



PLANTAS TINTUREIRAS: OBTENÇÃO DE CORANTES NATURAIS POR ENCAPSULAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO

As matérias-primas usadas para extrair os corantes naturais, constituíram mercadoria valiosa para comercialização em todo o mundo. Hoje em dia, voltaram a desempenhar um papel relevante na indústria, devido ao carácter biodegradável e sustentável.



Figura 1 – Açafrão (*Crocus sativus* L.).

Introdução

Desde os tempos pré-históricos que as cores eram manifestações importantes em todas as culturas. As pinturas rupestres das paredes das grutas, da Idade Paleolítica, foram documentadas com pigmentos inorgânicos (por exemplo, ocre). No Antigo Egipto, XII dinastia (2000–1800 a.C.), são relatadas a existência de plantas corantes como o açafrão-bastardo (*Carthamus tinctorius* L.), para colorir de amarelo e de vermelho, e o pastel-dos-tintureiros (*Isactis tinctoria* L.), para os tons azuis. Os fenícios, desenvolveram, no ano de 1493 a.C., o tingimento da lã, com corantes de origem animal, como o murex, de cor púrpura, e o quermes, para colorir de vermelho. Na Roma antiga surgiu a arte de tingir com plantas corantes, como a garança (*Rubia tinctorium* L.), para colorir de vermelho, ou o lírio-dos-tintureiros (*Reseda luteola* L.), para colorir de amarelo. Com as descobertas da América (1492) e do caminho marítimo para a Índia (1498) chegam à Europa o índigo (*Indigofera tinctoria* L.), que suplantou o pastel-dos-tintureiros, a cochonilha, e que secundarizou o quermes e as madeiras, como o pau-campeche, o pau-de-pernambuco e o pau-amarelo, tendo este último superado o lírio-dos-tintureiros.

Na Europa, foram utilizadas no tingimento substâncias corantes, extraídas de mais de 30 plantas, muitas das quais resultantes da influência dos romanos e das trocas comerciais importadas

Carmo Serrano, M. Margarida Sapata, Andreia Soares e Sofia Diogo

Instituto Nacional de Investigação Agrária e Veterinária



Instituto Nacional de
Investigação Agrária e
Veterinária, I.P.

do Oriente, cujos processos se desenvolveram em grandes cidades italianas, como Veneza, Génova e Florença, uma vez que se instituem como o grande entreposto comercial do Mediterrâneo. Contudo, é na Europa que o cultivo de plantas tintureiras e a sua transformação, para o tingimento de têxteis, se modernizam e onde, por exemplo, o pastel-dos-tintureiros, em Thüringen, na Alemanha, e a garança, nos Países Baixos e em zonas do sul de França, ganham importância económica, social, política e cultural.

Porém, no século XIX, com o advento de novas fibras no mercado e com a possibilidade de se utilizarem corantes que não dependessem de recursos naturais, o uso de corantes naturais foi praticamente extinto, sendo utilizado, *a posteriori*, somente em artigos artesanais. Neste contexto, o desenvolvimento da indústria de corantes sintéticos fez declinar o uso dos corantes naturais, prejudicando muitos dos procedimentos artesanais e semi-industriais, surgindo então como novos corantes sintéticos a anilina, em 1856, a alizarina, em 1869, e o índigo, em 1878, muito mais eficazes. Dá-se então uma rutura na utilização dos corantes naturais e a produção, em larga escala, de plantas tintureiras dá origem ao aparecimento de enormes fábricas de produção de corantes sintéticos. Assistimos, assim, ao declínio das grandes plantações de “corantes”, que os europeus, desde o séc. XVI, vinham a promover nas colónias, e onde os corantes naturais perderam todo o seu significado económico.

Porém, devido ao grande prejuízo ambiental causado pelo processo de tingimento, nomeadamente no que diz respeito à descarga dos corantes sintéticos nos efluentes, sem o devido tratamento, a partir dos anos 90 a procura de corantes naturais tem vindo a aumentar, principalmente nos últimos anos, devido a uma maior consciencialização dos consumidores acerca dos procedimentos altamente poluentes que envolvem o tingimento de têxteis ou de couros com corantes sintéticos. Os corantes naturais apresentam como fatores positivos o carácter biodegradável, serem antialérgicos, não cancerígenos e de baixa toxicidade. Atualmente, o tingimento com plantas tintureiras é efetuado a três níveis tecno-

lógicos diferentes, artesanal, semi-industrial e industrial, por empresas com boas práticas ambientais. Para tal, torna-se imprescindível a estabilização e conservação dos corantes naturais obtidos, uma vez que possuem menor estabilidade, quando comparados com os corantes sintéticos.

Classificação dos corantes naturais

Um corante pode ser descrito como uma substância colorida, um pigmento ou um corante extraído, isolado ou derivado de um vegetal, animal, mineral ou outra fonte e que, quando adicionado ou aplicado a um alimento, medicamento ou cosmético, ou ao corpo humano, é capaz de lhes conferir uma cor. Ao falar-se dos diferentes materiais corantes, podemos classificá-los de acordo com as seguintes categorias: 1) a cor, 2) a origem, 3) a estrutura química, 4) o campo de aplicação, etc. Quanto à primeira, as cores obtidas são geralmente o vermelho, o amarelo, o castanho e o azul. Contudo, podem ser alcançados muitos mais tons, através de uma sobreposição de dois ou mais corantes, e/ou com a formação de um complexo metálico no interior das fibras, através de um tratamento dos têxteis, numa solução de um sal ou de um óxido metálico. A segunda categoria refere-se à origem dos corantes. Têm sido utilizadas diversas substâncias inorgânicas, de origem mineral, e orgânicas, de origem vegetal e animal (Figura 2). A maior parte são de origem vegetal, isto é, são extraídas a partir de diferentes partes de plantas ou árvores. Nalgumas plantas são utilizadas as folhas, noutras, apenas as raízes, e num pequeno número de plantas e de árvores pode também recorrer-se às flores, frutos, troncos ou sementes. Alguns animais e insetos constituem igualmente matéria-prima para a obtenção de corantes. Num pequeno número de moluscos podem ser utilizadas as secreções, enquanto nos insetos (quermes, cochonilha, etc.) os seus corpos secos. Os líquenes tornassol e urzela também podem ser utilizados como corantes.

Do ponto de vista químico, não existe uniformidade nos corantes de origem natural, contudo, algumas famílias químicas estão mais representadas do que outras. Os corantes podem ser classificados segun-

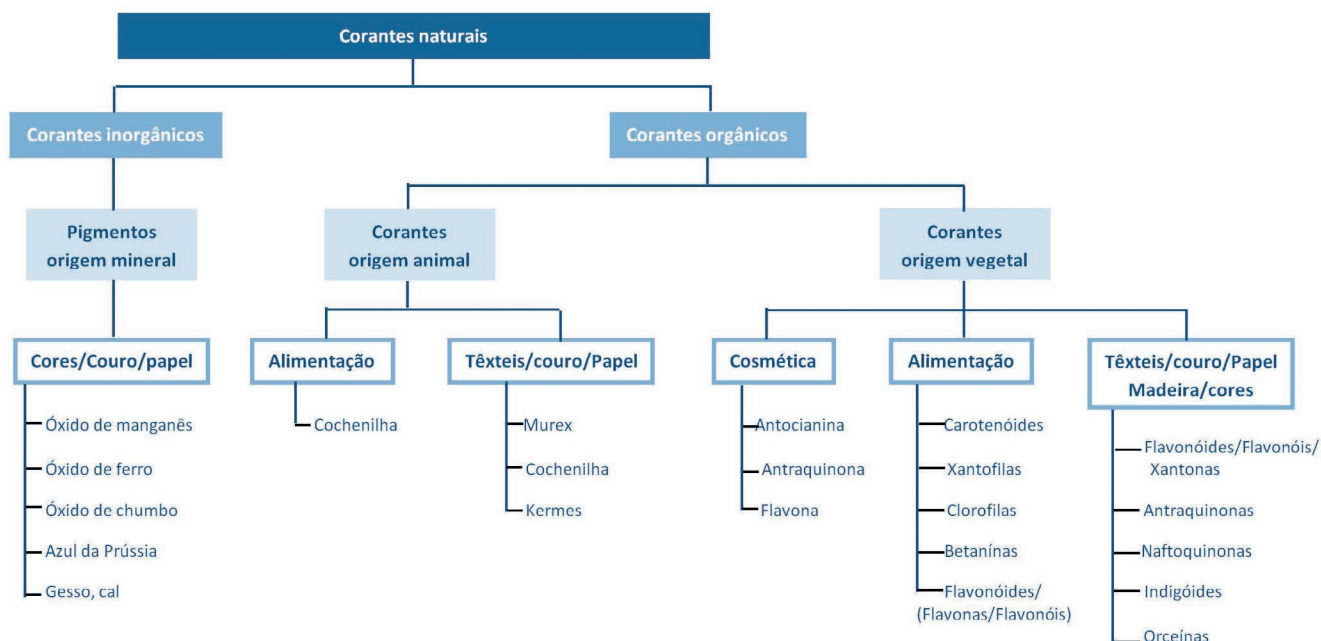


Figura 2 - Classificação dos corantes naturais de acordo com a origem e o campo de aplicação.

do a estrutura molecular, ou seja, o grupo ou grupos funcionais da molécula corante ou a estrutura cromófora (por exemplo, quinonas, flavonóides, carotenóides, curcuminóides, indigóides, etc.).

Carotenóides: carotenos e xantofilas

Os carotenóides são pigmentos cuja coloração vai da cor amarela à laranja, indo buscar a coloração às flores, aos frutos e às raízes. O nome vem do caroteno isolado a partir da cenoura em 1831. Os carotenóides que contêm oxigénio são designados por xantofilas. Os não oxidáveis (livres de oxigénio) são designados por carotenos.

No açafão (*Crocus sativus* L.) (Figura 1) extrai-se dos estigmas a crocetina que foi utilizada como corante direto. Era muito caro e normalmente utilizado para tingir seda e lã.

Flavonóides: flavonas, flavonóis, auronas

Os flavonóides englobam, entre outros, as antocianinas, que são responsáveis pela coloração vermelha ou azul dos frutos, as flavonas, de cor amarela, e as flavanas, que são unidades constituintes dos taninos. A luteolina e genistéina são dois corantes flavonóides, constituintes principais da giesta-dos-

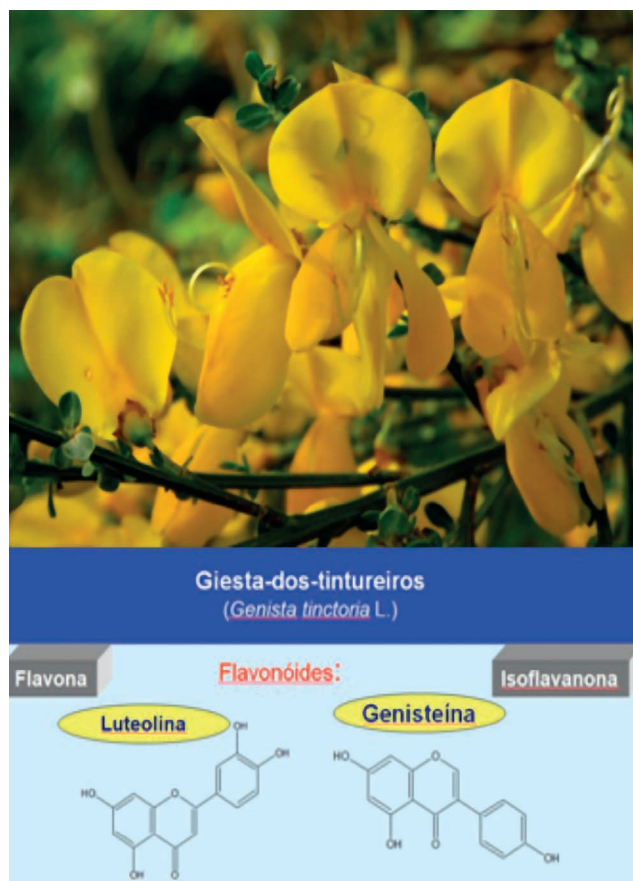


Figura 3 - Giesta-dos-tintureiros (*Genista tinctoria* L.).

-tintureiros (*Genista tinctoria* L.), (Figura 3) e fornecem as cores que vão do amarelo ao esverdeado.

Polifenóis

Outros pigmentos, cuja coloração vai de amarela a cor de laranja, são as curcuminas, que são polifenóis e foram isoladas no princípio do séc. XIX, dos rizomas da *Curcuma longa* L.

Indigóides

Os corantes naturais que originam a cor azul, indigóides, são extraídos do pastel-dos-tintureiros (*Isactis tinctoria* L.) (Figura 4) ou do índigo (*Indigofera tinctoria* L.). São constituídos, maioritariamente, por índigo e uma pequena percentagem de uma substância de cor avermelhada, a indirrubina, que lhe diminui o valor comercial.



Figura 4 – Pastel-dos-tintureiros (*Isactis tinctoria* L.).
Fonte: Luis Sá e Melo, Aroma do Vale.

Quinonas: benzoquinonas, naftoquinonas e antraquinonas

Os corantes benzoquinonas extraídos do açafão-bastardo (*Carthamus tinctorius* L.) (Figura 5) dão origem a um corante de cor vermelha, a cartamina, designado por vermelho de cártamo, ou a um corante amarelo, a cartamina. De entre os corantes que possuem como estrutura-base a naftoquinona, os mais utilizados podemos encontrar a lawsona, extraída das folhas da henna (*Lawsonia alba* Lam., *L. inermis* L.). Estes corantes podem ser aplicados em cosmética, na coloração de cabelos, fornecendo vermelho, castanho ou mesmo o preto.

Muitos dos corantes naturais pertencem ao grupo das antraquinonas, como a alizarina e a purpurina, que são dois dos principais componentes extraídos da garança (*Rubia tinctorium* L.). Os componentes corantes dos insetos também pertencem à classe das antraquinonas, quermes (*Kermes vermilio* Planchon), cochonilha (*Dactylopius coccus* Costa), laca-indiana (*Laccifer lacca* Kerr), etc. Os corantes

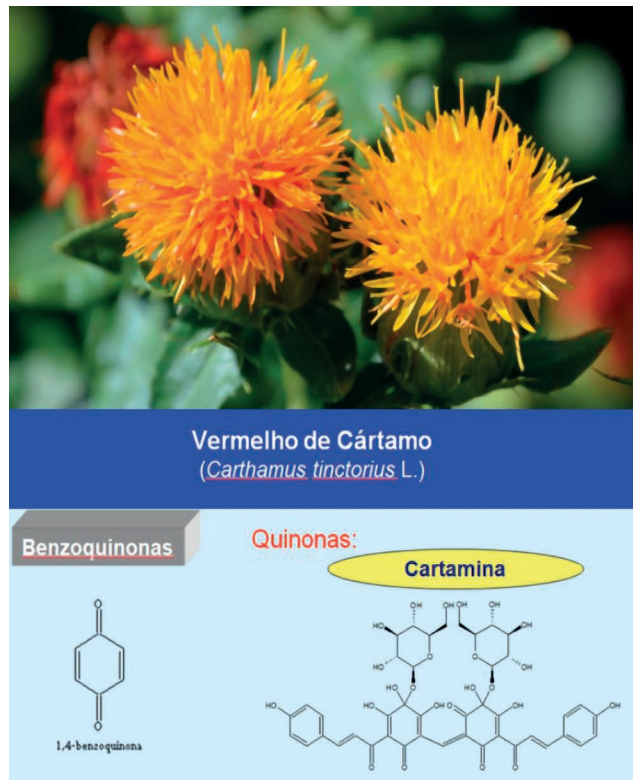


Figura 5 – Vermelho de cártamo (*Carthamus tinctorius* L.).

à base de antraquinonas fornecem a cor vermelha. Segundo o campo de aplicação, os corantes naturais são usados há décadas em alimentos, produtos farmacêuticos, cosméticos, tingimento de tecidos, mobiliário, peles, pigmentos de artistas, e reagentes analíticos (indicadores).

Mas, apesar de terem sido substituídos pelos sintéticos no tingimento de tecidos e de peles, nas restantes áreas nunca perderam completamente a sua importância.

A indústria de cosméticos responde pela procura de cerca de 75% dos corantes naturais, seguida pela indústria têxtil com 15%. Além disso, os corantes naturais estão também a ser procurados para outras aplicações, tais como papel, bioplásticos, madeira, restauro de tecidos antigos ou pinturas. Isto abre perspectivas para a reintrodução de certas plantas tintureiras em Portugal.

Produção de plantas tintureiras

Atualmente, para além de se poder investigar melhor as plantas tintureiras que foram cultivadas no passado na Europa, existe a possibilidade de serem produzidas através de processos economicamente sustentáveis. Assim, torna-se viável oferecer aos utilizadores dos corantes naturais uma

produção interna de matérias-primas controladas em modo de “cultivo integrado” com as seguintes vantagens: declaração de prova de origem (Figura 6), garantia de ausência de substâncias nocivas e fornecimento de grandes lotes uniformes com qualidade normalizada.

Por outro lado, o cultivo de plantas tintureiras (Figura 7) pode ainda contribuir para a rotação de culturas, uma prática associada à sustentabilidade, visto que permite conservar e diminuir a exaustão do solo, melhorar e manter a fertilidade e diminuir a incidência de pragas, aumentando a produtividade. As plantas tintureiras são também adequadas para locais arenosos, onde o valor recreativo da paisagem cultivada aumenta e melhora a imagem da agricultura. Podem também contribuir para a diversidade faunística e proteção de espécies, uma vez que algumas são melíferas.

Foram testadas várias espécies, de diferentes proveniências, e desenvolvidos métodos de reprodução, de modo a proporcionarem elevados rendimentos de corantes e adequados para diferentes tipos de cultivo.

Os progressos foram consideráveis com o apoio de programas de financiamento público, como, por exemplo, o CRITT (Centre Régional d’Innovation et

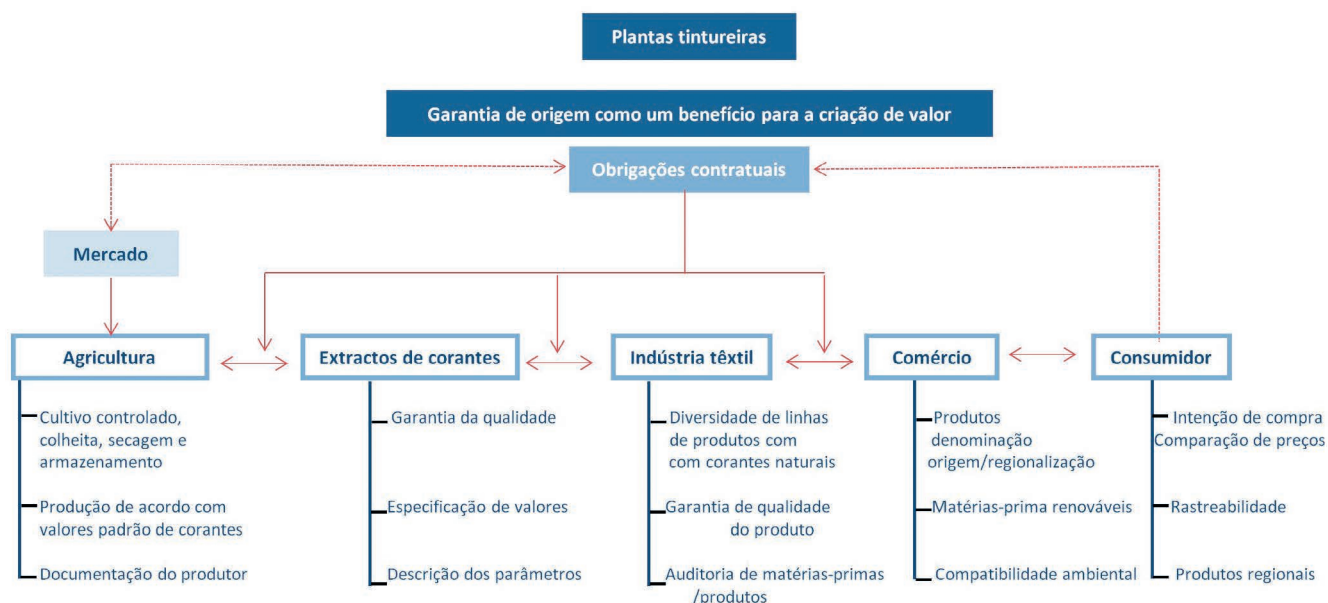


Figura 6 – Prova de origem para as plantas tintureiras.



Figura 7 – Cultivo do pastel-dos-tintureiros (*Isatis tinctoria* L.). Fonte: Luis Sá e Melo, Aroma do Vale.

de Transfert de Technologies) Horticole, em Rochefort, que fundou a empresa Couleurs de Plantes, que tem atualmente 12 agricultores que cultivam nove plantas tintureiras, numa área total de 200 hectares, e que produzem uma média de 40–50 t de planta seca, o que permitiu tingir cerca de 500 t de têxteis. De acordo com o estado atual dos conhecimentos, nove espécies vegetais são adequadas para o cultivo em grande escala e para a produção eficiente de corantes naturais.

Processamento

As várias fases do processamento das matérias-primas para obtenção das substâncias corantes envolvem o armazenamento e a secagem ou a congelação para as plantas que produzem corante azul. A extração dos corantes é realizada a partir das diferentes partes de plantas secas ou frescas e trituradas: folhas, raízes, flores, sementes, frutos,

através de processos físicos (dissolução, precipitação, entre outros) ou bioquímicos (fermentação) aplicados a uma matéria-prima que, *a posteriori*, servem não só para extrair o corante, mas para o dissociar dos açúcares, visto que este permanece na forma de glucósidos, e que lhe confere solubilidade em água. Alguns corantes são não solúveis em água, embora possam ser transformados em substâncias solúveis.

Foram desenvolvidos métodos de extração mais verdes e sustentáveis para fornecer extratos de corantes de alta qualidade, concentrados e otimizados para a indústria. Para tal, têm sido efetuados estudos no sentido de determinar a aptidão dos produtos de tingimento, com mordentes ecologicamente seguros, com garantia de alta solidez de utilização (luz, lavagem, fricção e rapidez de transpiração) dos produtos tingidos, como também cobrir uma gama de cores tão ampla quanto possível, com plantas tintureiras autóctones, e que atenda às exigências técnicas e económicas da indústria. Por exemplo, ser possível distribuir um corante vegetal na forma de pó, para fins industriais, pois os extratos de plantas são apenas adequados para aplicações de pequena escala, por serem exigidas menores quantidades de matéria corante.

Inovação na estabilização de corantes naturais

Em geral, os corantes naturais são menos estáveis do que os corantes de síntese. A deterioração é causada principalmente pela luz – fotodegradação – e pode ser observada pela variação da cor, que corresponde à transformação dos corantes em produtos descoloridos, um processo geralmente designado por desvanecimento da cor, diminuindo a qualidade do produto. Devido à complexa composição dos corantes (ou seja, carotenoides, antraquinonas, flavonoides, etc.), os processos físico-químicos da degradação dos corantes têxteis não são totalmente compreendidos. Dos trabalhos publicados, verificou-se que as reações de fotodegradação envolvidas eram a fotólise, fotoxidação, fotorredução, fotossensibilização e determinadas reações químicas combinadas com uma grande variedade

de produtos de fotodegradação que causam o desvanecimento.

Face ao exposto, a encapsulação é um processo tecnológico que permite envolver os corantes (agente ativo) através de uma membrana polimérica, de modo a protegê-los de condições externas, como luz, humidade, acidez/alcalinidade, oxidação, etc. Para isso, como a matéria corante se encontra no estado líquido, ao ser dispersa num material polimérico, que se encontra também no estado líquido, irá originar, após estabilização, formas regulares (microcápsulas esféricas). A seleção do material que compõe a membrana (por exemplo, solúvel ou insolúvel) é fundamental para que o agente ativo se possa libertar da membrana que o envolve. No caso dos corantes, a membrana é solúvel, possibilitando a sua dissolução em soluções aquosas. Segue-se a produção das microcápsulas através da estabilização, por solidificação das gotas, através de liofilização ou atomização. Nesta última fase, a membrana

endurece para proteger o princípio ativo e para que a microcápsula fique bem definida.

No processo por liofilização, o agente ativo na fase líquida (emulsão, suspensão ou solução) é congelado e submetido a uma desidratação, em que o gelo formado passa do estado sólido ao gasoso, através do controle da temperatura e de pressão. A secagem por atomização envolve o fornecimento da fase líquida (emulsão, suspensão ou solução), através de um bico de pulverização do atomizador, para uma câmara fornecida com ar quente, onde as gotículas de líquido, ao entrarem em contacto com o ar, obrigam o solvente (água) a ser evaporado, sendo as partículas secas, na forma de pó, separadas do ar quente num ciclone e recolhidas num recipiente próprio, hermeticamente fechado.

O processo de obtenção dos corantes em pó beneficia o transporte e armazenamento, dado que converte os materiais líquidos em cápsulas sólidas, pós ou granulados. Por outro lado, permite também a

PUB

Tomar conta do seu risco é da nossa natureza



Soluções à medida



Seguro de colheita



Cobertura de preço

A Atlas é uma MGA especializada no sector agrícola que desenha e entrega soluções adequadas às reais necessidades dos agricultores, no âmbito da gestão de risco da sua actividade.

Trabalhamos em parceria com Sompo International.
Saiba mais em www.atlasmga.com

Av. 5 de Outubro - 85, 1º - Lisboa
info@atlasmga.com - + 351 213 186 217



Atlas
AGRO INSURANCE MGA

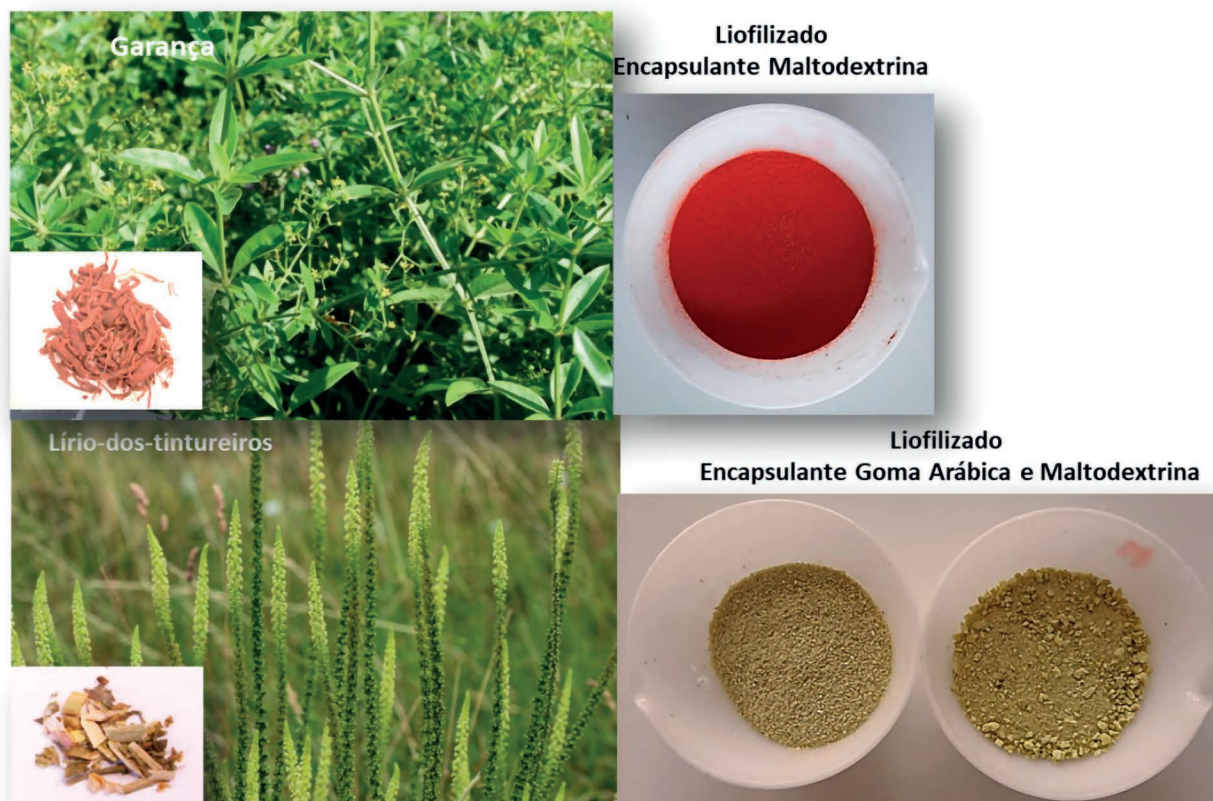


Figura 8 – Garança e lírio-dos-tintureiros em pó. Foto garança, fonte: https://jb.utad.pt/especie/Rubia_tinctorum.

utilização de técnicas de processamento mais curtas, com menos operações de limpeza e melhoria da solubilidade dos corantes, sem necessidade de novas fases de incorporação, etc.

Com este objetivo, no projeto GO-Tinturaria Natural, apoiado pelo PDR 2020, ação 1.1 grupos operacionais, a equipa do INIAV tem-se dedicado à extração de corantes a partir da planta do lírio-dos-tintureiros e das raízes da garança, provenientes da produção agrícola, e utilizados os extratos da matéria corante no processo de encapsulação e a sua estabilização por liofilização e/ou atomização, e adaptando esta tecnologia de modo a obter corantes naturais em pó (Figura 8).

As características destes corantes naturais (antraquinóis e flavonoides) estão a ser avaliadas quanto à estabilidade, à temperatura e ao pH, de modo a poder serem utilizados para usos específicos, onde estes atributos sejam uma mais-valia.

Os ensaios de tingimento de lã com os corantes naturais obtidos estão a ser realizados na Universidade da Beira Interior, cujos resultados têm manifestado ser promissores, prevendo-se que a sua utilização em pó possa ocorrer já nos próximos anos, a nível industrial, de modo a obter têxteis amigos do ambiente.

Nota final

As plantas tintureiras produtoras de corantes são principalmente do tipo silvestre, no entanto, muitas delas podem ser adaptadas a práticas modernas de cultivo para aplicações a nível industrial, a baixo custo e com alto rendimento de produtos.

A maior parte dos projetos de investigação nesta área procuram a viabilidade de fornecer corantes naturais de alta qualidade a partir de plantas, criando novas oportunidades, tanto para os agricultores/produtores, como para a indústria de te-

cidos, em linha com as tendências atuais de consumo de produtos naturais.

Dentro deste tema, o incentivo à investigação é primordial no desenvolvimento de novos corantes capazes de atender às necessidades dos fabricantes e de proteção ao ser humano e ao meio ambiente. Para tal, o grande trunfo passa pela extração de corantes de fácil recuperação, reutilização e com extraordinária capacidade de fixação. Por outro lado, a melhoria da capacidade da molécula do corante permanecer na fibra poderá reduzir a quantidade do corante requerido no processo de tingimento, diminuir o custo e, certamente, melhorar a qualidade do efluente. ☹

Agradecimento

Trabalho elaborado no âmbito do projeto Projeto GO – “Tinturaria Natural – Utilização dos corantes naturais em fibras naturais”, financiado pelo Programa de Desenvolvimento Rural – PDR2020, acção 1.1 Grupos operacionais. PDR2020-101-001. COMPETE 2020 – FCT – Fundação para a Ciência e Tecnologia.

A equipa do INIAV, I.P. agradece a Luís Pedro Sá e Melo, da Empresa Aroma do Vale, as fotos provenientes do cultivo do pastel-dos-tintureiros (Figuras 4 e 7).

Referências bibliográficas

- Akhavan Mahdavi, S.; Jafari, S.M.; Assadpoor, E.; Dehnad, D. (2016). Microencapsulation optimization of natural anthocyanins with maltodextrin, gum Arabic and gelatin. *Int. J. Biol. Macromol.*, **85**:379–385.
- Barnaby, A.; Thompson, I.; et al. (2016). Microencapsulation of ginger (*Zingiber officinale*) extract by spray drying technology. *LWT - Food Sci. Technol.*, **70**:119–125.
- Barros, F.A.R.; Stringheta, P.C. (2006). Microencapsulamento de antocianinas. *Biotechnol. Ciênc. Desenvolv.*, v.9, n.36. Disponível em: <http://www.bioteecnologia.com.br/edicoes/ed36.php>.
- Calva-Estrada, S.J.; Mendoza, M.R.; García, O.; Jiménez-Fernández, V.M.; Jiménez, M. (2018). Microencapsulation of vanilla (*Vanilla planifolia* Andrews) and powder characterization. *Powder Technol.*, **323**:416–423.
- Dias, D.R.; Botrel, D.A.; Fernandes, R.V.D.B.; Borges, S.V. (2017). Encapsulation as a tool for bioprocessing of functional foods. *Curr. Opin. Food Sci.*, **13**:31–37.
- Ersus, S.; Yurdagel, U. (2007). Microencapsulation of anthocyanin pigments of black carrot (*Daucus carota* L.) by spray drier. *J. Food Eng., Essex*, **80**(3):805–812.
- Farooq, A. et al. (2013). Optimization of extraction and dyeing parameters for natural dyeing of cotton fabric using marigold (*Tagetes erecta*). *Asian Journal of Chemistry*, **25**(11):5955–5959.
- Ferrari, C.C.; Germer, S.P.M.; de Aguirre, J.M. (2012). Effects of Spray-Drying Conditions on the Physicochemical Properties of Blackberry Powder. *Drying Technol.*, **30**:154–163.
- Ferreira, E.S.B.; Hulme, A.N.; McNab, H.; Guye, A. (2004). The natural constituents of historical textile dyes. *Chemical Society Reviews*, **33**(6):329–336.
- Guaratini, C.C.I.; Zanoni, M.V.B. (2000). Corantes têxteis. *Química Nova*, **20**(3):71–78.
- Hussein, A. & Elhassaneen, Y. (2014). Natural Dye from Red Onion Skins and Applied In Dyeing Cotton Fabrics for the Production of Women’s Headwear Resistance to Ultraviolet Radiation (UVR). *Journal of American Science J Am Sci*, **1010**(33):129–139.
- Jyothi, S.; Seethadevi, A.; Prabha, K.S.; Muthuprasanna, P.; Pavitra, P. (2012). Microencapsulation: A review. *Int. J. Pharm. Bio Sci.*, **3**:509–531.
- Nisar, N., Ali, S. & Hussain, T. (2007). Dyeing properties of Natural Dyes Extracted from Eucalyptus. *Journal of The Chemical Society Of Pakistan*, **29**(1):12–16.
- Patel, B.H. (2011). Natural Dyes. In: *Handbook of Textile and Industrial Dyeing: Principles, Processes and Types of Dyes*. Woodhead Publishing Limited, pp. 395–424.
- Vinceković, M.; Viskiđ, M.; Juriđ, S.; Giacometti, J.; Bursac Kovačević, D.; Putnik, P.; Donsi, F.; Barba, F.J.; Režek Jambrak, A. (2017). Innovative technologies for encapsulation of Mediterranean plants extracts. *Trends Food Sci. Technol.*, **69**:1–12.
- Yamashita, C.; Chung, M.M.S.; dos Santos, C.; Mayer, C.R.M.; Moraes, I.C.F.; Branco, I.G. (2017). Microencapsulation of an anthocyanin-rich blackberry (*Rubus* spp.) by-product extract by freeze-drying. *LWT*, **84**:256–262.

Cofinanciado por:

