and macerating the material with a glass rod. Keep the beaker in a bath at $2 \pm 1^\circ\text{C}$ during dispersion of the material.

NOTE 5: Some pulps do not absorb the acid and therefore do not disperse readily. In such cases, place the beaker after addition of the acid in a vacuum desiccator for a few minutes to facilitate wetting and dispersion.

9.2 After the specimen is dispersed, cover the beaker with a watch glass and keep it in a bath at $20 \pm 1^\circ\text{C}$ for 2 h. Stir the material frequently during this time to ensure complete solution.

9.3 Add about 300 to 400 mL of water to a flask (see 5.3) and transfer the material from the beaker to the flask. Rinse and dilute with water to 3% concentration of sulfuric acid, to a total volume of 575 mL for wood, and to 1540 mL for pulps.

9.4 Boil the solution for 4 h, maintaining constant volume either by using a reflux condenser or by frequent addition of hot water.

NOTE 6: Do not use a reflux condenser if the acid-soluble lignin is being determined in the solution.

9.5 Allow the insoluble material (lignin) to settle, keeping the flask in an inclined position. If the lignin is finely dispersed, it may require an "overnight" or a longer period to settle.

9.6 Without stirring up the precipitate, decant or siphon off the supernatant solution through a filtering crucible (see Note 7). Then transfer the lignin quantitatively to the filter, using hot water and a rod with rubber policeman.

NOTE 7: If required, take a portion of the filtrate before dilution with water, for determination of the acid-soluble lignin using appropriate method from the literature.

9.7 Wash the lignin free of acid with hot water.

9.8 Dry the crucible with lignin in an oven at $105 \pm 3^\circ\text{C}$ to constant weight. Cool in a desiccator and weigh.

9.9 If a correction for ash in lignin is desired, transfer the lignin to a small platinum or porcelain crucible and proceed in accordance with TAPPI T 211 "Ash in Wood and Pulp."

NOTE 8: Lignin may be ashed also directly in porcelain or alundum filtering crucibles that have been ignited to a constant weight before filtering. Glass crucibles cannot be used for ashing.

10. Calculation

For each determination, calculate the lignin content in the test specimen as follows:

$$\text{Lignin, \%} = A 100 / W$$

where:

A = weight of lignin, g

W = oven-dry weight of test specimen, g

11. Report

Report the lignin content as the average of two determinations, to the nearest 0.1%.

12. Precision

12.1 The data on precision are summarized in Table 1, where the repeatability and reproducibility obtained on wood and on pulps with different lignin content are shown.

Table 1. Precision data

<i>Lignin</i>			
<i>Material</i>	<i>content, %</i>	<i>Repeatability</i>	<i>Reproducibility</i>
Wood	From 19 to 30	0.34	0.79
Sulfate pulps	From 2.6 to 19.1	0.17	0.45
Sulfite pulps	From 6.5 to 28.0	0.48	1.04

12.2 Comparability (between materials) is not known.

12.3 The data on repeatability and reproducibility are in accordance with the definition of these terms in

TAPPI T 1200 "Interlaboratory Evaluation of Test Methods to Determine TAPPI Repeatability and Reproducibility."

12.4 These dates were obtained in an interlaboratory study conducted by nine laboratories on 6 wood and 10 pulp samples (6 sulfate and 4 sulfite pulps). It was found that the precision of the lignin test, both within and between laboratories, depends mainly on the type of the material but is approximately constant throughout the range of lignin content.

13. Keywords

Lignin, Acid insolubles, Wood, Pulp

14. Additional information

14.1 Effective date of issue: to be assigned.

14.2 Related methods: ASTM D 1106; PAPTAC G.8 and G.9; Australian and New Zealand AS/NZS P 11.

Reference

1. Schoening, A. G., and Johansson, G., "Absorptiometric Determination of Acid-Soluble Lignin in Semicheical Bisulfite Pulps and in Some Woods and Plants," *Svensk Papperstid* **68** (18): 607 (1965).

Your comments and suggestions on this procedure are earnestly requested and should be sent to the TAPPI Director of Quality and Standards. g