

**Universidade do Minho**  
Escola de Engenharia

Sandrina Antunes Gonçalves

**Desenvolvimento de têxteis coloridos  
com propriedades antioxidantes utilizando  
compostos obtidos a partir de cogumelos**



**Universidade do Minho**  
Escola de Engenharia

Sandrina Antunes Gonçalves

**Desenvolvimento de têxteis coloridos  
com propriedades antioxidantes utilizando  
compostos obtidos a partir de cogumelos**

Dissertação de Mestrado  
Mestrado Integrado em Engenharia Biológica  
Ramo Tecnologia Química e Alimentar

Trabalho efetuado sob a orientação do  
**Professor Doutor João Monteiro Peixoto**  
e da  
**Mestre Diana Isabel Azevedo de Sousa**

## DECLARAÇÃO

Nome: Sandrina Antunes Gonçalves

Título da dissertação: Desenvolvimento de textéis coloridos com propriedades antioxidantes utilizando compostos obtidos a partir de cogumelos

Orientadores:

Professor Doutor João Monteiro Peixoto

Mestre Diana Isabel Azevedo de Sousa

Ano de conclusão: 2016

Mestrado Integrado em Engenharia Biológica

DE ACORDO COM A LEGISLAÇÃO EM VIGOR, NÃO É PERMITIDA A REPRODUÇÃO DE QUALQUER PARTE DESTA TESE/TRABALHO

Universidade do Minho, \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

Assinatura:

## **AGRADECIMENTOS**

Foram várias as pessoas que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento desta dissertação e as quais gostaria de agradecer:

Ao CenTi pela oportunidade de realização do estágio curricular e pela prontificação em ajudar que demonstraram. Um especial obrigado à Diana pelo tema, atenção, disponibilidade e pelos ensinamentos transmitidos.

Ao professor João Peixoto pela oportunidade de realizar este trabalho, bem como pelos ensinamentos, pela atenção e disponibilidade que demonstrou.

Ao CITEVE em particular ao Sr. Manuel pela disponibilidade e por toda a ajuda.

Aos meus pais pelo amor, carinho, apoio e por todo o sacrifício que fizeram ao longo da vida, para me oferecerem os meios para a minha formação e crescimento pessoal, são os melhores pais do mundo.

Às minhas colegas de estágio Liliana, Lorena, Rita M., Filipa, Susana e Ana Isabel por todos os momentos que passamos juntas em especial à Rita F. pelo companheirismo, amizade e por todos os momentos que passamos juntas dentro e fora do laboratório.

Às minhas amigas Juliana e Vânia e à minha prima Márcia por todas as mensagens de apoio e animo.



## RESUMO

A consciencialização do impacto ambiental das indústrias, em particular da indústria têxtil, conduziu a um aumento do interesse do desenvolvimento de soluções mais ecológicas face aos processos convencionais. Também com os desenvolvimentos desta indústria cada vez mais aposta-se no desenvolvimento de têxteis com determinadas características com a promessa de melhorarem o estado da pele, surgindo o conceito de têxteis cosméticos.

A realização deste projeto pretendeu a obtenção de têxteis coloridos e com propriedades antioxidantes a partir de cogumelos tendo com base um processo ecológico.

O método de extração do composto foi bastante simples, uma infusão com cerca de 10 minutos procedendo-se depois ao esgotamento dos vários substratos têxteis como lã, lyocell, felpa, jersey e co/ly (mistura de algodão e lyocell). Uma vez que o algodão representa o substrato com maior importância na indústria têxtil, para além do esgotamento em substrato de algodão, procedeu-se ao esgotamento de algodão pré-tratado com cationização, caustificação, impregnação por foulardagem com quitosano e plasma químico de azoto, oxigénio e corona.

De todos, o pré-tratamentos, o que se mostrou menos eficiência foi o tratamento com plasma químico. Com base na força colorística, de todos os pré-tratamentos, o melhor resultado obtido foi em algodão tratado com cationização. Dos restantes substratos a lã é o substrato que apresenta os melhores resultados.

Em relação à atividade antioxidante, dos vários substratos têxteis escolhidos, o algodão colorido com *Pisolithus* em meio ácido apresenta o melhor resultado, sendo a atividade de 36 %.

Desta forma, o *Pisolithus* foi o cogumelo que se mostrou com maior potencial quer em termos de obtenção de substratos coloridos quer em termos de atividade antioxidante.

**PALAVRAS-CHAVE:** Inovação, Biocoloração, Cogumelos, Têxteis funcionais, Antioxidante



## **ABSTRACT**

The awareness of the environmental impact of industries, particularly the textile industry, led to an increased interest in developing green solutions over conventional processes. Also with the development of this industry, there was an increased higher support to the development of textiles with certain characteristics with the promise to improve the condition of the skin, resulting in the concept of cosmetic textiles.

The development of this project intended to obtain colored textiles with antioxidant properties from mushrooms, based on a ecological process.

The compound extraction method was very simple, with an infusion during approximately 10 minutes after proceeding to the depletion of various textile substrates as wool, lyocell, felpa, jersey and co/ ly (mixture of cotton and lyocell). Since cotton is the substrate with the greatest importance for the textile industry, in addition to the exhaustion substrate 100% cotton, it was also proceeded to the pretreated cotton exhausted to cationization, caustification, impregnation by padding with chitosan and chemical plasma nitrogen, oxygen, and corona.

From all pre-treatments tested, the less efficient one, was the chemical treatment with plasma.

Based on the coloristic strength, the best results were obtained in cotton treated with cationization.

Within the other substrates, wool was the substrate which had the best results.

Regarding the antioxidant activity of various chosen textile substrates, colored cotton with *Pisolithus* with acidic pH has the best result, with the activity of 36 %.

Thus, the *Pisolithus* mushroom was shown and proved to have the greatest potential in obtaining colored substrates and the best antioxidant activity.

**KEYWORDS:** Inovation, Biocoloration, Mushrooms, Funcional Textil, Antioxidante



# ÍNDICE

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	v
Abstract.....	vii
Índice de Tabelas .....	xiii
Índice de Figuras .....	xv
Índice de Equações .....	xix
Lista de abreviaturas, siglas e acrónimos .....	xxi
1. Introdução e Objetivos .....	1
1.1 A Empresa .....	1
1.2 Enquadramento e apresentação do projeto .....	1
2. Revisão Bibliográfica .....	3
2.1 Indústria têxtil .....	3
2.2 Impacto da Indústria têxtil .....	3
2.3 Substratos têxteis.....	5
2.4 Métodos de modificação da superfície têxtil .....	8
2.5 Tingimento convencional .....	10
2.5.1 Impacto do processamento de tingimento convencional .....	11
2.6 Biocoloração .....	12
2.6.1 Limitações da Biocoloração .....	14
2.7 Corantes .....	15
2.7.1 Corantes sintéticos .....	15
2.7.2 Corantes naturais .....	18
2.8 Enzimas na indústria têxtil.....	22
2.8.1 Oxidorredutases.....	23
2.9 Cogumelos.....	25
2.10 Têxteis funcionais.....	27

2.10.1	Têxteis cosméticos.....	27
2.11	Atividade antioxidante.....	28
2.12	Técnicas de caracterização.....	30
2.12.1	Solidez da cor.....	30
2.12.2	Espectrofotometria de absorção ultravioleta.....	31
2.12.3	Colorimetria.....	33
2.12.4	Corneometria.....	34
2.13	Desenho Experimental (DOE).....	35
3.	Materiais e Métodos.....	37
3.1	Extratos, reagentes solventes e outros materiais .....	37
	Instrumentação .....	39
3.2	Pré-tratamento: Funcionalização do substrato têxtil .....	40
3.2.1	Alúmen .....	40
3.2.2	Cationização.....	41
3.2.3	Caustificação.....	41
3.2.4	Quitosano.....	41
3.2.5	Plasma químico de oxigênio, azoto e corona. ....	42
3.3	Processo de coloração.....	43
3.3.1	<i>Pisolithus</i> em meio neutro e meio ácido.....	43
3.3.2	<i>Pleurotus djamour</i> .....	44
3.3.3	Produção de cor pela redução da lacase .....	45
3.4	Teste de solidez da cor.....	46
3.4.1	Solidez à lavagem.....	46
3.4.2	Solidez à exposição solar .....	47
3.5	Metodologia de avaliação da cor: Espectrofotometria UV-Vis e Colorimetria.....	47
3.6	Metodologia de avaliação da atividade antioxidante .....	48
3.6.1	Preparação da solução de ABTS .....	49
3.6.2	Testes com suor .....	49

3.6.2.1	Preparação da solução de suor ácido .....	49
3.6.2.2	Preparação da solução de suor alcalino.....	49
3.6.3	Preparação das amostras para avaliação da atividade antioxidante.....	49
3.7	Avaliação do potencial irritante através dos níveis de perda de água transepidérmica (TEWL) antes e após o contacto com o provete .....	50
3.8	Design of Experiments - DOE .....	52
4.	Resultados e Discussão de Resultados .....	54
4.1	Caracterização dos têxteis funcionais.....	54
4.1.1	Avaliação da eficácia do processo de biocoloração através da espectrofotometria UV-Vis.....	55
4.1.2	Parâmetro colorimétricos.....	66
4.2	Avaliação da atividade antioxidante.....	71
4.3	Ensaio e corneometria .....	75
4.4	Design of Experiments (DOE).....	78
5.	Conclusão .....	81
	Bibliografia .....	83
	Anexos .....	87
	Anexo I – Exemplificação gráfica da análise espectrofotométrica da solução com <i>Pisolithus</i> em meio neutro, após coloração em Algodão e respetivas lavagens a 30 °C e 40 °C. ....	87
	Anexo II – Exemplificação das medições das coordenadas de cor em algodão colorido com <i>Pisolithus</i> em meio neutro.....	88
	Anexo III – Análise espectrofotométrica: Calibração da cisteína .....	89
	Anexo IV – Teste de Corneometria – Análise da significância.....	90



## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Listagem dos substratos têxteis utilizados na realização do projeto.....	37
<b>Tabela 2.</b> Listagem dos reagentes e solventes utilizados neste projeto e respectivos fornecedores .....	38
<b>Tabela 3.</b> Atividade antioxidante de diferentes substratos têxteis coloridos por esgotamento .....	73
<b>Tabela 4.</b> Atividade antioxidante dos provetes funcionalizados antes e após contato com suor ácido e alcalino por um período de 20 horas e após 7 dias .....	75
<b>Tabela 5.</b> Conjunto de ensaios gerados pelo software Design-Expert®.....	78
<b>Tabela 6.</b> Atividade antioxidante das amostras funcionais, preparadas após sugestão do software Design-Expert® .....	79
<b>Tabela 7.</b> Coordenadas de cor e força colorística do algodão colorido com Pisolithus em meio neutro .....	88



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Fluxo do material ao longo da cadeia do vestuário (Adaptado de Chavan, 2001).....	4
<b>Figura 2.</b> Classificação geral das fibras têxteis (Adaptado de Melo e Castro & de Araújo, 1986). .....	5
<b>Figura 3.</b> Representação dos componentes morfológicos da fibra de lã (Adaptado de Marti et al., 2004).....	6
<b>Figura 4.</b> Representação dos componentes morfológicos e fotomicrográfica da fibra de algodão (Adaptado de Bunsell, 2009). .....	7
<b>Figura 5.</b> Estrutura química do quitosano e da celulose (Adaptado de Alvarenga, 2011). .....	9
<b>Figura 6.</b> Representação esquemática do ciclo redox da lacase em combinação com um medidor (A). Mecanismo esperado da reação entre o precursor e o modificador do corante (B) (Adaptado de Tzanov et al., 2003 e de Zille, 2005). .....	24
<b>Figura 7.</b> Compostos colorados obtidos a partir da combinação de vários precursores e com auxílio de uma lacase (Polak & Jarosz-Wilkolazka, 2012). .....	24
<b>Figura 8.</b> Estrutura química dos antioxidantes sintéticos (Adaptado de Wojcik, Burzynska-Pedziwiatr et al., 2010).....	29
<b>Figura 9.</b> Estrutura do ABTS Adaptado de (Zemlji et al., 2014).....	30
<b>Figura 10.</b> Espectro eletromagnético (Adaptado de Ingamells, 1993).....	31
<b>Figura 11.</b> Algumas geometrias do espectrofotômetro (Adaptado de Broadbent, 2001). .....	32
<b>Figura 12.</b> Representação do espaço de cor CIELAB (Adaptado de Broadbent, 2001). .....	33
<b>Figura 13.</b> Representação esquemática das etapas do DOE (Adaptado de “Design of Experiments,” 2007).....	36
<b>Figura 14.</b> Equipamento Mathis Labomat utilizado nos pré-tratamentos e no processo de coloração. ....	41
<b>Figura 15.</b> Representação dos equipamentos utilizados: Foulard Mathis (A) e a Secadeira Werner Mathis AG (B).....	42
<b>Figura 16.</b> Colocação da solução para o processo de esgotamento (A) e equipamento Mathis Labomat (B).....	44
<b>Figura 17.</b> Filtração da solução de <i>Pleurotus djamour</i> (à esquerda) e material residual retido na rede (à direita). .....	45

<b>Figura 18.</b> Tira de material multifibroso composto por Lã (A), Acrílica(B), Poliéster (C), Poliamida (D), Algodão (E) e Acetato (F). .....	47
<b>Figura 19.</b> Representação de uma medição no Colorímetro. ....	48
<b>Figura 20.</b> Teste em suor ácido com Algodão (A), Pisolithus (B) e Pleurotus cornucopiae (C) e Teste em suor alcalino de Algodão (D), Pisolithus (E) e Pleurotus cornucopiae (F). ....	50
<b>Figura 21.</b> Exemplo da medição dos valores basais com a sonda Sonda Tewameter® TM 300 C....	52
<b>Figura 22.</b> Ensaios a realizar segundo software DOE mediante parâmetros estabelecidos. ....	53
<b>Figura 23.</b> Ensaio de confirmação a realizar segundo software DOE e mediante parâmetros estabelecidos. ....	53
<b>Figura 24.</b> Espectro UV-Vis da solução de Pisolithus em meio neutro, absorvância (A) vs comprimento de onda ( $\lambda$ ), utilizada no processo de coloração. ....	55
<b>Figura 25.</b> Absorvâncias, A, da solução de Pisolithus meio neutro, medida a 317 nm, antes e após coloração com os diferentes substratos têxteis. ....	56
<b>Figura 26.</b> Substrato de algodão colorido com Pisolithus em meio neutro. ....	56
<b>Figura 27.</b> Imagens das cores obtidas após coloração com Pisolithus em meio neutro na lã (A), lyocell (B), felpa (C), jersey (D), alúmen (E) e Co/Ly (F). ....	57
<b>Figura 28.</b> Imagens das cores obtidas após coloração com Pisolithus em meio neutro no algodão (A), cationização (B), caustificação (C), quitosano (D), N2 (E), O2 (F) e corona (G). ....	58
<b>Figura 29.</b> Absorvâncias, A, da solução de Pisolithus meio neutro, medida a 317 nm, após lavagens. ....	58
<b>Figura 30.</b> Espectro UV-Vis da solução de Pisolithus em meio ácido, absorvância (A) vs comprimento de onda ( $\lambda$ ), utilizada no processo de coloração. ....	59
<b>Figura 31.</b> Absorvâncias, A, da solução de Pisolithus meio ácido, medida a 317 nm, antes e após coloração com os diferentes substratos têxteis. ....	60
<b>Figura 32.</b> Imagens das cores obtidas após coloração com Pisolithus em meio ácido na lã (A), lyocell (B), felpa (C), jersey (D), alúmen (E) e Co /Ly (F). ....	61
<b>Figura 33.</b> Imagens das cores obtidas após coloração com Pisolithus em meio ácido no algodão (A), cationização (B), caustificação (C), quitosano (D), N2 (E), O2 (F) e corona (G). ....	61
<b>Figura 34.</b> Absorvâncias, A, da solução de Pisolithus meio ácido, medida a 317 nm, após lavagens. ....	62

<b>Figura 35.</b> Espectro UV-Vis da solução de P. djamour, absorvância (A) vs comprimento de onda ( $\lambda$ ), utilizada no processo de coloração.....	63
<b>Figura 36.</b> Espectro UV-Vis da solução de P. djamour reaproveitada, absorvância (A) vs comprimento de onda ( $\lambda$ ), utilizada no processo de coloração. ....	63
<b>Figura 37.</b> Absorvâncias, A, das soluções de P. djamour, medidas a 256 nm, antes e após coloração em algodão quitonizado.....	64
<b>Figura 38.</b> Absorvâncias, A, das soluções de P. djamour, medidas a 256 nm, após lavagens. ....	65
<b>Figura 39.</b> Imagens das cores obtidas após coloração com P. djamour infusão simples (A) e após reaproveitamento (B). ....	65
<b>Figura 40.</b> Substrato de lã colorido com Pisolithus em meio ácido após coloração, após exposição à luz e após 5 ciclos de lavagem. ....	66
<b>Figura 41.</b> Força colorística, K/S, de substratos de algodão com e sem pré-tratamentos com Pisolithus em meio neutro. ....	67
<b>Figura 42.</b> Força colorística, K/S, de diferentes substratos têxteis coloridos com Pisolithus em meio neutro. ....	68
<b>Figura 43.</b> Força colorística, K/S, de substratos de algodão com e sem pré-tratamentos com Pisolithus em meio ácido. ....	69
<b>Figura 44.</b> Força colorística, K/S, de diferentes substratos têxteis coloridos com Pisolithus em meio ácido.....	70
<b>Figura 45.</b> Força colorística, K/S, de algodão funcionalizado com quitosano, colorido com P. djamour. ....	71
<b>Figura 46.</b> Representação gráfica da variação média de TEWL em função dos materiais testados. ..	76
<b>Figura 47.</b> Força colorística das amostras funcionais, preparadas após sugestão do software Design-Expert®. ....	79
<b>Figura 48.</b> Espectro UV-Vis da solução de Pisolithus, absorvância (A) vs comprimento de onda ( $\lambda$ ), utilizada no processo de coloração do algodão e após lavagens.....	87
<b>Figura 49.</b> Curva de calibração da cisteína. ....	89
<b>Figura 50.</b> Esquema representativo da marcação das zonas de teste na zona do antebraço. ....	90



## ÍNDICE DE EQUAÇÕES

<b>Equação 1.</b> Equação de Beer-Lambert.....	32
<b>Equação 2.</b> Equação para determinar o $\Delta E^*$ .....	34
<b>Equação 3.</b> Equação para determinação do $K/S$ .....	34
<b>Equação 4.</b> Equação da Lei de Difusão.....	34
<b>Equação 5.</b> Equação para determinação da atividade antioxidante.....	72



## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÓNIMOS

<i>A</i>	Absorvância
<b>ABTS</b>	Ácido 2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolina-6-sulfónico)
<b>CITEVE</b>	Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal
<b>Cationização ctrl</b>	Algodão funcionalizado com cationização controlo
<b>Co</b>	Algodão
<b>Co ctrl</b>	Algodão controlo
<b>Co_Alum</b>	Algodão funcionalizado com alúmen
<b>Co_Cati</b>	Algodão funcionalizado com cationização
<b>Co_Caust</b>	Algodão funcionalizado com caustificação
<b>Co_controlo</b>	Algodão controlo
<b>Co_Corona</b>	Algodão funcionalizado com corona
<b>Co_P. cornucopiae</b>	Algodão colorido com <i>P. cornucopiae</i>
<b>Co_Pisolithus</b>	Algodão colorido com <i>Pisolithus</i>
<b>Co_Quit</b>	Algodão funcionalizado com quitosano
<b>Co_N<sub>2</sub></b>	Algodão funcionalizado com N <sub>2</sub>
<b>Co_O<sub>2</sub></b>	Algodão funcionalizado com O <sub>2</sub>
<b>DABSA</b>	Ácido 2,5-diamino benzeno sulfónico
<b>HBT</b>	1-hidroxibenzotriazol hidratado
<i>K/S</i>	Força colorística
<b>Lã ctrl</b>	Lã controlo
<b>Lyocell ctrl</b>	Lyocell controlo
<b>Ly</b>	Lyocell
<b>SLS</b>	Sulfato de laurilo e sódio
<b>WO</b>	Lã
<b>UA</b>	Unidades cornemétricas arbitrárias
$\lambda$	Comprimento de onda (nm)



# **1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS**

## **1.1 A Empresa**

O CenTI (Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes), foi fundada pelo CITEVE (Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário), pelas Universidades do Minho, Porto e Aveiro e pelo CTIC (Centro Tecnológico da Indústria do Couro).

Este centro multidisciplinar, baseia-se no desenvolvimento de fibras multicomponentes, materiais inteligentes/dispositivos, revestimentos multifuncionais e eletrónica orgânica e sistemas embarcados.

## **1.2 Enquadramento e apresentação do projeto**

O objetivo deste projeto centra-se no desenvolvimento de têxteis coloridos e com propriedades antioxidantes, a partir de diferentes espécies de cogumelos.

As principais motivações que impulsionaram o desenvolvimento deste trabalho foram o crescente interesse na utilização de compostos naturais com capacidade corante e a consciencialização do impacto ambiental da indústria têxtil, criando-se desta forma uma alternativa ecológica aos processos convencionais. No entanto, são encontrados desafios quer ao nível da extração, quer ao nível de compatibilidade com os diferentes substratos têxteis.

Desta forma, o projeto foi realizado nas seguintes etapas:

Na primeira etapa, foram realizados testes para a obtenção da cor em meio aquoso e a incorporação em lã e algodão.

Na segunda etapa, foi testada a incorporação da cor obtida em diferentes substratos têxteis e com diferentes pré-tratamentos e a sua estabilidade quando sujeitos a ciclos de lavagem e exposto à luz.

Na terceira e última etapa, procedeu-se à caracterização dos substratos têxteis em termos de propriedades antioxidantes.



## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Indústria têxtil**

A Indústria Têxtil e de Vestuário representa uma das mais importantes indústrias portuguesas, representando cerca de 10 % das exportações, 19 % do emprego, 8 % do volume de negócios e 8 % da produção da Indústria Transformadora (ATP- Associação Têxtil e Vestuário de Portugal, 2015).

Atualmente, a indústria têxtil desenvolve e fabrica produtos para aplicações nas mais diversas áreas desde vestuário casual, têxtil-lar, fornecimento automóvel e fabrico de fibras para a aeronáutica.

A aposta na inovação de materiais, tecnologias, processos industriais e modelos de negócio são fundamentais para o sucesso deste tipo de indústria no mercado global e competitivo (CITEVE, 2012).

Com o crescente crescimento populacional, de forma a dar resposta às necessidades do mercado, registou-se um aumento da produção de fibras sintéticas uma vez que a produção de fibras naturais, devido às condições climáticas, deixou de ser projetável. Em 2015, a produção de fibras na indústria têxtil apresentou uma queda de 0,7 %, ou seja, de uma produção anual de 94,9 milhões de toneladas, que representa um aumento de 5,8 % no setor de fibra sintética (66,8 milhões de toneladas) enquanto que a fibra natural teve um decréscimo de 13,2 % (28,1 milhões de toneladas) (Engelhardt, 2016).

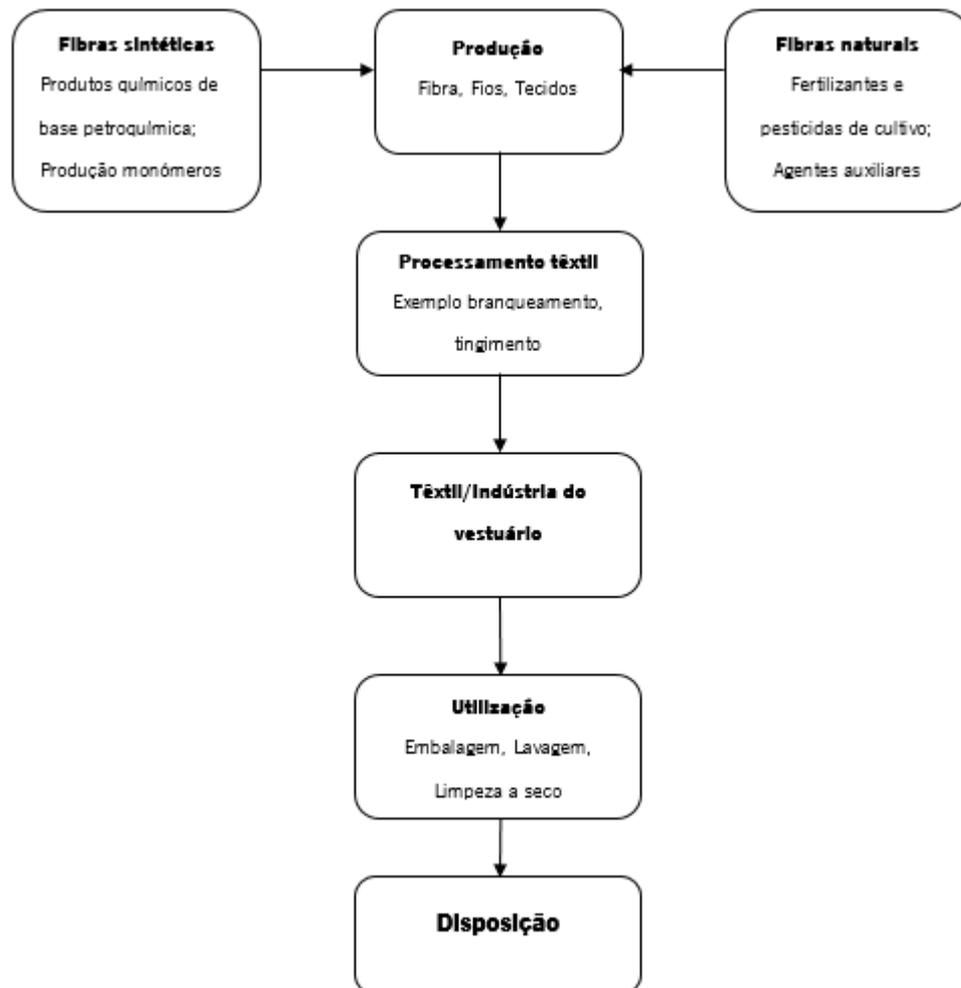
### **2.2 Impacto da Indústria têxtil**

A Indústria têxtil abrange diversas áreas de atividades de produção, matéria prima, técnicas e produtos químicos e por isso, como qualquer atividade industrial, de uma forma ou de outra gera poluição.

Devido às grandes quantidades de água e produtos químicos utilizados nas várias etapas da produção, o impacto ambiental na produção têxtil, tem de ser tomado em consideração.

Recentemente, outra dimensão toma peso em relação ao produto acabado onde se inclui a proibição de corantes azoicos suspeitos de serem cancerígenos bem como a presença de substâncias químicas nocivas (como formaldeído) e certos metais.

Embora os riscos ambientais estejam presentes em toda a cadeia de produção, como mostra na Figura 1, o processamento têxtil húmido possui os mais graves problemas ambientais.



**Figura 1.** Fluxo do material ao longo da cadeia do vestuário (Adaptado de Chavan, 2001).

Neste processo são utilizadas grandes quantidades de produtos químicos como corantes e agentes de acabamento, de forma a satisfazer as necessidades do consumidor no que diz respeito a estética, manuseamento, propriedades desejáveis, etc.

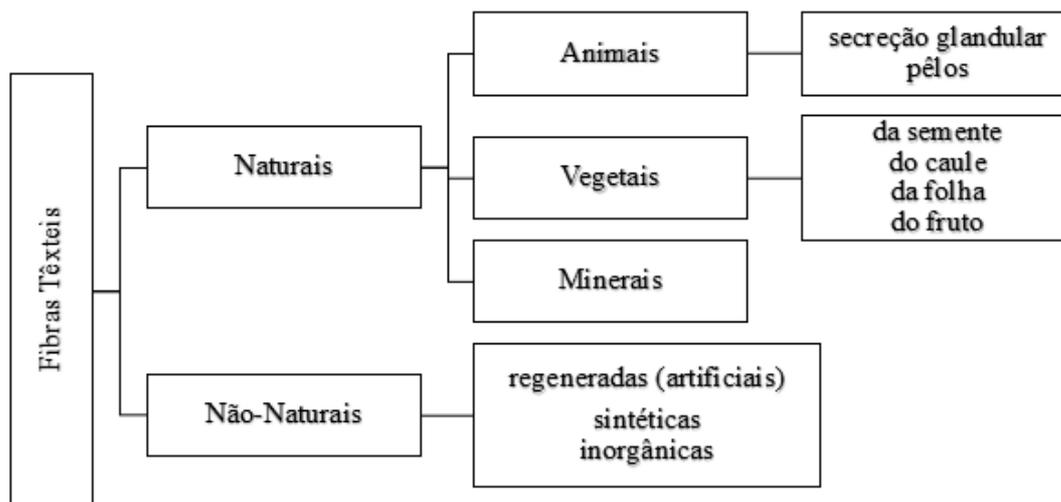
Atualmente, cada vez mais, a indústria têxtil aposta em desenvolver novas tecnologias de forma a reduzir a utilização de recursos (Chavan, 2001).

## 2.3 Substratos têxteis

As fibras têxteis são elementos filiformes caracterizados pela flexibilidade, finura e grande comprimento em relação à dimensão transversal máxima sendo aptas para aplicação têxtil, através de operações de transformação industrial, tais como cardação, penteação, fição, tecelagem, entre outras.

As fibras têxteis podem ter várias origens e é esse o critério frequentemente utilizado para a sua classificação. Assim, estas podem ser de origem natural, quando produzidas pela natureza sob uma forma que as torna aptas para o processamento têxtil ou de origem não-natural quando produzidas por processos industriais quer a partir de polímeros naturais transformados por ação de reagentes químicos (fibras regeneradas ou artificiais) quer por polímeros obtidos por síntese química (fibras sintéticas) (de Melo e Castro & de Araújo, 1986).

A classificação geral das fibras têxteis está resumida na Figura 2.



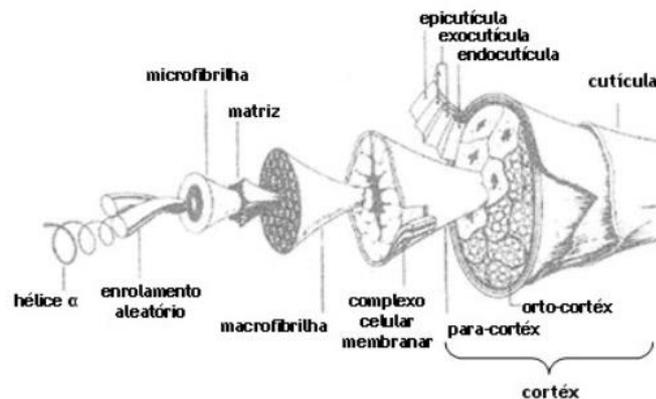
**Figura 2.** Classificação geral das fibras têxteis (Adaptado de Melo e Castro & de Araújo, 1986).

As fibras de origem animal são à base de proteínas e nestas incluem-se a lã, seda mohair, alpaca, entre outras. As fibras de origem vegetal têm como constituinte a celulose e nestas encontram-se exemplos como o algodão, o linho, o cânhamo, o rami e a juta (Sinclair, 2015).

- **Lã**

A lã é uma fibra de origem animal proveniente de várias raças de ovelha. Quando em estado bruto, esta possui impurezas e sujidades como cera da lã, gorduras naturais e detritos vegetais e minerais que podem ser removidos (Sinclair, 2015).

A lã possui na sua composição a queratina que é uma proteína fibrosa de estrutura tridimensional constituída por duas hélices  $\alpha$  enroladas (Figura 3).



**Figura 3.** Representação dos componentes morfológicos da fibra de lã (Adaptado de Marti et al., 2004).

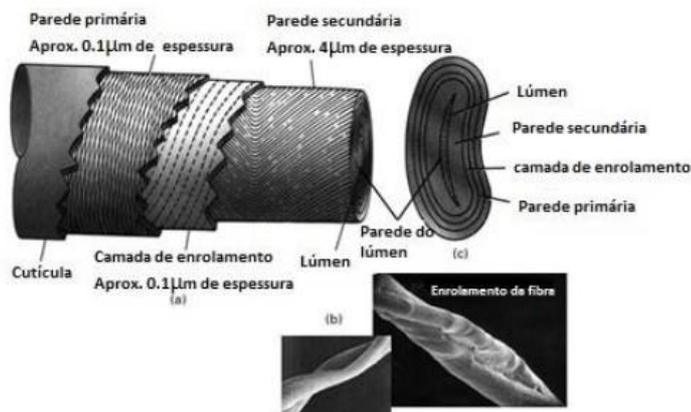
A queratina é constituída por aminoácidos subdivididos em seis tipos sendo que os que mais se destacam são os grupos básicos (exemplo da lisina) que influenciam a quantidade máxima de ácido com que a lã se combina e a absorção de corantes aniônicos e os grupos de reticulação covalente (exemplo a cisteína) que influenciam a solubilidade, a absorção e as propriedades mecânicas da lã (Broadbent, 2001).

- **Algodão**

O algodão (Figura 4) é a fibra de origem vegetal com maior importância no sector industrial e provém de sementes da vagem de plantas da família *Gossypium*.

Este encontra-se dividido em diversas classes consoante a qualidade, sendo a classificação baseada no comprimento da fibra e na cor (Broadbent, 2001).

É constituído por fibras de estrutura unicelular as quais se diferenciam a partir das células epidérmicas da semente do algodoeiro. Estas células crescem rapidamente e a sua constituição é essencialmente celulose.



**Figura 4.** Representação dos componentes morfológicos e fotomicrográfica da fibra de algodão (Adaptado de Bunsell, 2009).

As principais vantagens do algodão em relação a outras fibras artificiais e sintéticas estão relacionadas com o conforto ao toque, absorção da água, resistência após utilizações e aspetos ecológicos (de Melo e Castro & de Araújo, 1986).

As fibras de origem não natural são produzidas industrialmente a partir de polímeros e são subdivididas em dois grupos, natural ou sintética, dependendo da origem dos polímeros.

Quando obtidas a partir de polímeros naturais como a celulose são também conhecidas como fibras regeneradas como por exemplo a viscose, o acetato e o lyocell (de Melo e Castro & de Araújo, 1986).

- **Lyocell**

O lyocell é uma fibra celulósica regenerada composta por 100 % celulose, produzida a partir de polpa de madeira. Para a produção deste tipo de fibra, era necessário a utilização de solventes tóxicos para o meio ambiente e por isso, de forma a resolver este problema, foram desenvolvidos vários solventes substitutos, tais como o N-óxido de N-metilmorfolina, também conhecido como NMMO (Borbély, 2008).

A partir da utilização do NMMO é possível produzir lyocell sem gerar os problemas ambientais associados à produção de fibras de base celulósica, pois este solvente pode ser quase totalmente recuperado (99,5 %) no final da sua utilização (Mak, Yuen, Ku, & Kan, 2005).

Outro tipo de fibras existentes no mercado, resultam de misturas de outras fibras como a felpa (constituída por algodão, lã e linho), jersey (constituído por lã, lyocell e licra) e co/ly (algodão e lyocell).

## **2.4 Métodos de modificação da superfície têxtil**

A aplicação de métodos de modificação da superfície têxtil tem como função melhorar a afinidade das soluções corantes para os substratos têxteis. Estes dividem-se em dois grupos: modificação química, quando alteram a composição da fibra (caustificação, cationização, quitosano) ou modificação física quando alteram a estrutura da fibra (tratamento por plasma).

Os pré-tratamentos têm um papel importante principalmente em tingimento com corantes naturais uma vez que o substrato têxtil tratado apresenta maior homogeneidade e solidez de cor (Günay, 2013).

- **Caustificação**

A caustificação é um tratamento alcalino com hidróxido de sódio e tem o objetivo de melhorar propriedades físico-químicas da fibra, nomeadamente o brilho, aumento da afinidade tintorial e estabilidade dimensional (CITEVE, 2012).

- **Cationização**

A cationização tem como objetivo modificar quimicamente as fibras de modo a gerar zonas de tingimento catiónicas no lugar dos grupos hidroxilo (OH) existentes e, desta forma, atrair facilmente os corantes aniônicos como corantes diretos, reativos, de dispersão e ácido.

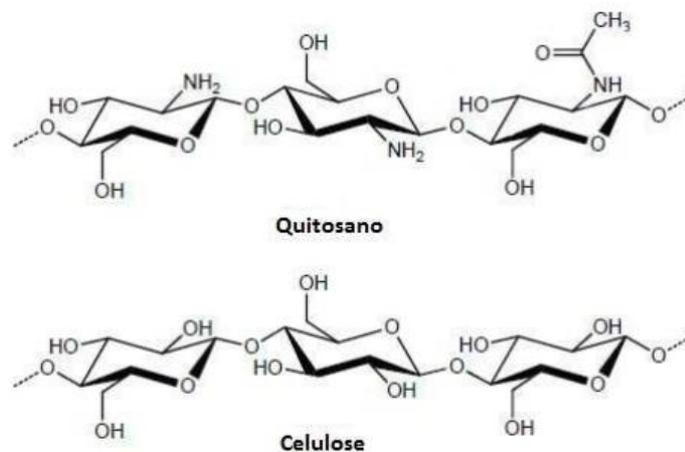
Este processo tem um elevado potencial de impacto como pré-tratamento de algodão, uma vez que a quantidade de produtos químicos necessários para o tingir pode ser reduzida até 50 % (Chattopadhyay, 2001).

- **Quitosano**

O quitosano é um polissacarídeo catiónico com propriedades químicas e biológicas únicas, sendo por isso o mais recomendado. Apresenta elevada solubilidade em soluções ácidas que o torna facilmente aplicável a processos industriais.

A base do quitosano é um polissacárido, o poli (1,4)2-amino-2-desoxi-b-D-glucano, vulgarmente obtido por desacetilação da quitina, que se encontra amplamente presente na natureza.

A estrutura química do quitosano é bastante semelhante à estrutura da celulose, sendo o monómero de glucose substituído pela glucosamina, estando os grupos amina parcialmente acetilados. A representação da estrutura do quitosano e da celulose encontram-se na Figura 5.



**Figura 5.** Estrutura química do quitosano e da celulose (Adaptado de Alvarenga, 2011).

A ligação do quitosano à celulose facilita o tingimento dos substratos têxteis que possuem celulose na sua constituição, pois ao se inserir quitosano vão-se gerar grupos amina na superfície dos tecidos, facilitando assim a adesão do corante ao tecido.

De entre outras utilizações, foi demonstrado que o quitosano incrementa a adsorção do corante pelas fibras de algodão podendo ser utilizado como agente ligante no tingimento do algodão (Günay, 2013).

- **Tratamento com plasma**

Ao contrário dos anteriores tratamentos, o tratamento com plasma apenas altera a superfície do têxtil e não a sua composição, podendo tornar o tecido hidrofóbico quando este é hidrofílico ou vice-

versa. Uma das grandes vantagens da utilização deste método é que ele é amigo do ambiente pois não produz resíduos e desperdícios (Mak et al., 2005) (Hauser, 2011).

Existem dois tipos de plasma que podem ser produzidos em laboratório: plasma a quente e plasma a frio. Para a aplicação em substratos têxteis é utilizado o plasma frio pois a quente as temperaturas chegam a 726 °C não podendo ser aplicados em substratos têxteis (Hauser, 2011).

O plasma pode ser produzido a partir da aplicação de campos elétricos de baixa frequência (50 kHz até 500 kHz), radiofrequência (13.56 MHz), por micro-ondas (915 MHz até 2450 MHz), em reatores com atmosfera de composição controlada, cuja seleção condiciona a natureza das modificações químicas introduzidas nas superfícies tratadas (Günay, 2013).

## **2.5 Tingimento convencional**

O tingimento é um processo no qual são aplicados corantes ao material têxtil ocorrendo uma modificação físico-química do material de forma a que, a luz refletida provoque percepção de cor. Para além da cor, o consumidor tem em conta algumas características base do produto, como a solidez às lavagens, à exposição da luz e ao suor após uso continuado.

De forma a garantir essas propriedades, as substâncias corantes devem apresentar alta afinidade com o material têxtil, resistência a desvanecer e ser economicamente viável. Para tal, o tingimento apresenta várias etapas selecionadas de acordo com a natureza da fibra e as propriedades dos corantes e pigmentos, que vão desde a estrutura química, classificação, disponibilidade no mercado, compatibilidade entre substância corante e material têxtil, entre outras (Guaratini & Zanoni, 1999).

O processo de tingimento divide-se em três partes:

- **Preparação**

Nesta etapa as impurezas indesejadas são removidas do material têxtil antes de passar para o tingimento, através de uma lavagem com substâncias que podem ser desde alcalinas aquosas e detergentes ou aplicação de enzimas. Também aqui, alguns substratos podem ser sujeitos a um branqueamento com peróxido de hidrogénio de forma a remover a cor natural (Moore & Ausley, 2004).

- **Tingimento**

Neste passo, é aplicada a cor no material têxtil utilizando corantes orgânicos sintéticos e auxiliares químicos como agentes tensoativos, ácido-bases, metais, agentes promotores, agentes de amaciamento, etc. para a obtenção de uma cor sólida e uniforme. Frequentemente, este processo é realizado a temperaturas e pressões elevadas (Moore & Ausley, 2004).

O tingimento pode ser um processo contínuo ou descontínuo.

No processo contínuo, também designado por processo de impregnação por foulardagem, o banho encontra-se estático e o substrato passa de forma contínua no banho, onde posteriormente é premido mecanicamente por um sistema de rolos designado Foulard e fixado através de calor seco, vapor ou por repouso. O corante é deslocado do banho para a fibra por contacto frequente entre estes.

No processo descontínuo, também designado processo de impregnação por esgotamento, o material têxtil encontra-se imerso no banho num longo período de tempo. Este processo ocorre num equipamento fechado como por exemplo um jet.

A adesão do corante na fibra é determinada pela velocidade do tingimento, sendo por isso fundamental neste processo o estabelecimento de condições apropriadas como pH, temperatura, agitação uniforme do sistema o corante desloca-se do banho para a fibra devido ao facto de apresentar substantividade com ela, isto é, devido à afinidade que o corante apresenta para a fibra. (Broadbent, 2001).

- **Acabamento**

Por fim, o acabamento é um conjunto de tratamentos com compostos químicos que têm como objetivo melhorar a qualidade do material têxtil (Moore & Ausley, 2004).

### **2.5.1 Impacto do processamento de tingimento convencional**

Até meado do século XIX, os corantes utilizados a indústria têxtil eram de origem natural.

Estes eram extraídos de fontes vegetais ou animais com água podendo também envolver processo de fermentação. Posteriormente, o tecido era imerso no banho aquoso e depois seco.

Dado a sua origem, não apresentavam uma variada paleta de cores e pouca solidez quando expostos à lavagem e à luz.

Com a síntese da Mauveína em 1856 por Perkin, a indústria de corantes sintéticos cresceu de tal forma que a utilização de corantes naturais foi erradicada.

Apesar de uma grande disponibilidade de corantes naturais, os corantes sintéticos adquiriram popularidade devido à sua produção ser simples e em grandes quantidades, ao seu preço de venda, variedade de cores e estabilidade após uso contínuo (Broadbent, 2001).

Devido à ineficiência do processo de tingimento, grandes quantidades de corantes sintéticos são descartadas para efluentes e estes efluentes não tratados são lançados no esgoto público, podendo entrar em contacto com rios. O poder de coloração, estabilidade, estado químico, taxa de biodegradação (normalmente baixa) e presença de auxiliares de tingimento (como ácidos, bases, sais, iões metálicos) contribuem desta forma para a alteração do pH do ecossistema, aumentando a carência química de oxigénio (CQO), carência bioquímica de oxigénio (CBO) e limitam a utilização dos recursos hídricos.

Diversas regulamentações e diretivas foram estabelecidas ao longo do tempo de forma a preservar o meio ambiente através da remoção dos corantes, no entanto estas não são cumpridas significativamente. Os corantes azo representam o maior grupo de corantes produzidos. Estudos tem demonstrado que estes corantes podem ser cancerígenos e/ou mutagénicos, o que representa perigo para a saúde pública. Os processos de tratamento de água são um insucesso na remoção destes corantes devido à sua elevada estabilidade para resistir à biodegradação de modo a satisfazer o mercado relativamente à durabilidade das cores nas fibras.

A substituição de corantes sintéticos por corantes naturais é um passo determinante aumentando a sustentabilidade e obtendo-se um substrato têxtil amigo do ambiente e com o mesmo nível de padronização alcançado pelos corantes sintéticos (Slater, 2003) (Günay, 2013).

## **2.6 Biocoloração**

Os corantes naturais são extraídos a partir das raízes, caules, folhas, flores frutos e minerais, podendo ter várias cores dependendo de que parte se utiliza. Também a cor poderá variar dependendo da época do ano que a planta é colhida, como foi cultivada, as condições do solo, entre outros fatores. Os minerais da água utilizada no banho de tingimento também podem alterar a cor.

Estes corantes podem ser extraídos utilizando métodos aquosos, com ou sem adição de sais, ácidos, bases ou álcoois no banho de extração. Também podem ser extraídos com recurso a fluidos supercríticos auxiliados por enzimas ou solventes orgânicos.

Os corantes naturais são conhecidos pela sua aplicação na coloração de alimentos, assim como fibras naturais, como lã, seda e algodão como principais áreas de aplicação, desde os tempos pré-históricos.

Com a crescente consciencialização dos produtos ecológicos e mais amigos do ambiente, surgiu um aumento dos consumidores face a têxteis tingidos com corantes naturais, resultando por isso na possibilidade das indústrias têxteis reverem as possibilidades de utilização de corantes naturais no processo de tingimento e estampagem.

Uma das principais vantagens na utilização destes corantes é a produção de tons brilhantes, macios e harmoniosos podendo dar origem a uma gama de cores variadas quando misturados ou quando recorrendo à utilização de mordentes, resultando em tonalidades diferentes ou até mesmo à criação de novas cores.

Também do ponto de vista ambiental, a utilização destes corantes é bastante vantajosa uma vez que estes são geralmente renováveis e biodegradáveis, reduzindo desta forma o consumo de combustíveis fósseis utilizados na síntese de corantes sintéticos. Outra vantagem, é que muitas das plantas utilizadas na produção destes corantes crescem em terrenos baldios, não acarretando custos adicionais para o seu cultivo e os seus resíduos, como o caso do índigo, acabam por se tornar num fertilizante para utilização em terrenos agrícolas.

Na sua maioria, os constituintes dos corantes naturais são seguros quando em contacto com a pele e não representam perigo para a saúde humana (Akçakoca Kumbasar, 2011).

- **Biocoloração em Portugal**

A nível nacional, a biocoloração deu os primeiros passos com o projeto ALGO.NATUR criado pela empresa TINTEX, uma empresa de referência no setor têxtil, especialista em tinturaria e acabamentos em malhas e tecidos.

Esta empresa pretendeu a obtenção de têxteis coloridos através de um processo ecológico, económico e saudável para o utilizador, e com elevado desempenho em termos de solidez da cor, conseguido através deste projeto.

O projeto foi apoiado pelo Programa Operacional Fatores de Competitividade (COMPETE) no âmbito do Sistema de Incentivos à Investigação e Desenvolvimento Tecnológico (SII&DT) e contou com a parceria do CeNTI na investigação em termos do desenvolvimento tecnológico do processo inovador de tingimento e do CITEVE que foi responsável pela definição dos requisitos técnicos dos produtos e processos têxteis, e pela análise do ciclo de vida.

O projeto ALGO.NATUR permitiu o desenvolvimento de um processo ecológico inovador de coloração de substratos têxteis utilizando extratos naturais.

Este projeto apenas utiliza apenas enzimas, extratos naturais e suas misturas, exigindo condições processuais mais favoráveis de tempo, energia e água, sendo, portanto, um processo de coloração mais ecológico do que os processos de tingimento convencional.

Comparativamente aos substratos tingidos por processos convencionais (com corantes reativos), os novos substratos apresentaram uma diminuição de 85 % relativamente ao consumo de produtos químicos e de 41 % relativamente ao consumo de gás natural.

Como estratégia da empresa em proteger os produtos obtidos pelo processo de coloração sustentável desenvolvido, a empresa registou uma marca própria – COLORAU. Este projeto inovador foi premiado em 2015 com o prémio INOVATÊXTEL 2015 (“COMPETE 2020,” 2016).

### **2.6.1 Limitações da Biocoloração**

Apesar de apresentar inúmeras vantagens, a biocoloração apresenta algumas desvantagens responsáveis pelo declínio da utilização de corantes naturais face a corantes sintéticos.

Uma das desvantagens é a dificuldade de padronizar o processo de tingimento, uma vez que apresenta dificuldades em reproduzir os mesmos tons, pois estes variam de colheita para colheita, de lugar, espécie e fase de maturação.

Para além disso, para este processo é necessária mão-de-obra qualificada, tornando-se por isso mais dispendioso. Os corantes naturais também apresentam baixo rendimento, sendo por isso necessário mais matéria-prima e mais tempo de tingimento e também requerem a utilização de agentes mordentes de forma a aderirem mais eficazmente ao substrato têxtil, uma vez que estes apresentem pouca durabilidade.

A utilização destes agentes mordentes apresenta uma desvantagem no descarte do efluente líquido, tendo um grande impacto ambiental e, portanto, contrariando o processo como eco sustentável. Vários estudos e pesquisas foram efetuados de modo a utilizar estes corantes sem recurso a estes agentes mordentes, destacando-se a utilização de agentes mordentes de origem vegetal como por exemplo os taninos, ácido cítrico ou a utilização de enzimas oxidoredutases, tornando desta forma o processo mais amigo do ambiente (Akçakoca Kumbasar, 2011).

## **2.7 Corantes**

Os corantes são definidos como substâncias que quando aplicadas num substrato proporcionam cor. Estas substâncias são empregues em diversas áreas como a indústria farmacêutica, alimentar, cosméticos, sendo a mais importante a indústria têxtil.

As principais características desejáveis para um corante são a sua estabilidade quando exposto à luz, distribuição uniforme, alta fixação ao substrato e solidez no processo de lavagem.

Os corantes aderem às superfícies por formação de ligações covalentes ou de complexos com os seus sais ou metais, por adsorção física ou retenção mecânica (Günay, 2013).

### **2.7.1 Corantes sintéticos**

Os corantes sintéticos dividem-se em diversas classes com base no método de fixação às fibras.

- **Corantes reativos**

Estes corantes são os mais utilizados na Europa para fibras celulósicas. São altamente solúveis em água e conduzem à formação de fortes ligações com a fibra apresentando por isso uma elevada solidez da cor. Contêm um grupo eletrofilico (reativo) com capacidade de formar ligações covalentes com os grupos hidroxilo das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxilo e tióis das fibras proteicas e também com grupos amino das poliamidas (Guaratini & Zanoni, 1999) (de Melo e Castro & de Araújo, 1987).

- **Corantes diretos**

São corantes baratos e de fácil aplicação. Caracterizam-se pela sua solubilidade em água capaz de tingir fibras celulósicas. Esta classe é constituída por corantes que possuem mais de um grupo azo (diazó, triazo, entre outros) ou pré-transformados em complexos metálicos.

A principal vantagem destes corantes é o seu elevado grau de exaustão, isto é, no processo de tingimento quase todo o corante é fixado no substrato têxtil (Guaratini & Zanoni, 1999) (de Melo e Castro & de Araújo, 1987).

- **Corantes azóicos**

Estes corantes são sintetizados sobre a fibra por reação de dois elementos: elemento copulador já fixado na fibra e a base diazotável, produzindo o corante insolúvel em água. Estes são utilizados no tingimento de fibras celulósicas, conferindo um elevado grau de fixação e resistência à luz e humidade, mais especificamente nas tonalidades avermelhadas (Guaratini & Zanoni, 1999) (de Melo e Castro & de Araújo, 1987).

- **Corantes ácidos**

Corantes de fácil aplicação e com uma vasta gama de cores. São solúveis em água e são utilizados no tingimento de fibras proteicas (lã, seda) e em fibras de poliamida sintética.

No processo de tingimento, o corante liga-se à fibra através da troca iónica envolvendo o par de eletrões livres dos grupos amino e carboxílico das fibras proteicas, na forma não protonada (Guaratini & Zanoni, 1999) (de Melo e Castro & de Araújo, 1987).

- **Corantes básicos**

Este tipo de corante apresenta uma solubilidade limitada e são utilizados sobretudo em acrílicos devido às interações iónicas fortes. Também podem ser aplicados em lã, seda, algodão e linho (Guaratini & Zanoni, 1999).

- **Corantes de enxofre**

Estes corantes caracterizam-se por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos (-Sn-), altamente insolúveis em água. São principalmente aplicados em fibras celulósicas, que lhes confere cores como preto, verde azeitona, azul marinho e castanho. Apesar de apresentar um bom grau de fixação, a sua utilização não é recomendada por dar origem a resíduos altamente tóxicos (Guaratini & Zanoni, 1999).

- **Corantes dispersivos**

Este grupo de corantes é essencialmente utilizado no tingimento de fibras sintéticas, podendo ser também aplicados em fibras de celulose e hidrofóbicas através de uma suspensão.

No processo de tingimento, este corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa sobre a fibra. Este processo ocorre na presença de agentes dispersantes que estabilizam a suspensão do corante facilitando o contacto entre o corante e a fibra hidrofóbica. (Guaratini & Zanoni, 1999).

- **Corantes de cuba**

Este tipo de corante é principalmente utilizado na coloração do algodão, contudo devido ao seu elevado grau de fixação, também tem sido utilizado noutros materiais. São corantes insolúveis em água por isso durante o tingimento, são reduzidos com hidrossulfito, em meio alcalino, de forma a tornarem-se solúveis.

As principais desvantagens destes corantes são o seu preço bastante elevado e o processo de aplicação é longo para além dos problemas ecológicos provenientes da produção química de hidrossulfito de sódio (Guaratini & Zanoni, 1999) (de Melo e Castro & de Araújo, 1987).

- **Corantes pré-metalizados**

Estes corantes são utilizados no tingimento de fibras proteicas e poliamidas. São exemplo destes corantes complexos estáveis de crómio, cobre, cobalto e níquel.

São caracterizados pela presença de um grupo hidroxilo ou carboxilo na posição orto em relação ao cromóforo azo, o que permite a formação de complexos com íons metálicos.

Tal como os corantes de cuba, apresentam problemas ecológicos devido à elevada concentração de metais nas águas residuais (Guaratini & Zanoni, 1999).

- **Corantes branqueadores**

Estes corantes são utilizados com a finalidade de diminuir a cor das fibras têxteis, principalmente das fibras que possuem na sua constituição matéria orgânica.

Estes apresentam grupos carboxílicos, azometino (-N=CH-) ou etilénicos (-CH=CH-) aliados a sistemas benzénicos e anéis aromáticos que proporcionam reflexão por fluorescência a um comprimento de onda entre 430 nm e 440 nm quando excitados por luz ultravioleta (Guaratini & Zanoni, 1999).

- **Pigmentos**

Os pigmentos são substâncias corantes insolúveis que são depositadas à superfície das fibras e fixas por “colagem”. São aplicados a todos os tipos de fibra e uma vez que não há qualquer afinidade ou ligação direta com a fibra, não são considerados verdadeiros corantes.

A sua aplicação é relativamente restrita sendo mais utilizados na estamperia. A solidez à lavagem pode ser bastante boa, mas o seu ponto fraco é a solidez à fricção (de Melo e Castro & de Araújo, 1987).

### **2.7.2 Corantes naturais**

Os corantes naturais são todos os corantes que provém de fontes naturais como plantas, animais e minerais. Estes corantes são extraídos por processos físico-químicos (dissolução, precipitação) ou bioquímicos (fermentação) e têm de apresentar solubilidade em meio aquoso, onde é mergulhado o substrato.

Os corantes naturais podem ser classificados de diversas formas, tendo em conta parâmetros como a composição química, a cor, a origem, a presença de compostos mordentes e a especificidade do composto mordente (Akçakoca Kumbasar, 2011).

Tal como acontece nos corantes sintéticos, os corantes naturais podem ser classificados com base no método de aplicação em (Mussak & Bechtold, 2009):

- **Corantes mordentes**

Este tipo de corantes requer a utilização de um composto mordente de forma a aumentar a sua afinidade e se fixar no substrato têxtil. Exemplo: Cochonilha, Kermes.

- **Corantes de cuba**

São corantes insolúveis em água sendo por isso necessária a sua conversão à forma solúvel antes da sua aplicação. A cor é produzida na oxidação seguida de tratamento com uma solução de sabão quente. Este tipo de corante normalmente só é aplicado em tecidos celulósicos.

Exemplo: Antraquinonas, Indigóides.

- **Corantes diretos**

Este tipo de corante possui uma elevada afinidade com fibras celulósicas e tingem a partir de um banho de corante com uma elevada temperatura. Exemplo: Turmerico, Casca da romã.

- **Corantes ácidos**

Os corantes são aplicados em meio ácido e as suas moléculas possuem grupos sulfónicos ou carboxílicos capazes de formar uma ligação com os grupos amina da lã e da seda. De forma a intensificar mais a solidez deste tipo de corante, posteriormente é efetuado um tratamento com ácido tânico. Podem ser utilizados para corar tecidos como nylon, lã, seda e acrílicos modificados.

Exemplo: Açafraão.

- **Corantes dispersivos**

Este tipo de corante pode ser aplicado em fibras sintéticas hidrofóbicas, em lã e na seda. Têm como características baixa massa molecular e baixa solubilidade. Exemplo: Henna.

- **Corantes básicos**

Estes corantes formam ligação eletrovalente com o grupo -COOH da lã e da seda e apresentam baixa solidez à exposição da luz. Podem ser aplicados em poliésteres e poliamidas modificadas, papel e poliacrilonitrila. Exemplo: Berberina.

Um outro tipo de classificação é com base na cor do corante (Akçakoca Kumbasar, 2011):

- **Corantes de cor vermelha**

Este tipo de corante pode ser encontrado nas raízes e nas cascas do tronco das plantas.

São estáveis à luz e à lavagem.

- **Corantes de cor amarela**

Esta cor é a mais abundante da natureza sendo uma grande percentagem deste tipo de corantes os flavonoides.

Este tipo de corantes apresenta elevada solidez quando sujeito à lavagem.

- **Corantes de cor azul**

Os corantes de cor azul possuem uma excelente solidez à luz e à lavagem.

- **Corantes de cor preta**

Estes corantes são obtidos a partir de plantas ricas em taninos e é em fibras celulósicas e proteicas que conferem boas propriedades de solidez.

Os corantes naturais também podem ser classificados com base na sua composição química podendo ser (Akçakoca Kumbasar, 2011):

- **Corantes de índigo**

É um dos mais antigos corantes azuis utilizados sendo também responsáveis pela coloração roxa. Exemplo: Índigo, Púrpura de *Tiro*.

- **Corantes de antraquinona**

Estes corantes podem ser de origem vegetal ou mineral e caracterizam-se por apresentarem boa solidez à luz e pela necessidade da utilização de um composto mordente.

Exemplo: Cochonilha.

- **$\alpha$ -Naftoquinona**

Estes corantes são usualmente dispersivos e originam tons de laranja. Exemplo: Henna, obtida a partir de *Lawsonia inermis*.

- **Flavonoides**

Neste grupo encontram-se as flavonas, isoflavonas, chalconas e auronas que produzem a cor amarela. Exemplo: *Reseda luteola*.

- **Diidropiranos**

Os corantes desta classe têm estrutura química semelhante às flavonas e conferem tons escuros na seda, na lã e no algodão.

Exemplo: madeira Sappan

- **Antocianinas**

Um exemplo desta classe de corantes é o carajurin obtida a partir das folhas da *Bignonia chica*, corante direto laranja aplicado principalmente na lã e no algodão.

- **Carotenoides**

O nome da classe é derivado do pigmento cor de laranja encontrado na cenoura e a sua cor deve-se à presença de ligações duplas conjugadas. Exemplo: Açafraão e Urucum.

Outro tipo de classificações é com base na utilização de compostos mordentes:

- **Corantes adjetivos** quando são auxiliados por compostos mordentes.
- **Corantes substantivos** quando não necessitam de um composto mordente.
- **Corantes monogénéticos** quando produzem sempre a mesma cor quando aplicado diferentes compostos mordentes.
- **Corantes poligenéticos** quando apresentam diferentes cores quando aplicado diferentes tipos de compostos mordentes.

## 2.8 Enzimas na indústria têxtil

Cada vez mais na indústria têxtil, as enzimas desempenham um papel importante em diversos processos de pré-tratamento como de acabamento têxtil em meio aquoso.

O principal objetivo da maioria dos tratamentos enzimáticos é a modificação da superfície das fibras para melhorar o toque e a aparência da fibra.

Outro dos objetivos dos tratamentos com enzimas é a remoção de subprodutos indesejáveis, tais como as pectinas e as gorduras, a partir da fibra bruta.

Estes processos oferecem vantagens uma vez que, em relação aos processos convencionais, não requerem a utilização de grandes quantidades de produtos químicos e têm menores gastos energéticos (Cavaco-Paulo & Gübitz, 2003).

As principais enzimas aplicadas neste tipo de indústria são as hidrolases e as oxidorreduções. Dentro das hidrolases inclui-se as celulases, as pectinases, as proteases, onde estudos mostraram a sua capacidade de remoção de escamas nas fibras de lã, resultando numa melhoria do comportamento anti-feltragem e as esterases que mostraram êxito na hidrólise parcial de superfícies de fibras sintéticas, melhorando a sua hidrofobicidade e auxiliando os passos adicionais de acabamento (Araújo, Casal, & Cavaco-Paulo, 2008).

### 2.8.1 Oxidorredutases

As enzimas oxidorredutases têm a capacidade de gerar a polimerização “in situ” de compostos capazes de gerar ou remover cor, originando polímeros coloridos à superfície do substrato, através de substâncias de baixo peso molecular.

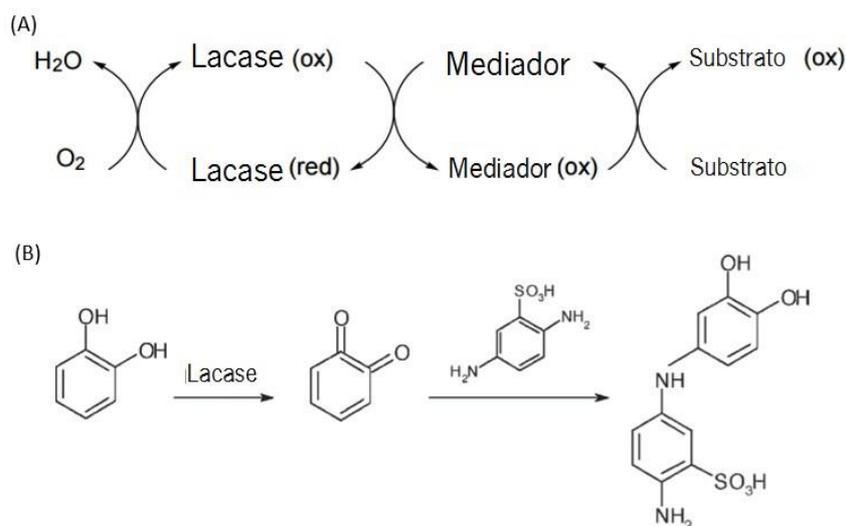
Os compostos oxidados pelas enzimas são pequenos compostos aromáticos incolores como diaminas, aminofenóis e fenóis, descritos como modificadores de corantes. A reação de oxidação-redução de um substrato normalmente envolve a formação de um radical livre (catião), podendo ainda sofrer reações não enzimáticas, resultando em moléculas diméricas, oligoméricas e poliméricas. Para a coloração, pelo menos um dos intermediários na polimerização deve ser orto ou para diamina ou aminofenol. O precursor do corante pode ser usado isolado ou em combinação com um modificador apropriado e este por sua vez, reage com o modificador na presença da enzima, convertendo-o num composto colorido (Tzanov, Silva, Zille, Oliveira, & Cavaco-Paulo, 2003).

- **Lacases**

As lacases são enzimas extracelulares, multicobre polifenol oxidases e encontram-se em plantas, insetos, bactérias, sendo mais predominantes em fungos.

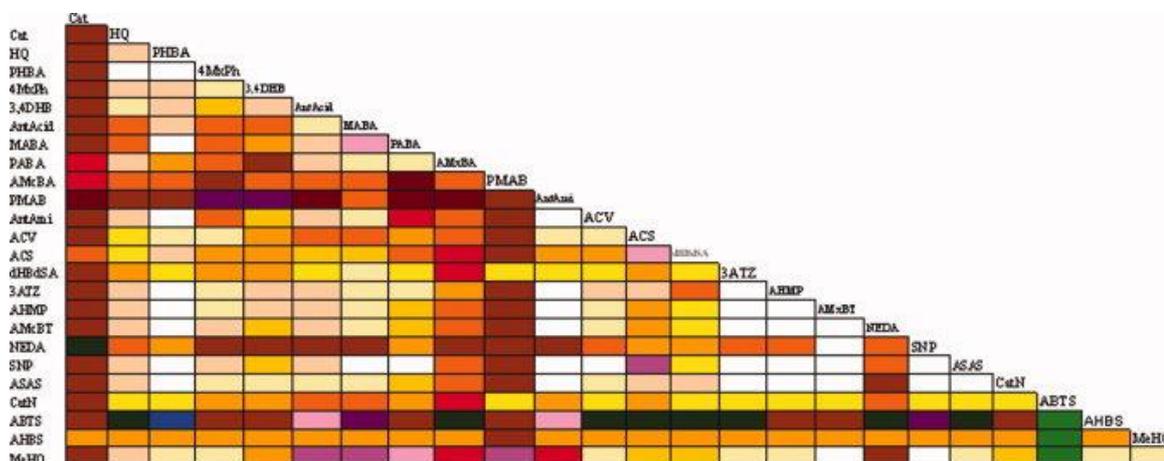
Estas enzimas catalisam a oxidação de substratos de baixo peso molecular, como fenóis e aminas aromáticas e alifáticas, para os seus respetivos radicais utilizando oxigénio molecular formando água ( $O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2 H_2O$ ) (Araújo et al., 2008).

A lacase é utilizada para transformar substratos em produtos intensamente coloridos, com recurso a precursores de corante e alguns desses com boas capacidades de tingimento como mostra a Figura 6.



**Figura 6.** Representação esquemática do ciclo redox da lacase em combinação com um medidor (A). Mecanismo esperado da reação entre o precursor e o modificador do corante (B) (Adaptado de Tzanov et al., 2003 e de Zille, 2005).

Existem bastantes precursores e mediadores que podem ser utilizados juntamente com a enzima para formar compostos coloridos. Na Figura 7 encontram-se alguns exemplos de combinações de precursores para a formação de corantes.



**Figura 7.** Compostos colorados obtidos a partir da combinação de vários precursores e com auxílio de uma lacase (Polak & Jarosz-Wilkolazka, 2012).

Os precursores mais utilizados são: o ácido 2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolina-6-sulfônico) (ABTS), o ácido 2,5diaminobenzenosulfônico (DABS), o hidroxibenzotriazol (HBT), o ácido violúrico (VIO) e o 1-oxi2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO).

O precursor é uma molécula pequena que atua como “transportador de elétrons” uma vez que é oxidado pela enzima gerando um intermediário fortemente oxidante, o co-precursor. Este difunde-se para longe do centro ativo da enzima e por sua vez oxida qualquer substrato, que devido ao seu tamanho não pode entrar diretamente no centro ativo da enzima (Tzanov et al., 2003) (Zille, 2005).

Tzanov e colaboradores (2003) desenvolveram um processo de tingimento assistido por lacase de lã, utilizando baixas temperaturas sem auxiliares de tingimento, o que permitiu a redução do consumo de água e energia e mais recentemente, Kim e colaboradores (2007) descreveram a utilização de flavonóides naturais para tingir algodão por um processo enzimático catalisado por lacases (Tzanov et al., 2003) (Kim et al., 2007).

## 2.9 Cogumelos

Cogumelo é a denominação dada à frutificação de alguns fungos dos filos *Basidiomycota* e *Ascomycota*, pertencentes ao Reino Fungi. De todas as espécies de fungos conhecidas, 12 000 são consideradas cogumelo, sendo que destas pelo menos 2000 são comestíveis.

Os cogumelos podem ser encontrados no comércio na forma *in natura* ou processada (conservas ou desidratados).

O cogumelo mais cultivado no mundo é o *Agaricus bisporus*, seguido do Shiitake (*Lentinula edodes*), *Pleurotus*, *Auricularia auricula* e *Volvariella volvacea* (Sanchez, 2004).

Para além de serem bastante apreciados pelas suas características sensoriais, o cogumelo também é utilizado como fonte medicinal uma vez que na sua composição apresenta compostos biologicamente ativos como polissacarídeos, glicoproteínas e propriedades antioxidantes.

Os cogumelos mais utilizados para fins medicinais são:

***Ganoderma lucidum*** – Os mais de 100 polissacarídeos já isolados a partir desta espécie possuem, na sua maioria, propriedades antimicrobianas e antivirais ativas. Estudos recentes referem ainda que alguns polissacarídeos presentes nestes cogumelos podem ainda ajudar a reduzir os efeitos do envelhecimento, uma vez que reduzem os danos provocados pelos radicais livres.

***Macrolepiota procera*** – possui na sua composição compostos antibióticos que têm demonstrado eficácia contra bactérias patogênicas.

***Pleurotus ostreatus*** – vários estudos demonstram que este possui compostos com propriedades antioxidantes, antivirais e anti tumorais e compostos ativos que atuam como modeladores das funções hepáticas e renais (Ikay Koca et al., 2011) (Cheung, 2003).

O tingimento com cogumelos é uma prática relativamente nova, que ganhou popularidade na década de 1970, graças às experiências e publicações de Miriam C. Rice e Dorothy Beebee.

Sendo um corante de origem natural, os corantes provenientes do cogumelo funcionam melhor com fibras de proteína como lã e seda. As fibras como o algodão e linho exigem tratamentos adicionais de forma a manter a cor sólida.

Das diversas espécies de cogumelos, as seguintes são as que apresentam maior capacidade de coloração.

### ***Hypomyces lactifluorum***

É considerado por muitos um cogumelo gourmet. Este cogumelo é fácil de reconhecer devido à sua forma deformada e por apresentar uma cor forte de vermelho-alaranjado. Quando utilizado num banho de coloração sem mordente a pH neutro, este apresenta um banho de cor laranja, mas quando alcalinizado o banho de coloração, a cor altera-se para um rosa.

### ***Cortinarius smithii***

É um cogumelo fino de cor avermelhada com brânquias vermelho escuro e uma haste amarela. Pode ser encontrado em florestas de pinheiros, principalmente no Outono.

Apesar de pequeno, é bastante procurado devido à sua capacidade de coloração de cores vermelhos (quando utilizado o alúmen como mordente), laranjas (quando baixado o pH) e violetas (quando aumentado o pH).

### ***Pisolithus***

É um dos mais fortes fungos corantes conhecidos e este pode ser encontrado em pinheiros e carvalhos, a massa de pó dos esporos deste cogumelo, pode manchar as mãos, roupa e praticamente qualquer coisa onde toque.

Este fungo dá uma ampla gama de cores desde amarelo escuro ao castanho. A variação de cor do corante é influenciada pela idade do fungo, o pH do banho de corante e a adição de minerais para a água corante.

### ***Omphalotus olivascens***

Este cogumelo cresce em florestas de carvalhos e é cobiçado por tintureiros em todo o mundo. Ele é capaz de produzir um corante violeta escuro sem recorrer a qualquer mordente e cor esverdeada quando colocado num banho rico em ferro (Allen, 2013) (Rice, 1970).

## **2.10 Têxteis funcionais**

Na vida diária das pessoas, o vestuário desempenha um papel importante na proteção do corpo das condicionantes ambientais e cada vez mais começou-se a ter uma maior preocupação também com a saúde da pele. De forma a maximizar a relação entre a saúde e o têxtil, cada vez mais está-se a tornar importante a produção de têxteis e vestuário funcional.

Em comparação com os têxteis comuns, estes podem reagir às condições ambientais ou estímulos externos conferindo benefícios adicionais aos usuários.

Os produtos desenvolvidos e em desenvolvimento apresentam diversas funcionalidades como proteção (UV, antimicrobiana, térmica, ao fogo), conforto térmico, propriedades anti encolhimento, anti nódoas, anti borboto e cosmética (Shi & Xin, 2007).

### **2.10.1 Têxteis cosméticos**

Os têxteis cosméticos como o próprio nome indica, são têxteis que têm na sua composição agentes cosméticos. Estes podem ser divididos em vários grupos dependendo da sua aplicação como

por exemplo hidratantes, anti manchas e anti rugas, aromáticos, emagrecimento, antimicrobiana e antifúngica, antioxidantes, entre outros.

A diferença entre os têxteis cosméticos e os produtos cosméticos reside no comportamento de liberação retardada do agente cosmético. Normalmente, os cremes ou loções cosméticas só têm efeito num determinado intervalo de tempo acabando por perder propriedades, enquanto os têxteis cosméticos podem manter as suas propriedades por um longo período de tempo (Shi & Xin, 2007).

Alguns exemplos deste tipo de têxteis já comercializados são:

- Roupas da marca La Chatte Eco Fun que têm na sua composição nano partículas de Aloé Vera, Jojoba, e vitaminas A, E e F;
- Meias Cocoon Sock que contêm microcápsulas com ingredientes cosméticos que hidratam e amaciam a pele;
- Meias de descanso Revitalizing Panty, da Mindreaders® que contêm microcápsulas com óleos essenciais.

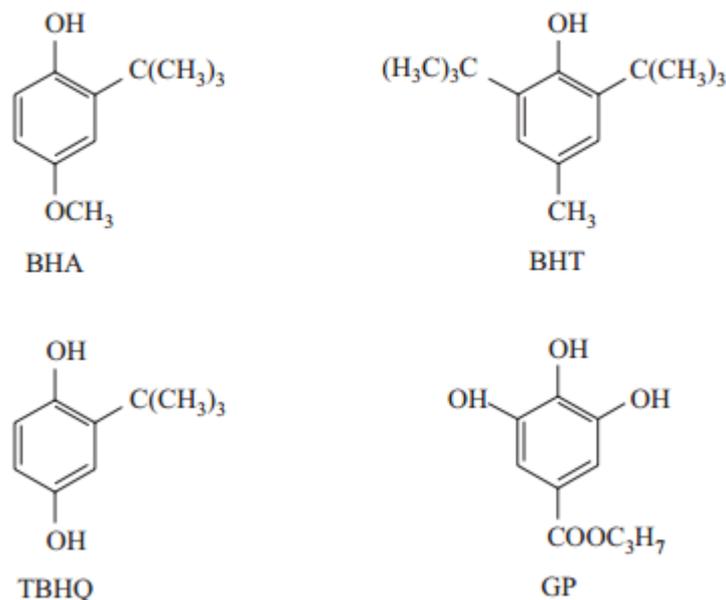
Apesar das vantagens, também podem ser apontadas desvantagens dos têxteis cosméticos, relacionadas principalmente com a fraca absorção por parte da pele e a liberação lenta dos nutrientes presentes no têxtil, o que poderá afetar e limitar a eficácia deste (Nelson, 2002) (Cheng et al., 2008).

## **2.11 Atividade antioxidante**

Os antioxidantes podem ser definidos como substâncias que quando presentes nos alimentos a determinadas concentrações retardam ou inibem a oxidação de substratos oxidáveis, e também desempenham um papel fundamental na defesa do organismo contra os radicais livres e substâncias altamente reativas com o oxigénio.

Os principais antioxidantes presentes nos alimentos são as vitaminas C e E, os carotenoides e os compostos fenólicos, especialmente os flavonoides. Embora os antioxidantes de origem natural sejam à partida mais saudáveis, estes apresentam restrições à sua utilização para além de serem mais caros em relação aos antioxidantes sintéticos. Desta forma, os antioxidantes sintéticos são bastante utilizados principalmente na indústria alimentar, sendo os mais utilizados os BHA, BHT, PG e TBHQ.

Na Figura 8 encontra-se a estrutura química dos antioxidantes sintéticos mais utilizados.



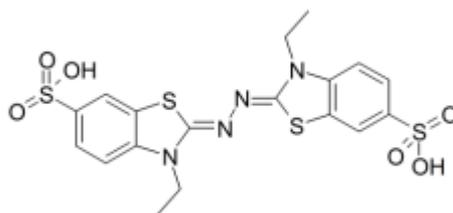
**Figura 8.** Estrutura química dos antioxidantes sintéticos (Adaptado de Wojcik, Burzynska-Pedziwiatr et al., 2010).

As substâncias antioxidantes podem apresentar diferentes propriedades protetoras e agir em diversas etapas do processo oxidativo, funcionando por diferentes mecanismos e são, portanto, classificadas em duas categorias principais: antioxidantes primários e antioxidantes secundários.

Os antioxidantes primários são compostos de ação antioxidante, capazes de inibir ou retardar a oxidação por inativação de radicais livres graças à doação de átomos de hidrogénio ou de eletrões, o que transforma os radicais em substâncias estáveis.

Os antioxidantes secundários podem apresentar uma grande variedade de mecanismos de ação, como por exemplo, a ligação de iões metálicos (alteração de valência), a inativação das espécies reativas de oxigénio, a conversão de hidroperóxidos em espécies não-radicalares ou a absorção de radiação ultravioleta (Cheung, 2003) (Ikay Koca, Ali Keleş & Gençcelep, 2011).

A captação de radicais é o principal mecanismo de ação dos antioxidantes. A utilização de espécies radicalares com máximo de absorção na zona do visível como o ABTS (2,2'-azino-bis-(3-etilbenzotiazolina)-6-sulfónico) (Figura 9) permitem uma avaliação da capacidade antioxidante.



**Figura 9.** Estrutura do ABTS Adaptado de (Zemlji et al., 2014).

O método de ABTS baseia-se na geração de um catião radicalar ( $ABTS^{*+}$ ) através da reação entre o ABTS e o persulfato de potássio originando uma solução azul-esverdeada com capacidade de absorver a 734 nm. A adição de substâncias com poder antioxidante ao  $ABTS^{*+}$  provoca uma alteração estrutural que se traduz na descoloração e perda da capacidade de absorver nesse comprimento de onda (Zemlji et al., 2014).

## 2.12 Técnicas de caracterização

### 2.12.1 Solidez da cor

A avaliação do desempenho de um corante começa no controlo do seu processo de síntese e termina com a organização de testes que indicam o nível de desempenho nos materiais tingidos ao longo da sua utilização. Os materiais têxteis devem possuir uma resistência satisfatória aos tratamentos de limpeza doméstica e uma resistência razoável ao enfraquecimento quando sujeitos à ação da luz solar. Também deverão ser considerados outros fatores, se quisermos que os requisitos do acabamento têxtil e do processo de tingimento sejam atingidos.

A avaliação objetiva dos efeitos obtidos relativamente à luz é efetuada com base na comparação visual da intensidade de qualquer mudança na aparência da amostra através da escala de cinzentos, descrita na norma EN ISO 105-A02 (Ingamells, 1993).

As condições de lavagem doméstica e comercial são descritas em testes de lavagem ISO 6330 que possibilitam simular as condições de lavagem encontradas no uso normal diário. Caso seja possível, devem ser avaliadas utilizando as escalas de cinzentos senão devem ser comparadas com um padrão (Broadbent, 2001).

## 2.12.2 Espectrofotometria de absorção ultravioleta

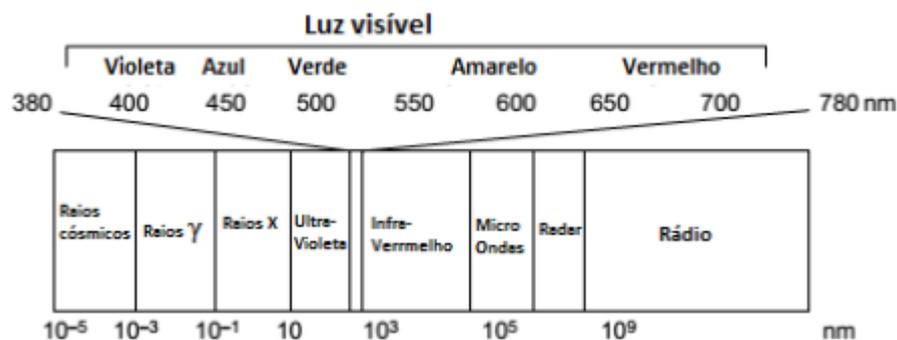
A percepção da cor é uma característica da experiência humana.

Existem três fases principais na percepção da cor:

- A **absorção** de luz colorida que entra no olho pelas células sensíveis na retina, que reveste a parte de trás do globo ocular;
- A **transmissão** dos impulsos nervosos da retina para o cérebro através do nervo ótico;
- A **interpretação** destes sinais quando atingem o córtex visual do cérebro.

A luz é uma forma de energia propagada a alta velocidade na forma de ondas eletromagnéticas. Todos os tipos de radiações eletromagnéticas são caracterizados pelo seu comprimento de onda ( $\lambda$ ) ou através da frequência ( $\nu$ ).

Com base na Figura 10, podemos ver que entre 400 nm e 700 nm, é chamada luz visível (visível ao olho humano) e diferentes cores correspondem a diferentes comprimentos de onda (Ingamells, 1993).



**Figura 10.** Espectro eletromagnético (Adaptado de Ingamells, 1993).

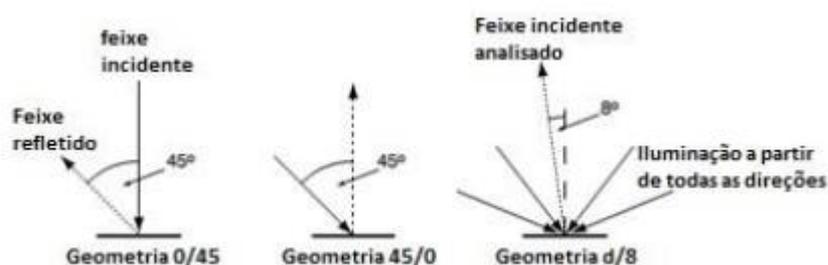
A espectrofotometria fornece uma descrição numérica da reflexão ou transmissão da luz por um objeto. A reflexão ou a transmissão do espectro apresenta a fração de luz incidente que um objeto reflete ou transmite como uma função do comprimento de onda.

Existem diversos tipos de espectrofotômetros, podendo estes ter fontes de luz contínua ou pulsátil, diferentes ângulos para os raios de incidência e de luz refletida detetada, feixes óticos duplos

ou simples, diferentes sistemas para a dispersão da luz nos diferentes comprimentos de onda e diferentes intervalos de comprimento de onda e de medição.

Existem três tipos de geometrias de instrumentos, apresentadas na Figura 11:

- Iluminação da amostra num ângulo de 45° da sua superfície e detecção da luz refletida num ângulo reto (geometria 45/0);
- O inverso deste (geometria 0/45);
- Iluminação difusa da amostra a partir de todas as direções, utilizando uma esfera de integração e a detecção da luz refletida é perpendicular à amostra (geometria d/0, ou mais frequentemente, de d/8 (Broadbent, 2001).



**Figura 11.** Algumas geometrias do espectrofotômetro (Adaptado de Broadbent, 2001).

A espectrofotometria de ultravioleta e visível é a mais importante na caracterização de corantes, tendo papel importante na determinação quantitativa de componentes.

Habitualmente é necessária a calibração com soluções de composições e concentrações conhecidas para que a concentração de uma solução de corante de concentração desconhecida possa ser determinada.

Essa concentração, é depois determinada pela Equação 1, de Beer-Lambert (Xin, 2006). Nesta,  $\varepsilon$  é o coeficiente de absorção molar da espécie em estudo ( $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ );  $c$  é a concentração molar da espécie em solução ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $l$  é a distância percorrida pela radiação através da solução (m).

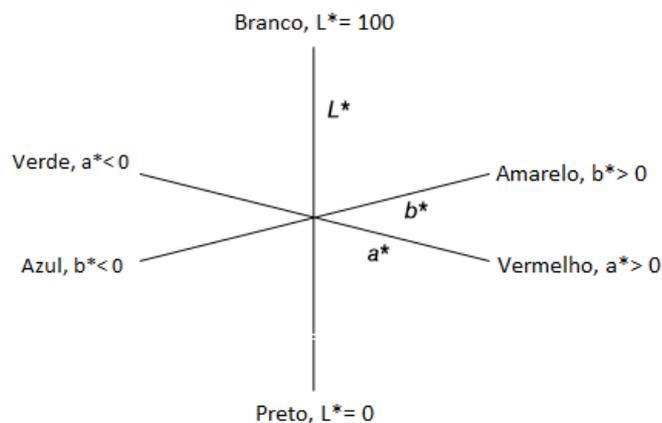
$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad \text{(Equação 1)}$$

### 2.12.3 Colorimetria

O objetivo principal da colorimetria é a descrição numérica de cores por meio de medições físicas.

O princípio do colorímetro é a separação dos componentes RGB (vermelho, verde e azul) da luz. Utiliza filtros que imitam a resposta dos cones do sistema visual humano e produz um resultado numérico num dos modelos de cor CIE. A maioria dos colorímetros permite uma seleção para obtenção dos valores das cores que geralmente é o CIELAB (Broadbent, 2001).

O espaço CIELAB apresenta três eixos como mostra na Figura 12:



**Figura 12.** Representação do espaço de cor CIELAB (Adaptado de Broadbent, 2001).

$L^*$  (**luminosidade**): quando o valor é 0 indica preto perfeito; quando é 100 indica branco perfeito.

$a^*$  (**eixos vermelho-verde**): valores de  $a^*$  positivos caracterizam cores vermelhas; valores negativos de  $a^*$  designam cores verdes.

$b^*$  (**eixos amarelo-azul**): valores positivos de  $b^*$  são para cores amarelas; valores negativos de  $b^*$  assinalam cores azuis.

Associados a esta escala existem os valores de delta ( $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  e  $\Delta b^*$ ) que são calculados para indicar o quanto uma amostra padrão difere de outra em  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  e com estes valores de deltas, também é possível calcular o  $\Delta E^*$  através da Equação 2.

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad \text{(Equação 2)}$$

Este valor indica a diferença da tonalidade de cor (incluído o brilho), o tom e a saturação da amostra e do padrão. Quanto menor o  $\Delta E^*$ , menor a variação de cor entre a amostra exposta à luz ou lavada, ou seja, maior solidez.

Por fim, um último parâmetro importante nesta avaliação é a força colorística ( $K/S$ ) que mede a concentração de corante num substrato têxtil mostrando que uma determinada amostra é mais forte ou mais fraca que um determinado padrão.

Esta é calculada através da lei de Kubelka-Munk (Equação 3).  $R$  é a refletância de uma camada de espessura infinita do material iluminado com luz de um comprimento de onda conhecido;  $K$  é o coeficiente de absorção;  $S$  é o coeficiente de dispersão.

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{(Equação 3)}$$

#### 2.12.4 Corneometria

A corneometria é uma tecnologia não invasiva utilizada para medir a hidratação da camada externa da epiderme (estrato córneo) através dos valores de perda de água transepidérmica (TEWL). Este é um parâmetro indispensável para a avaliação da função de barreira da água da pele e uma medição de base em todos os tipos de aplicações. Assim que a função de barreira da pele é ligeiramente danificada, a perda de água irá aumentar.

A sonda Tewameter® é a sonda mais utilizada para este tipo de medição e esta mede, indiretamente, o gradiente de densidade da evaporação da água a partir da pele por dois pares de sensores de temperatura e humidade relativa no interior do cilindro oco.

Esta medição tem como base a Equação 4 da Lei de Difusão (Fullerton et al., 1996) (Pinnagoda, Tupkek, Agner, & Serup, 1990).

$$\frac{dm}{dt} = -D \cdot A \cdot \frac{dp}{dx} \quad \text{(Equação 4)}$$

Nesta,  $A$  é a superfície ( $m^2$ );  $m$  é a água transportada (g);  $t$  é o tempo (h);  $D$  é a constante de difusão do vapor de água no ar [ $0,0877 \text{ g/m(h(mm Hg))}$ ];  $p$  é a pressão de vapor da atmosfera (mm Hg);  $x$  é a distância entre a superfície da pele e o ponto de medição (m);  $\frac{dm}{dt}$  é o fluxo de difusão e indica a massa que está a ser transportada durante um período de tempo ( $cm^2$ ).

## 2.13 Desenho Experimental (DOE)

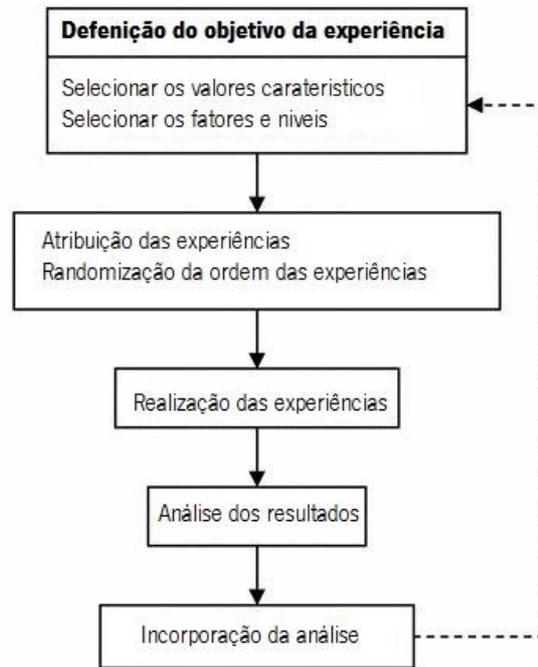
O DOE é uma técnica estatística que permite obter um número ótimo de experiências a serem realizadas, definindo o menor número de combinações. É uma das técnicas descritas nas normas ISO/9000 e TS 16949.

Esta metodologia permite prever o comportamento dos fatores que estão envolvidos na experiência, determinando as opções que mais se adequam. Define a menor amostra, isto é o menor número de combinações dentro de todas as possibilidades que são necessárias executar, bem como quais é que são essas combinações.

O planeamento de experiências é aconselhado a ser utilizado na fase inicial de qualquer processo experimental, de forma a poupar tempo em ensaios desnecessários. Com esta metodologia também é possível otimizar processos de fabrico melhorando significativamente a sua performance.

As várias etapas do DOE encontram-se esquematizadas na Figura 13.

Das várias etapas, o planeamento é a mais importante pois é nesta que se decide quais os objetivos e fatores que vão ser testados, de que forma vão ser analisados, entre outros (Jacquez, 1998) (“Design of Experiments,” 2007).



**Figura 13.** Representação esquemática das etapas do DOE (Adaptado de “Design of Experiments,” 2007).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados todos os extratos, reagentes, equipamentos e procedimentos utilizados na realização deste projeto, desde a preparação das soluções para o processo de coloração até à caracterização das propriedades funcionais.

#### 3.1 Extratos, reagentes solventes e outros materiais

Foram utilizados, alvo de estudo, cogumelos de cinco espécies distintas com potencial corante e/ou antioxidante previamente desidratados:

- ✓ *Pisolithus*;
- ✓ *Pleurotus cornucopiae*;
- ✓ *Pleurotus djamour*;
- ✓ *Agarius bisporus*;
- ✓ *Shiitak (lentinula edodes)*.

Para a realização deste projeto foram utilizados diferentes substratos têxteis utilizados na biocoloração que se encontram listados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Listagem dos substratos têxteis utilizados na realização do projeto

Substrato têxtil	Composição
Algodão (meio-branco)	100 % Co
Lã (meio-branco)	100 % Wo
Lyocell	100 % Ly
Algodão/Lyocell	30 % Algodão, 70 % Lyocell
Felpa	41 % Algodão, 5 % Lã, 9 % Linho
Jersey	64 % Lyocell, 28 % Lã, 8 % Licra

Todos os reagentes e solventes utilizados sem purificação adicional, encontram-se na Tabela 2, bem como os seus respetivos fornecedores.

**Tabela 2.** Listagem dos reagentes e solventes utilizados neste projeto e respectivos fornecedores

<b>Reagente</b>	<b>Fornecedor</b>
Etanol (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH) 99,5 %	Aga
Ácido acético (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ) 99,0 %	Panreac Químico SA
Alúmen	Samex
Quitosano	Primex
Indosol E-50	-
Hidróxido de sódio (NaOH)	VWR
L-Cisteína	Sigma-Aldrich
Ácido 2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolina-6-sulfônico) (ABTS) ≥ 98,0 %	Sigma-Aldrich
Persulfato de potássio (K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	Sigma-Aldrich
Fosfato de potássio hidrogenado (K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> )	Panreac Químico SA
Fosfato de potássio di-hidrofosfato (KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )	Panreac Químico SA
Ácido 2,5-diamino benzeno sulfônico (DABSA) ≥ 97,0%	Sigma-Aldrich
1-hidroxibenzotriazol hidratado (HBT) 98,0 %	Acros Organics
Resorcionol ≥ 99,0 %	Sigma-Aldrich
Lacase Novoprime base 268	Aquitex
Glioxal	Sigma-Aldrich
Mono-cloridrato de L-histidina mono-hidratado (C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ·HCl·H <sub>2</sub> O)	Flucka
Cloreto de sódio (NaCl)	Pareac Quimico SA
Mono-hidrogenofosfato disódico di-hidratado (Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O)	Panreac Quimico SA
Di-hidrogenofosfato de sódio di-hidratado (NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O)	Panreac Quimico SA
Tanaterge 42062	Grupo ADI, Tanatex Chemicals
ECE detergente de referência fosfato (B) sem	SDC Enterprises Limited

branqueador ótico (SDC detergente de referência Tipo 3)	
Detergente de uso doméstico Soflan	-
Diadavin UN	Grupo ADI, Tanatex Chemicals
Sulfato de laurilo e sódio (SLS)	Sigma-Aldrich
Água de companhia	-
Água ultrapura	-
Água destilada	-

## **Instrumentação**

Primeiramente, realizaram-se vários testes preliminares com cogumelos de modo a selecionar os que tinham maior potencial de cor. Para realizar as infusões, foi necessário triturar os cogumelos, uma vez que se encontravam desidratados, e para isso utilizou-se um triturador de referência Selecline MC 343. No caso dos cogumelos que se encontravam frescos, procedeu-se à sua desidratação, utilizando para isso a estufa com a referência 0531E2.

Para pesagem dos materiais utilizou-se uma balança analítica Metter Toledo, modelo XS205 dual Range e para aquecer a água utilizada nas infusões, utilizou-se um jarro elétrico da marca Orima, modelo ORWK 215. Quando necessário aquecer e/ou agitar alguma solução recorreu-se à placa de aquecimento e agitação de referência Scansi – IKA C-MA6 HS7.

Para a funcionalização dos provetes de algodão com quitosano utilizou-se o Foulard Mathis HVF 27291 seguido da Secadeira DHE 5199, da Werner Mathis AG nas instalações do Centro Tecnológico das Industrias Têxtil e do Vestuário de Portugal (CITEVE). No caso do tratamento com plasma, este foi realizado num equipamento da Sigma Technologies Inc.

A funcionalização com cationização, caustificação e alúmen foram feitos num equipamento designado Mathis Labomat BFA CH-8156, da W Mathis AG, no CITEVE e o processo de coloração por esgotamento dos provetes foi também realizado neste mesmo equipamento.

Para a caracterização das propriedades funcionais foram utilizados: o espectrofotómetro de referência UV-Vis lambda 35, da Perkin Elmer precisely para análises espectrofotométricas de absorção

ultravioleta, colorímetro espectrofotômetro SF450-311 (Datacolor International) para análises colorimétricas dos substratos têxteis coloridos antes e após testes de solidez.

Nos testes de solidez à lavagem foi utilizado o detergente Tanaterge 42062 em ciclos de lavagem feitos na Mathis Labomat BFA CH-8156, da W Mathis AG.

Por fim, para os testes de corneometria, os níveis de perda de água transepidermica (TEWL), foram medidos com uma sonda Tewameter TM 300 C e as amostras em teste foram acopladas em câmaras de oclusão de referência Finn Chambers on Scanpor, Extra Large (Smart Practice).

## **3.2 Pré-tratamento: Funcionalização do substrato têxtil**

Os pré-tratamentos foram realizados em malhas de algodão, sendo esta fibra umas das mais importantes na indústria têxtil. O objetivo principal com estes pré-tratamentos foi de melhorar a afinidade do substrato com as soluções de cogumelos, para que aumentasse o esgotamento do banho no processo de coloração.

Previamente foram cortadas amostras de algodão em tamanho A3 (aproximadamente 30,0 cm x 42,0 cm). Os diferentes pré-tratamentos utilizados são explicados do ponto 3.2.1 ao 3.2.5.

### **3.2.1 Alúmen**

O tratamento com alúmen foi realizado por esgotamento na Mathis, representada na Figura 14. Num copo de aço inoxidável, uma solução de alúmen com 10 g/L previamente preparada, foi adicionada ao provete de algodão, a 60 °C por 30 minutos, gradiente térmico de 3,5 °C/min e frequência de agitação a 20/min.



**Figura 14.** Equipamento Mathis Labomat utilizado nos pré-tratamentos e no processo de coloração.

### **3.2.2 Cationização**

O processo de cationização foi realizado por esgotamento na Mathis com uma solução preparada previamente de 3% indosol num volume de 500 mL e de seguida colocada num copo na Mathis juntamente com a malha de algodão. Este processo realizou-se a uma temperatura de 40 °C durante 30 minutos, a 20/min sendo o gradiente de temperatura 1 °C/min.

### **3.2.3 Caustificação**

Uma solução de 50 g/L de hidróxido de sódio, previamente preparada, foi colocada num copo da Mathis juntamente com o provete de algodão, e o processo de esgotamento ocorreu a 80 °C durante 25 minutos a 20/min, com um gradiente de temperatura 3,5 °C/min.

### **3.2.4 Quitosano**

Este pré-tratamento ocorreu por impregnação por foulardagem. Primeiramente foi preparada uma solução de 1 % quitosano (em 2 % ácido acético) num volume de 300 mL. Esta solução foi preparada com adição lenta do quitosano e ácido acético, com auxílio de uma placa de agitação até total dissolução do quitosano na solução.

De seguida, o provete de algodão foi mergulhado nessa solução durante 5 minutos e posteriormente sujeito a foulardagem a uma pressão de 2 bar e a uma velocidade de 2 m/min, no equipamento representado na Figura 15 (A), de modo a facilitar a introdução do quitosano no têxtil.

No final a amostra foi sujeita a uma secagem na secadeira (Figura 15 (B)) durante 3 minutos a 100 °C e a termofixação durante 4 minutos a 140 °C.



**Figura 15.** Representação dos equipamentos utilizados: Foulard Mathis (A) e a Secadeira Werner Mathis AG (B).

### **3.2.5 Plasma químico de oxigénio, azoto e corona.**

O tratamento com plasma foi realizado por descargas de gás reativo nas amostras de forma a melhorar a afinidade do substrato têxtil para o processo de coloração.

Os gases utilizados neste processo foram oxigénio, azoto e corona (ar atmosférico) e como gás de arraste o árgon.

Durante o processo, utilizou-se uma potência igual a 6,5 kW e a velocidade foi de 4,0 m/min.

### 3.3 Processo de coloração

Primeiramente realizaram-se alguns testes preliminares de forma a selecionar quais os cogumelos com melhor potencial para o processo de coloração.

Preparou-se três infusões com 5 g/L de *Pisolithus* onde foi variado o pH adicionando ácido acético 0,1 mol/L e hidróxido de sódio 0,1 mol/L até pH 4 e 10, respetivamente.

Estes testes foram realizados em provetes de 1 g de algodão no banho de coloração utilizando a razão 1:20, num banho termostático a 40 °C durante 2 h e com agitação de 100/min.

Após coloração os substratos foram enxaguados em água corrente e procedeu-se a duas lavagens de processo também num banho termostático a 25 °C durante 10 minutos e 40 °C durante 10 minutos. Estas lavagens acompanham o processo de coloração e têm como finalidade, remover o excesso de corante que não se fixou nas fibras têxteis e que, portanto, se encontrava apenas adsorvido à sua superfície.

Com estes testes preliminares conclui-se, visualmente, que a pH ácido havia uma alteração de cor de tom castanho (cor verificada em pH neutro) para castanho mais amarelado e desta forma fixou-se o pH de 4 a utilizar nos ensaios.

No caso do *Pleurotus djamour* os testes preliminares permitiram concluir que é necessária uma concentração de 200 g/L para obter uma cor bege claro. Dado à elevada concentração necessária, a solução fica saturada, com aspeto viscoso, pelo que é necessário proceder a uma filtração ao contrário do *Pisolithus* que se dissolveu facilmente, não sendo necessário filtrar.

Após este rastreio, foi possível a preparação do processo de coloração para os diferentes substratos têxteis.

Os substratos utilizados no processo de coloração foram o algodão e algodão funcionalizado com diferentes tratamentos, lã, jersey, felpa, Lyocell e Co/Ly.

#### 3.3.1 *Pisolithus* em meio neutro e meio ácido

Para o processo de coloração com *Pisolithus*, foi preparada uma infusão a 5 g/L num volume de 2 L com água a uma temperatura aproximada de 100 °C. Decorridos 10 minutos de contacto e sem necessidade de recorrer a uma filtração, foi posteriormente colocada em copos de aço inoxidável da Mathis juntamente com os substratos têxteis, como mostra a Figura 16 (A).

O processo de esgotamento foi efetuado na Mathis (Figura 16 (B)) com uma razão de banho 1:20 a 40 °C durante 2 horas.



**Figura 16.** Colocação da solução para o processo de esgotamento (A) e equipamento Mathis Labomat (B).

Decorrido o tempo, as amostras foram retiradas e lavadas com água corrente e procedeu-se às lavagens de processo, uma a 30 °C durante 10 minutos e outra a 40 °C durante 10 minutos.

No caso do *Pisolithus* em meio ácido, foi igualmente preparada uma solução a 5 g/L num volume de 2 L e adicionado ácido acético a 0,5 g/L até obter um pH = 4. As restantes etapas de coloração e lavagem decorreram segundo a mesma metodologia descrita acima.

### **3.3.2 *Pleurotus djamour***

Para este caso, foi preparada uma solução de *Pleurotus djamour* a 200 g/L num volume de 200 mL. Uma vez que a solução continha bastante material residual, procedeu-se a uma filtração. O material retido na rede, foi novamente utilizado para preparar uma nova solução de 200 mL, que também seria utilizada no processo de esgotamento, como mostra na Figura 17.

Desta forma, seria possível avaliar a possibilidade de reaproveitamento do resíduo para novas infusões para o processo de coloração.

Neste processo apenas se coloriu o algodão funcionalizado com quitosano, uma vez que em ensaios anteriores, era o substrato têxtil que apresentava uma cor mais notória.



**Figura 17.** Filtração da solução de *Pleurotus djamour* (à esquerda) e material residual retido na rede (à direita).

### 3.3.3 Produção de cor pela redução da lacase

Neste processo foram testadas as espécies *Pleurotus djamour* e *Pleurotus cornucopiae* uma vez que nos testes preliminares se tinham verificado dificuldades na obtenção de cor com estas espécies. Este processo consiste na produção de cor através da aplicação da enzima lacase, de forma a verificar se a lacase tinha poder oxidorredutor para produzir cor através dos grupos de interesse que neste caso seriam os grupos fenólicos. Utilizaram-se como mediadores o ABTS, DABSA e HBT e como fonte fenólica o resorcinol.

Foram então preparadas previamente duas soluções, *Pleurotus djamour* e *Pleurotus cornucopiae*, com uma concentração de 50 g/L.

De seguida foram efetuados três ensaios de controlo constituídos por 15 mL de água ultrapura, 7,5 mL de ácido acético, 7,5 mL do respetivo medidor (ABTS/DABSA/HBT), 1,875 mL de resorcinol e 0,075 g de enzima lacase.

Posteriormente, foram realizados ensaios onde foi substituído o resorcinol, pela amostra de cogumelo preparada, ou seja, colocou-se 7 mL de água ultrapura, 3,5 mL de CH<sub>3</sub>COOH, 3,5 mL de

solução cogumelo (*P. djamour* ou *P. cornucopiae*), 3,5 mL de ABTS/HBT/DABSA e 0,035 g de enzima lacase.

Por último, foram preparados ensaios em que se substituiu o mediador pela solução de cogumelo, sendo que adicionou-se 7 mL de água ultrapura, 3,5 mL de CH<sub>3</sub>COOH, 0,879 mL de resorcinol, 3,5mL de solução cogumelo (*P. djamour* ou *P. cornucopiae*) e 0,035g de enzima lacase.

Após preparação das soluções, foram adicionados provetes de 0,75 g de algodão e colocados no banho termostático a 40 °C durante 2 h.

### **3.4 Teste de solidez da cor**

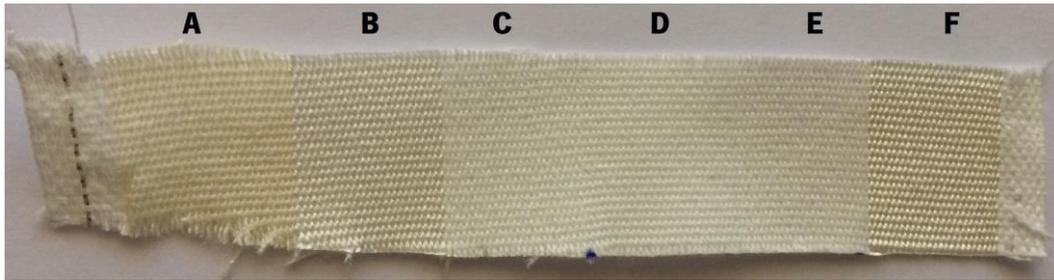
Após o processo de coloração, de forma a avaliar a solidez da cor, os substratos têxteis foram divididos em três partes: uma dessas partes foi sujeita a ciclos de lavagens e a outra exposta à luz solar. A terceira não foi sujeita a qualquer teste para posteriormente servir de controlo e ser termo de comparação e avaliação.

#### **3.4.1 Solidez à lavagem**

Para o estudo da solidez à lavagem, as amostras foram colocadas em copos da Mathis com 1 g/L de detergente Tanaterge 42062, previamente preparado. Este detergente foi selecionado após um teste prévio entre vários detergentes (Diadavin UN, Soflan, ECE detergente padrão) onde mostrou que era o detergente menos agressivo para a amostra. Este detergente tem como características o facto de ser aniónico, universal e baixa formação de espuma.

Este processo foi realizado no equipamento Mathis a 40 °C durante 45 minutos, a 20/min e com um gradiente de 2,5 °C/min.

Em cada copo, foi também colocada 1 tira de material multifibroso (Figura 18) de forma a observar, em caso de haver perda de cor na lavagem, para qual substrato têxtil a cor tem mais afinidade.



**Figura 18.** Tira de material multifibroso composto por Lã (A), Acrilica(B), Poliéster (C), Poliamida (D), Algodão (E) e Acetato (F).

No final as amostras foram lavadas com água corrente e secas no equipamento de secagem a 100 °C durante 6 minutos. Este procedimento representa um ciclo de lavagem, sendo que foram efetuados no total 5 ciclos de lavagem.

### **3.4.2 Solidez à exposição solar**

No estudo da solidez à exposição solar, as amostras foram expostas a luz solar, pelo período de 48 h.

## **3.5 Metodologia de avaliação da cor: Espectrofotometria UV-Vis e Colorimetria**

De forma a ter um maior rigor na avaliação dos substratos têxteis após o processo de coloração, efetuou-se a avaliação das propriedades funcionais do que diz respeito à cor.

Para esta avaliação utilizou-se duas metodologias: espectrofotometria de absorção ultravioleta-visível e colorimetria.

Na espectrofotometria de absorção ultravioleta-visível, o objetivo principal era avaliar a quantidade de corante que se conseguiu fixar nos diferentes substratos têxteis. Assim, da solução-mãe foi retirada uma amostra da solução ( $V \approx 6$  mL) e efetuou-se da mesma forma após processo de coloração e após as respetivas lavagens de processo.

As amostras foram todas lidas no espectrofotómetro UV-Vis num intervalo de comprimento de onda entre 200 nm e 800 nm.

A segunda técnica utilizada foi o espectrofotômetro (colorímetro) que permitiu uma melhor comparação entre amostras-controlo, após exposição solar e após ciclos de lavagem com detergente.

Os substratos têxteis são colocados no local de medição e efetuadas 3 medições em locais distintos da mesma amostra, como mostra na Figura 19.



**Figura 19.** Representação de uma medição no Colorímetro.

No final das medições, são retirados os valores de luminosidade ( $L^*$ ), coordenadas de cor  $a^*$  e  $b^*$  e percentagem de refletância ( $\%R$ ) com o qual foi possível calcular a força colorística ( $K/S$ ).

### **3.6 Metodologia de avaliação da atividade antioxidante**

Após todo o processo de coloração e avaliação, também foi avaliada a percentagem de atividade antioxidante presente nos diferentes substratos têxteis.

Para tal, o método de (Zemlji et al., 2014) foi adaptado de forma a ser possível a avaliação da atividade antioxidante utilizando o método ABTS.

A validação do método foi realizada utilizando a cisteína como composto antioxidante padrão. O procedimento encontra-se no Anexo 3.

### 3.6.1 Preparação da solução de ABTS

Este método consiste na análise espectrofotométrica da atividade oxidante do radical catiónico (ABTS<sup>•+</sup>). Para tal foi preparada uma solução aquosa 7 mol/L de ABTS em 2,45 mol/L de persulfato de potássio e armazenada no escuro à temperatura ambiente durante 16 horas.

Antes da utilização da solução de ABTS<sup>•+</sup>, esta foi diluída com tampão fosfato (0,1 mol/L e pH = 7,4), de forma a atingir uma absorvância próxima de 0,700, a 734 nm.

Após a diluição, foram adicionados 3 mL da solução de ABTS<sup>•+</sup> a 30 mg de têxtil funcional e após 30 minutos de contacto, mediu-se a absorvância a 734 nm.

### 3.6.2 Testes com suor

#### 3.6.2.1 Preparação da solução de suor ácido

Para preparar esta solução adicionou-se 0,5 g de mono-cloridrato de L-histidina mono-hidratado com 5 g de cloreto de sódio e 2,5 g di-hidrogenofosfato de sódio di-hidratado. De forma a perfazer um volume total de 1 L, foi adicionada H<sub>2</sub>O de grau 3 com pH = 5,5.

Esta solução apresentava um pH = 5,5.

#### 3.6.2.2 Preparação da solução de suor alcalino

Para preparar esta solução adicionou-se 0,5 g de mono-cloridrato de L-histidina mono-hidratado com 5 g de cloreto de sódio e 2,2 g mono-hidrogenofosfato de sódio di-hidratado. De forma a perfazer um volume total de 1 L, foi adicionado H<sub>2</sub>O de grau 3 com pH = 5,5.

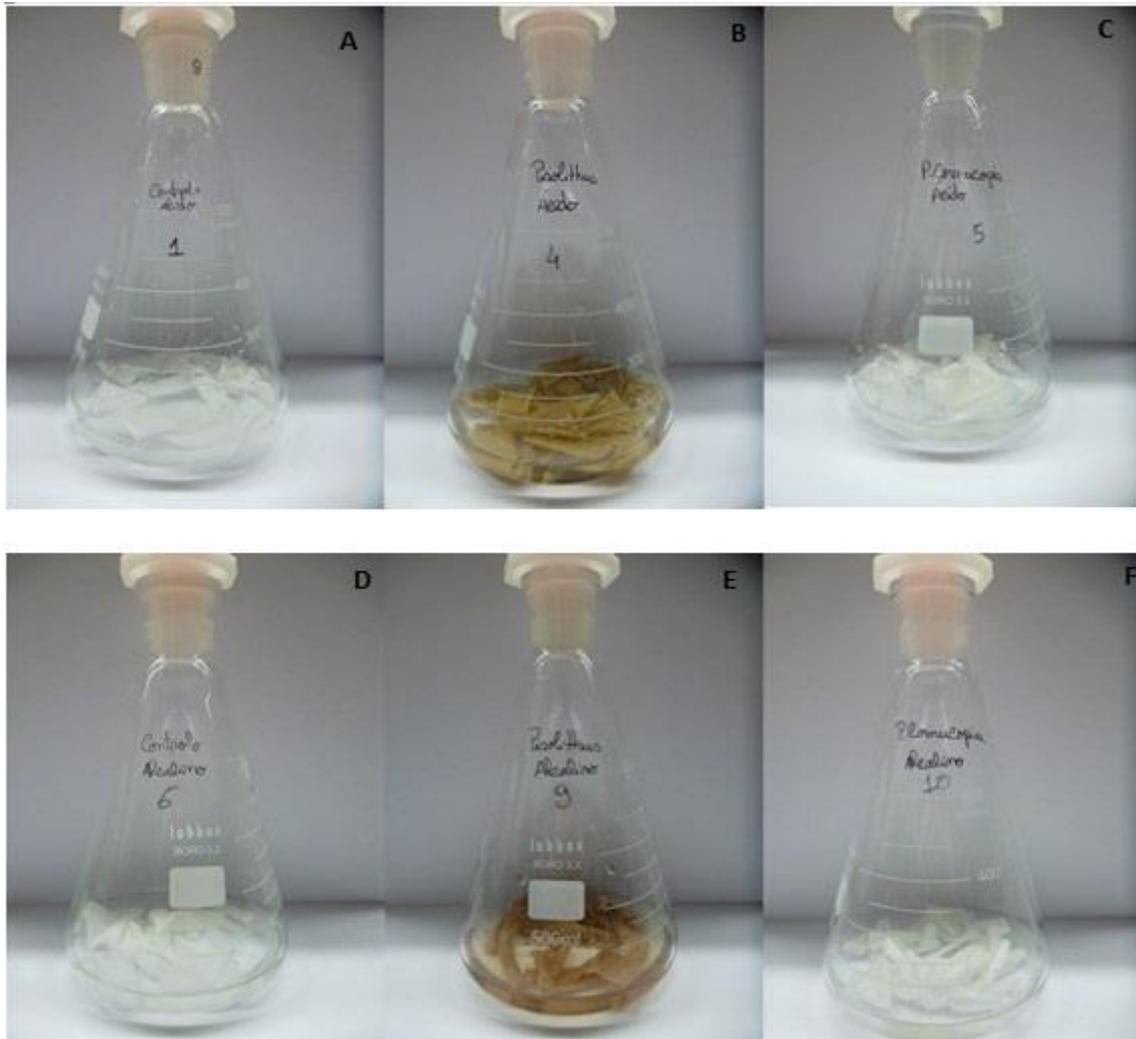
Esta solução apresentava um pH = 8.

### 3.6.3 Preparação das amostras para avaliação da atividade antioxidante

Em balões de erlenmeyer foram adicionados em três deles 20 mL da solução de suor ácido e outros três a solução de suor alcalino. De seguida foram colocadas amostras de algodão, algodão funcionalizado com *Pisolithus* e algodão funcionalizado com *Pleurotus cornucopiae* como mostra a Figura 20.

Foram retiradas amostras de tecido ao longo do tempo, nomeadamente após 20 h e após 7 dias de contacto e posteriormente cortados em amostras de 30 mg.

A estas amostras foram adicionados 3 mL de ABTS<sup>•+</sup> e aguardados 30 minutos antes de se proceder à leitura a 734 nm UV-Vis.



**Figura 20.** Teste em suor ácido com Algodão (A), *Pisolithus* (B) e *Pleurotus cornucopiae* (C) e Teste em suor alcalino de Algodão (D), *Pisolithus* (E) e *Pleurotus cornucopiae* (F).

### **3.7 Avaliação do potencial irritante através dos níveis de perda de água transepidérmica (TEWL) antes e após o contacto com o provete**

De forma a avaliar o potencial irritante cutâneo através dos níveis de perda de água transepidérmica (TEWL) antes e após contacto com o provete funcionalizado, realizou-se um teste corneométrico, teste este que seguiu o procedimento interno “Avaliação do potencial irritante cutâneo”

adaptado de acordo com procedimentos recolhidos da literatura (Fullerton et al., 1996) (Pinnagoda et al., 1990) (Tupker et al., 1997).

Os testes de corneometria consistem na avaliação do potencial irritante através da perda dos níveis de água transepidermica (TEWL) antes e após contato com o provete em estudo ( $\text{g h}^{-1} \text{m}^{-2}$ ). Para esta avaliação foi utilizada a sonda Tewameter® TM 300 CK eletronic.

Previamente e seguindo a metodologia explicada no ponto 3.3.1, procedeu-se ao esgotamento em malha de algodão com *Pisolithus* e com *Pleurotos cornucopiae*. Também foi preparada uma solução de SLS com 100 g/L que seria o agente irritante e, portanto, o controlo positivo.

Após esgotamento, os provetes funcionalizados assim como provetes de algodão, foram cortados em forma circular com diâmetro aproximado de 2 cm.

Para a realização deste ensaio foram necessários 6 voluntários tendo sido selecionados considerando 4 critérios de inclusão e 2 de exclusão:

- ✓ Bom estado geral de saúde;
- ✓ Idade superior a 18 anos;
- ✓ Ausência de dermatoses reconhecidas ou visíveis;
- ✓ Ausências de história clínica de irritação ou reação alérgica cutânea;
- ✓ Gravidez;
- ✓ Aleitamento.

Aos voluntários, foi-lhes ainda pedido a não colocação de qualquer produto no braço nas 12 h antecedentes à análise.

Procedeu-se então à marcação de quatro (2+2) locais de teste na zona interior do antebraço de cada voluntário e de seguida medidos os valores basais de perda de água transepidermica (TEWL) de cada, como mostra a Figura 21.

Os ensaios foram realizados em condições ambientais tão estáveis e controladas quanto possível,  $T = (20 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$  e  $\%H = (65 \pm 4) \%$ .

Posteriormente, as amostras foram acondicionadas em câmaras de oclusão com adesivo Finn Chambers® on Scanpor®, Extra Large em ambiente estável e controlado e colocadas nos voluntários de forma aleatória. Como controlo positivo, foi utilizado o sulfato de laurilo e sódio (SLS) conhecido pelo seu potencial irritante.



**Figura 21.** Exemplo da medição dos valores basais com a sonda *Sonda Tewameter® TM 300 C*.

Após colocação das câmaras, estabeleceu-se o tempo de contacto com a pele de 4 h.

Decorrido este tempo, as câmaras de oclusão foram retiradas e após 2 h da remoção, foram medidos os valores de perda de água transepidérmica nos locais de teste de cada voluntário. Esta medição é efetuada após 2 h de para permitir a estabilização dos valores.

Recolhidos os valores, foram calculadas as variações médias da diferença entre valores finais e valores basais para cada parâmetro, bem como a sua significância estatística.

### **3.8 Design of Experiments - DOE**

Como última etapa experimental e com base nos resultados obtidos anteriormente, recorreu-se à utilização do software Design-Expert®, de forma a otimizar o processo de funcionalização têxtil.

Desta forma, foram escolhidos 2 fatores, ou seja  $2^2 = 4$  ensaios e ainda 3 pontos centrais.

Os parâmetros a variar foram tempo (entre 1 h e 3 h) e concentração (de 1 g/L a 5 g/L). Também foi indicado como respostas do processo a força colorística ( $K/S$  em %) e a atividade antioxidante (%).

Introduzidos os parâmetros, o software devolveu uma tabela com os ensaios e a ordem pelos quais deviam ser realizados como mostra na Figura 22.

Os ensaios foram então realizados na Mathis Labomat em provetes de algodão com massa de 2 g, tendo em conta os parâmetros obtidos. Posteriormente foi feita a avaliação no colorímetro e avaliada a atividade antioxidante.

The screenshot shows the Design-Expert 7.1.5 interface. The main window displays a design table with the following data:

Select	Std	Run	Factor 1 A: Concentração g/L	Factor 2 B: Tempo h	Response 1 K/S	Response 2 Atividade antioxi
3		1	1.00	3.00		
	5	2	3.00	2.00		
	4	3	5.00	3.00		
	6	4	3.00	2.00		
	1	5	1.00	1.00		
	7	6	3.00	2.00		
	2	7	5.00	1.00		

**Figura 22.** Ensaios a realizar segundo software DOE mediante parâmetros estabelecidos.

Após a avaliação, foram introduzidas as respostas no software indicando quais os parâmetros que se pretendia maximizar e quais o que se pretendia minimizar. Para este processo pretendia-se minimizar a concentração e maximizar  $K/S$  e a atividade antioxidante.

Após a introdução dos valores obtidos de  $K/S$  e atividade antioxidante, o software processou essa informação e devolveu um último ensaio a realizar, o ensaio de confirmação.

Desse ensaio de confirmação surgiu ainda as respostas de  $K/S$  e atividade antioxidante dentro do intervalo indicado como mostra a Figura 23.

The screenshot shows the Design-Expert 7.1.5 interface displaying a confirmation test table. The table is organized as follows:

Solutions		1	2	3	4			
Factor	Name	Level	Low Level	High Level	Std. Dev.	Coding		
A	Concentração	1.75	1.00	5.00	0.000	Actual		
B	Tempo	3.00	1.00	3.00	0.000	Actual		
Response	Prediction	SE Mean	95% CI low	95% CI high	SE Pred	95% PI low	95% PI high	
K/S	47.8125	1.73	42.31	53.32	3.44	36.66	58.76	
Atividade antioxi	60.6261	5.30	43.95	77.71	9.25	31.40	90.25	

**Figura 23.** Ensaio de confirmação a realizar segundo software DOE e mediante parâmetros estabelecidos.

O ensaio de confirmação foi então realizado pelo método de esgotamento tendo em conta os parâmetros e posteriormente avaliada a força colorística e atividade antioxidante.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

### 4.1 Caracterização dos têxteis funcionais

De forma a caracterizar os têxteis funcionais foi necessário proceder à avaliação das duas propriedades principais: cor e atividade antioxidante.

Em primeiro lugar, a eficácia do processo de biocoloração foi avaliada por espectrofotometria UV-Vis em que se pretendia aferir a quantidade de corante natural absorvido pelos diferentes substratos têxteis, através do cálculo de diferença de absorvância do banho funcional, antes e após o processo de biocoloração. Com a informação obtida por esta metodologia, conseguiu-se, na maioria dos casos estudados, perceber em que medida ocorreu esgotamento do corante natural nas fibras têxteis.

De forma a validar o processo de biocoloração com cogumelos enquanto fontes corantes, as amostras têxteis coloridas foram todas avaliadas por colorimetria, tendo em conta os parâmetros de cor mais relevantes como  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $L^*$  e % mínima de refletância, útil para o cálculo posterior de força colorística. Esta técnica de caracterização foi implementada após biocoloração, após exposição à luz solar e após lavagem com detergente Tanaterge 42062, para assim ser possível monitorizar a solidez da cor quando os substratos têxteis são sujeitos a condicionantes externas.

A avaliação da atividade antioxidante foi realizada segundo a metodologia de ABTS descrita previamente no capítulo 3. Em primeiro lugar realizou-se um *screening* dos cogumelos com maior potencial antioxidante de forma a serem posteriormente incorporados em matrizes têxteis. As amostras têxteis foram avaliadas após funcionalização por esgotamento e após exposição à luz solar e à lavagem, de forma a validar a boa solidez da propriedade funcional após as amostras serem submetidas a duas das condicionantes mais relevantes para este tipo de aplicações.

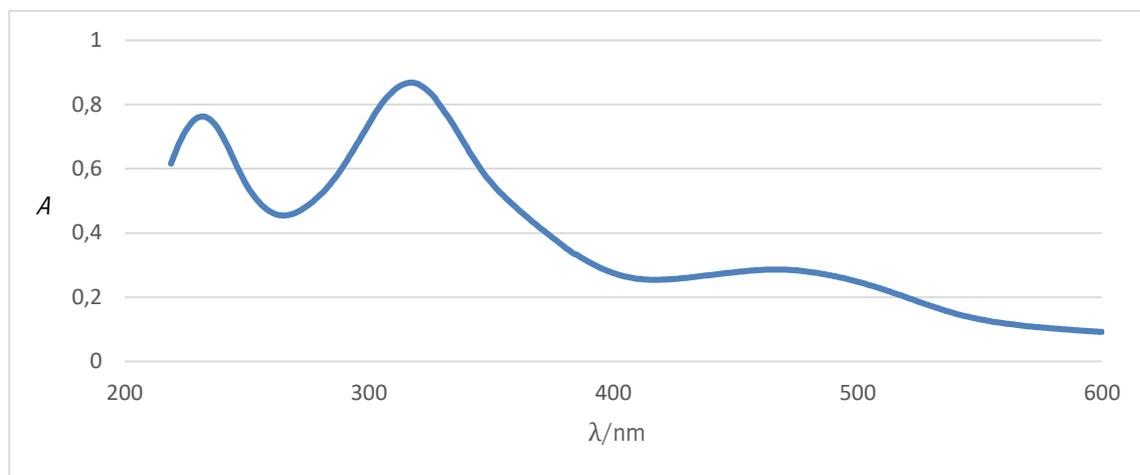
Posteriormente foi ainda realizada uma avaliação da capacidade de permeação da propriedade antioxidante em suor ácido e alcalino, de forma a simular o comportamento à superfície da pele.

Importa realçar a falta de bibliografia nesta área da biocoloração o que impossibilita na maioria dos casos estabelecer uma comparação com dados da literatura.

#### 4.1.1 Avaliação da eficácia do processo de biocoloração através da espectrofotometria UV-Vis

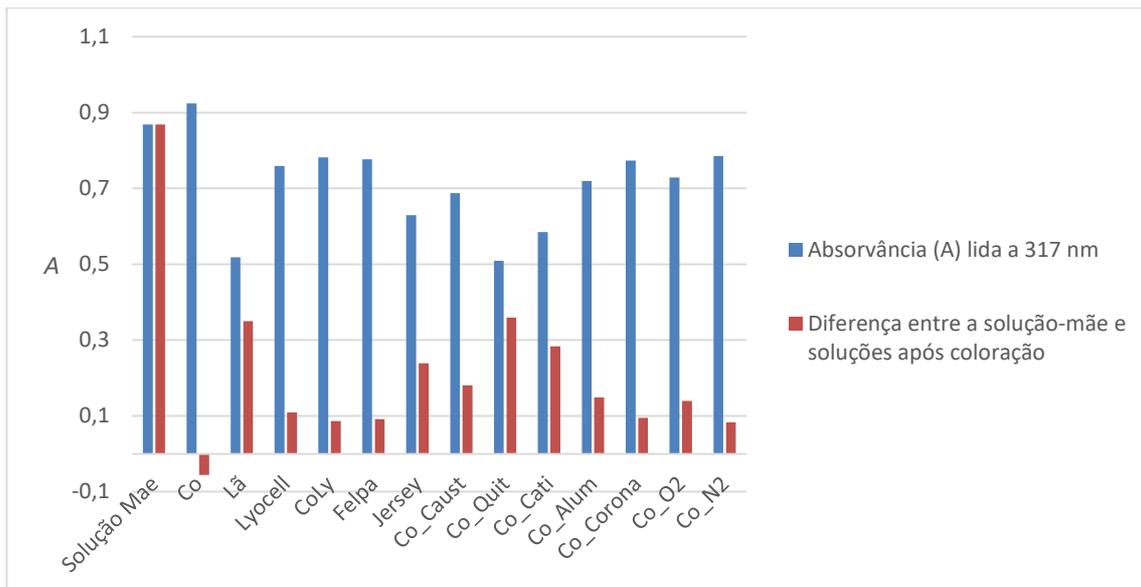
##### ***Pisolithus* em meio neutro**

Na Figura 24 está representado, a título de exemplo, o espectro UV-Vis da solução-Mãe de *Pisolithus*, em meio neutro, utilizada para colorir os diferentes substratos. Todas as soluções preparadas foram monitorizadas por espectrofotometria UV-Vis antes e após biocoloração/funcionalização, de forma a ser possível observar, sempre que possível, uma diminuição de absorvância respeitante à coloração das malhas têxteis (Anexo 1).



**Figura 24.** Espectro UV-Vis da solução de *Pisolithus* em meio neutro, absorvância ( $A$ ) vs comprimento de onda ( $\lambda$ ), utilizada no processo de coloração.

Com base na Figura 24, é possível constatar que esta solução tem um máximo de absorvância a um comprimento de onda de 317 nm, ou seja encontra-se na zona do ultravioleta. Fixando este comprimento de onda, verificou-se o valor da absorvância nos gráficos após coloração dos vários substratos têxteis e desta forma foi calculada a diferença de absorvâncias antes e após coloração. Os valores de absorvância a um comprimento de onda de 317 nm são apresentados na Figura 25.



**Figura 25.** Absorvâncias,  $A$ , da solução de *Pisolithus* meio neutro, medida a 317 nm, antes e após coloração com os diferentes substratos têxteis.

Observando os valores podemos afirmar que o processo de coloração foi mais eficaz no algodão funcionalizado com quitosano seguido da amostra de lã, contrariamente ao funcionalizado  $N_2$ , sendo este o pior resultado.

No caso do algodão, verificou-se que após coloração, a solução é mais escura que a solução-mãe, obtendo-se um valor negativo. Este valor poderia indicar, que o substrato esgotou pouco a solução corada, sendo o processo de coloração inexistente. No entanto, visualmente, apresenta uma cor uniforme e sólida, como mostra a Figura 26.

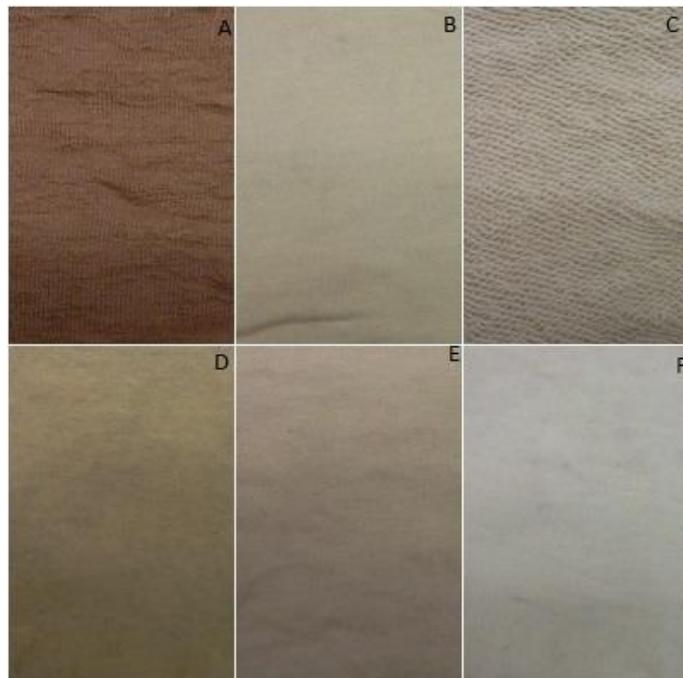


**Figura 26.** Substrato de algodão colorido com *Pisolithus* em meio neutro.

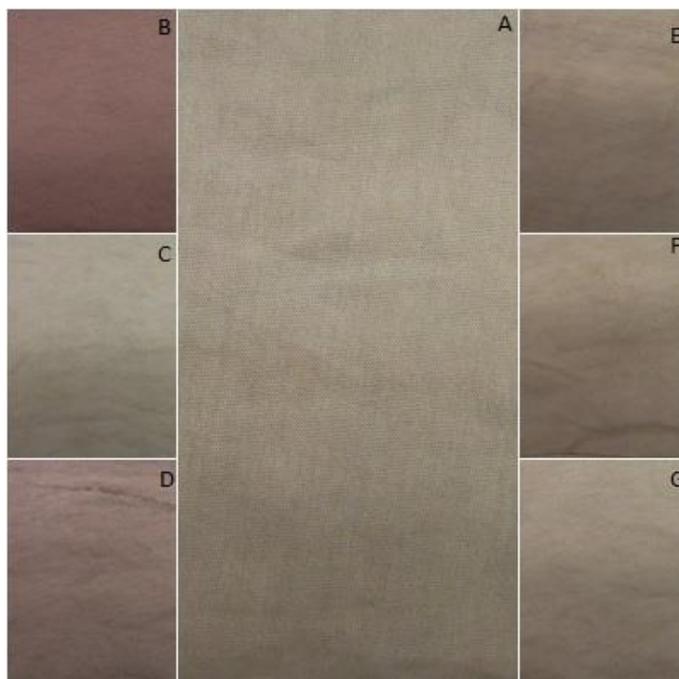
Assim, este valor pode dever-se ao fato do método de extração de cor através de infusão ser simples e relativamente rápido e quando sujeito às condições do processo de coloração (2 horas a 40 °C), estas favorecerem ainda mais a extração de cor comparativamente à extração inicial. A ser assim, quando calculada a diferença, o valor dessa diferença é negativo.

Com estes resultados, reforça-se que os tratamentos de modificação de superfície realizados em algodão favorecem, a biocoloração, sendo que o tratamento com plasma apresentar o resultado mais insatisfatório em relação ao esgotamento do banho de coloração.

De uma forma geral, o processo de esgotamento foi eficaz uma vez que, observando a olho nu, os provetes apresentam cor em tons de castanho como mostram as Figura 27 e Figura 28.

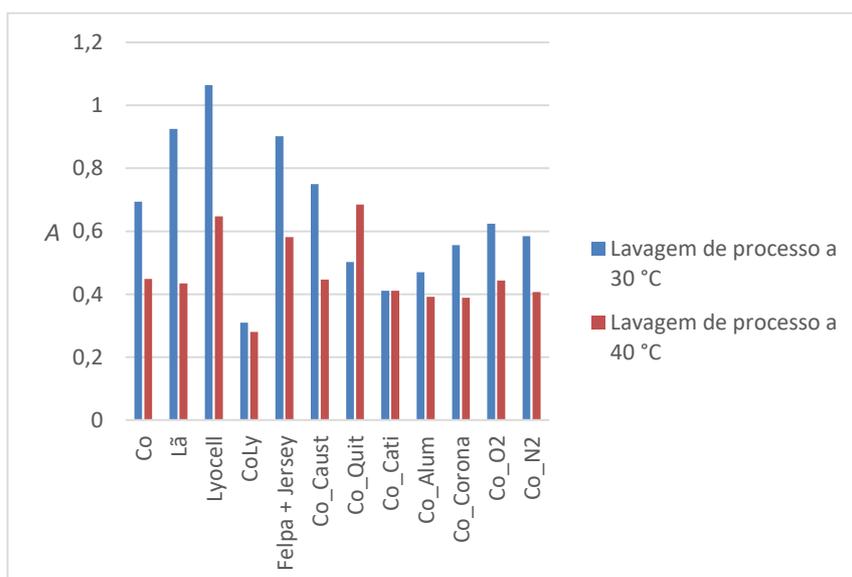


**Figura 27.** Imagens das cores obtidas após coloração com *Pisolithus* em meio neutro na lã (A), lyocell (B), felpa (C), jersey (D), alúmen (E) e Co/Ly (F).



**Figura 28.** Imagens das cores obtidas após coloração com *Pisolithus* em meio neutro no algodão (A), cationização (B), caustificação (C), quitosano (D), N<sub>2</sub> (E), O<sub>2</sub> (F) e Corona (G).

Posteriormente ao processo de coloração, foram efetuadas duas lavagens de processo a 30 °C e a 40 °C. Também para ambos os casos, se analisou os valores de absorvância ao comprimento de onda 317 nm, de forma a avaliar qual o substrato têxtil que apresentaria maior perda de cor, dados estes apresentados na Figura 29.



**Figura 29.** Absorvâncias, *A*, da solução de *Pisolithus* meio neutro, medida a 317 nm, após lavagens.

Como é possível observar, em todos os substratos houve perda de cor sendo que o lyocell é quem apresenta uma maior perda, o que nos permite concluir que este é o substrato têxtil mais fraco em termos de afinidade em coloração com extratos naturais.

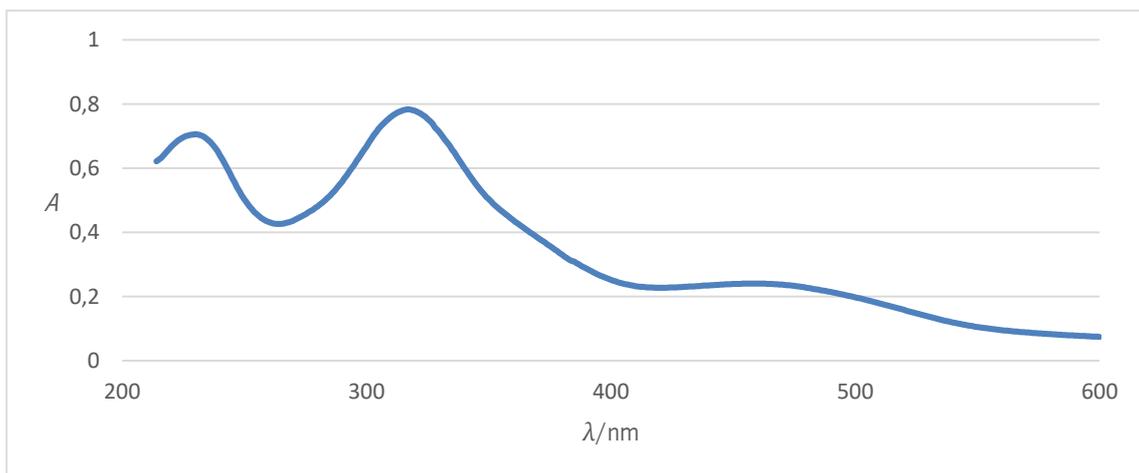
Contrariamente, o Co/Ly apresenta os melhores resultados em ambas as lavagens, apresentando uma baixa perda de cor para o banho. No entanto, não é possível afirmar que apresenta uma boa afinidade em coloração uma vez que, verificamos que não houve um significativo esgotamento do banho de coloração (Figura 25).

Uma vez que a cor não aderiu eficazmente à malha, nas lavagens de processo não apresentariam uma perda de cor significativa.

Globalmente, o esgotamento foi eficaz verificando-se a olho nu pela solidez das cores nos substratos têxteis.

### ***Pisolithus* em meio ácido**

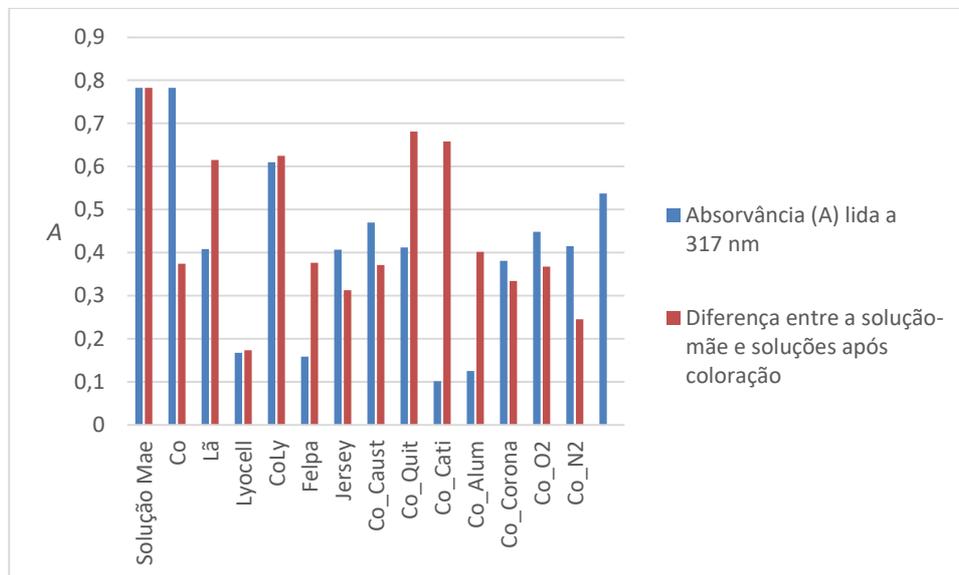
Na Figura 30 está representada o espectro UV-Vis da solução-mãe de *Pisolithus* em meio ácido utilizada no processo de coloração nos diferentes substratos têxteis. A mesma metodologia foi utilizada para avaliar a alteração da absorvância após o processo de coloração de cada um dos substratos,



**Figura 30.** Espectro UV-Vis da solução de *Pisolithus* em meio ácido, absorvância ( $A$ ) vs comprimento de onda ( $\lambda$ ), utilizada no processo de coloração.

Com base na Figura 30, é possível constatar que esta solução atinge um máximo de absorvância aos 317 nm (zona ultravioleta) tal como em meio neutro. Fixando este comprimento de

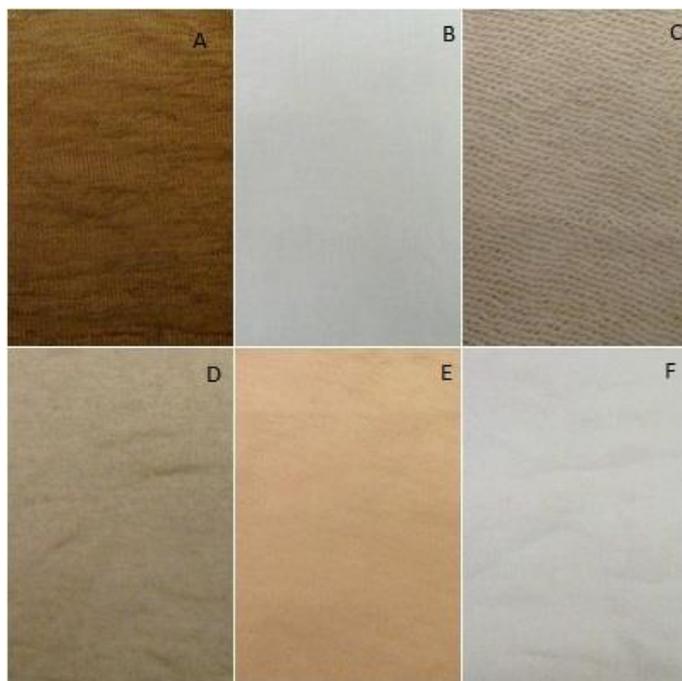
onda, verificou-se o valor da absorvância após coloração dos substratos e desta forma foi calculada a diferença de absorvâncias antes e após coloração. Os valores de absorvância são apresentados na Figura 31.



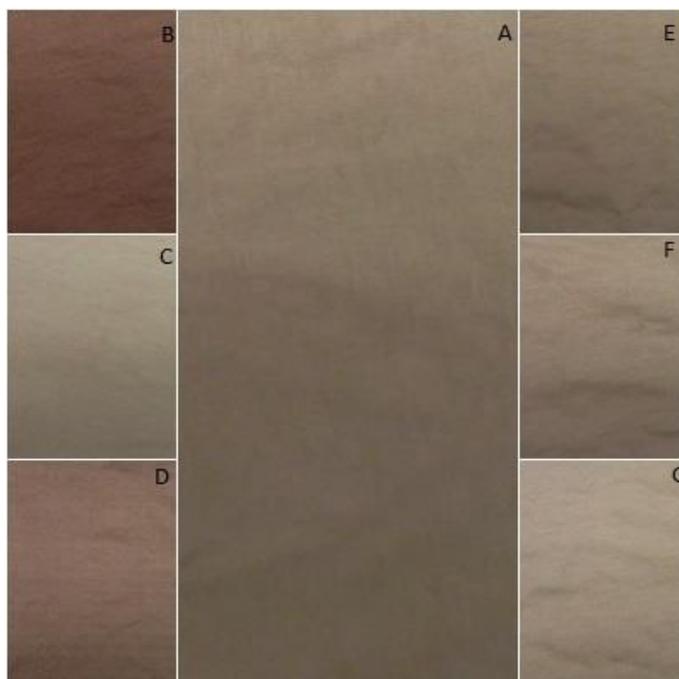
**Figura 31.** Absorvâncias,  $A$ , da solução de *Pisolithus* meio ácido, medida a 317 nm, antes e após coloração com os diferentes substratos têxteis.

Também para esta situação, podemos afirmar que o processo de coloração foi mais eficaz no algodão funcionalizado com quitosano e cationização. Para este processo o Co/LY e o algodão funcionalizado com  $N_2$  foram os substratos que apresentaram resultados mais insatisfatórios, não sendo eficazes no processo de coloração, apesar de terem disponível corante no banho de coloração.

Também para esta situação, de uma forma geral, o processo de esgotamento foi eficaz uma vez que observando a olho nu, os provetes apresentam cor em tons de castanho, como mostram as Figura 32 e Figura 33.

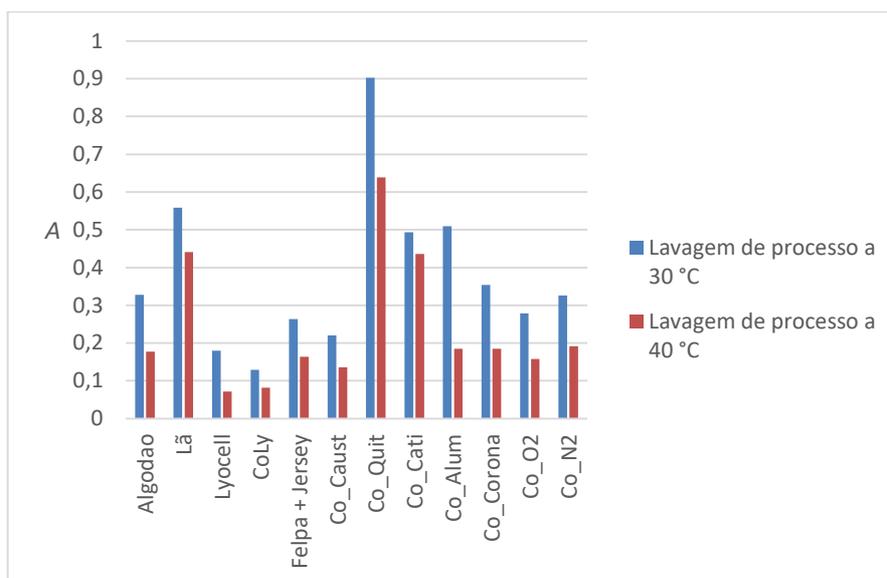


**Figura 32.** Imagens das cores obtidas após coloração com *Pisolithus* em meio ácido na lã (A), lyocell (B), felpa (C), jersey (D), alumínio (E) e Co /Ly (F).



**Figura 33.** Imagens das cores obtidas após coloração com *Pisolithus* em meio ácido no algodão (A), cationização (B), caustificação (C), quitosano (D), N<sub>2</sub> (E), O<sub>2</sub> (F) e corona (G).

Posteriormente ao processo de coloração por esgotamento, foram efetuadas lavagens de processo e avaliadas as absorvâncias como é apresentado na Figura 34.



**Figura 34.** Absorvâncias,  $A$ , da solução de *Pisolithus* meio ácido, medida a 317 nm, após lavagens.

Comparativamente aos resultados obtidos por espectrofotometria em meio neutro, é possível observar que em todos os substratos houve perda de cor. Neste caso, o algodão funcionalizado com quitosano é o substrato que apresenta maior perda de cor em ambas as lavagens de processo, apesar de este ter apresentado um dos melhores resultados em termos de intensidade de cor na amostra têxtil e de ter esgotado melhor o banho de coloração.

Esta perda pode dever-se ao fato de parte do corante obtido apenas se encontrar hidrolisado ou adsorvido à superfície sendo posteriormente removido nas lavagens após processo de coloração.

Em relação ao melhor resultado, este é apresentado pelo Co/Ly, uma vez que não perdeu tanta cor nas lavagens de processo, situação equiparável ao resultado em meio neutro. Mais uma vez é possível afirmar que este substrato apresenta o pior desempenho em termos de solidez à lavagem, e tal se deve ao corante ficar apenas adsorvido à superfície têxtil e que não é estabelecida uma ligação forte, covalente, com as fibras.

Globalmente, o esgotamento foi eficaz verificando-se a olho nu pela solidez das cores nos substratos têxteis.

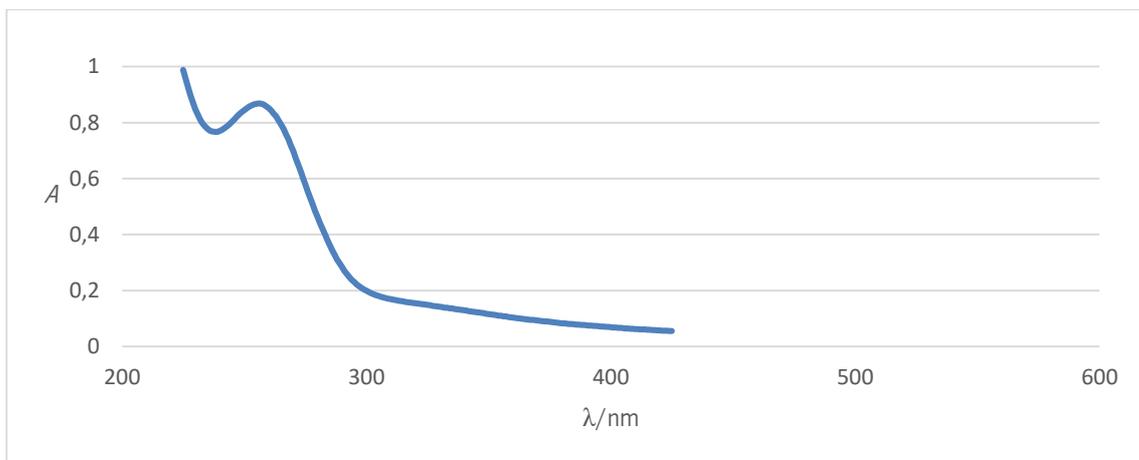
### ***Pleurotus djamour***

Após uma análise dos resultados obtidos com *Pisolithus*, e dado que a quantidade disponível de *P. djamour* era reduzida, decidiu-se que este processo de coloração apenas seria realizado no

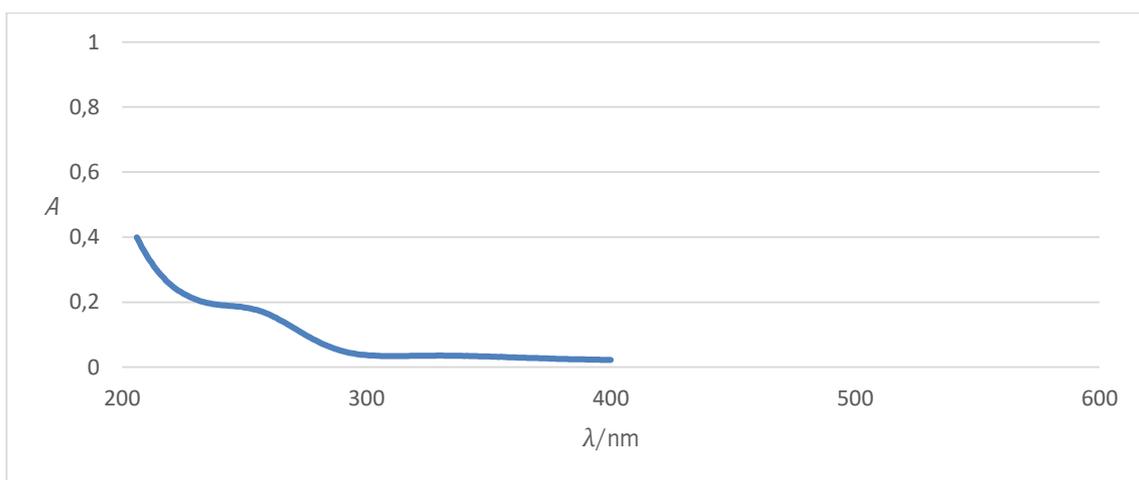
melhor resultado obtido no estudo do *Pisolithus*, que se revelou ser o algodão funcionalizado com quitosano.

Uma vez que após filtração da infusão ficava uma quantidade significativa de resíduo, procedeu-se a um reaproveitamento desse resíduo, fazendo uma nova infusão utilizada posteriormente também para colorir.

Na Figura 35 e Figura 36 encontram-se representados os espectros UV-Vis das soluções mãe para ambos os casos em estudo.

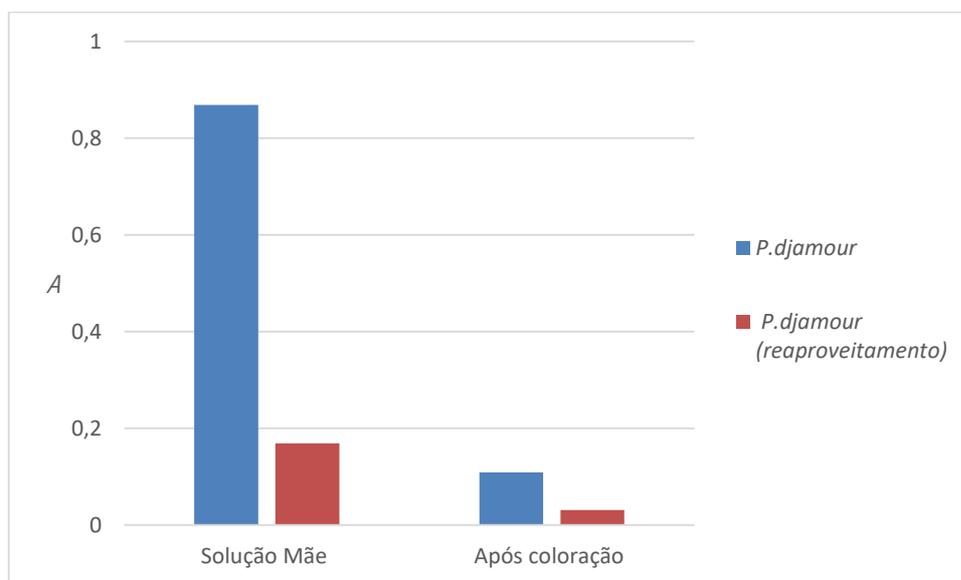


**Figura 35.** Espectro UV-Vis da solução de *P. djamour*, absorvância ( $A$ ) vs comprimento de onda ( $\lambda$ ), utilizada no processo de coloração.



**Figura 36.** Espectro UV-Vis da solução de *P. djamour* reaproveitada, absorvância ( $A$ ) vs comprimento de onda ( $\lambda$ ), utilizada no processo de coloração.

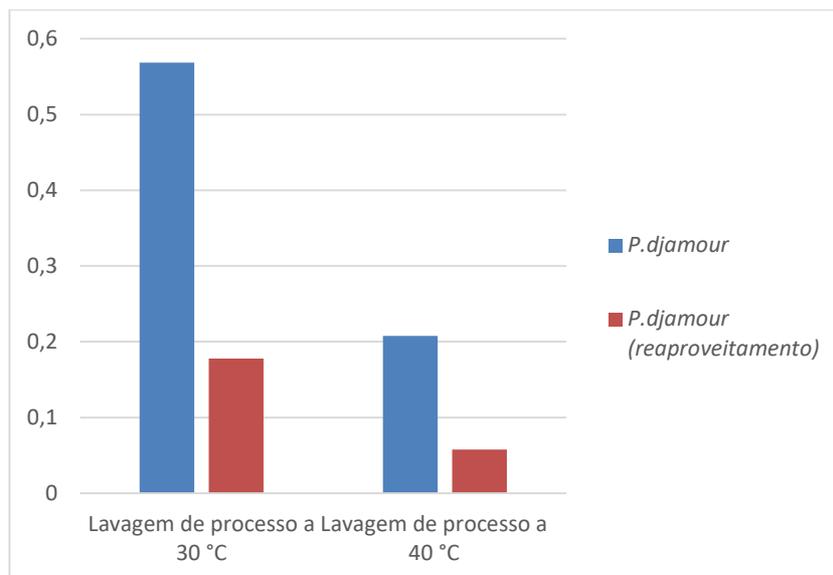
Com base nas figuras, ambas as soluções atingem um máximo de absorvância aos 256 nm, ou seja, encontra-se na zona do ultravioleta. Novamente, fixando este comprimento de onda, verificou-se o valor da absorvância nos gráficos após coloração e calculou-se a diferença de absorvância após esgotamento, como mostra na Figura 37.



**Figura 37.** Absorvâncias,  $A$ , das soluções de *P. djamour*, medidas a 256 nm, antes e após coloração em algodão quitonizado.

Como se pode avaliar pelos resultados da Figura 37, este extrato não é eficaz no processo de coloração uma vez que em relação ao gráfico nota-se que houve diferenças notórias da absorvância máxima da solução antes e após coloração.

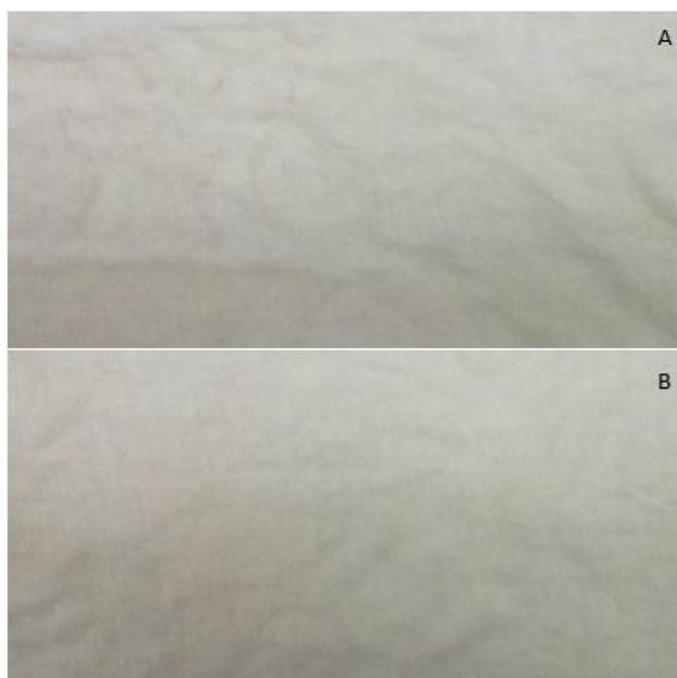
Em relação às lavagens de processo, como é possível de observar pelos valores obtidos na Figura 38, a perda de cor para o banho é maior na lavagem a 30 °C do que na de 40 °C, sendo a perda maior no caso da infusão simples do que no caso em que há reaproveitamento.



**Figura 38.** Absorvâncias,  $A$ , das soluções de *P. djamour*, medidas a 256 nm, após lavagens.

Tal pode dever-se ao fato que no caso onde foi efetuado o reaproveitamento, os valores de absorvância já são bastantes baixos e por essa razão, não apresentar uma grande perda na lavagem.

Contrariamente ao *Pisolithus*, para o caso do *P. djamour*, este não apresenta uma boa afinidade no processo de biocoloração (como mostra a Figura 39), apesar de apresentar uma cor de solução inicial bastante perceptível em tom de rosa.



**Figura 39.** Imagens das cores obtidas após coloração com *P. djamour* infusão simples (A) e após reaproveitamento (B).

De uma forma geral, em todos casos testados, o esgotamento foi eficaz resultando em substratos com cores solidas. Esta avaliação fornece a ideia da eficiência do esgotamento embora na medida em que de um modo geral existe corante em excesso no banho de coloração e raros são os casos em que se consegue esgotar totalmente o corante, sendo as diferenças por vezes mínimas, mas significantes na cor dos substratos têxteis. Apesar de ser possível observar a olho nu a eficácia do processo de biocoloração, é necessário avaliar os parâmetros colorimétricos, e desta forma confirmar essa mesma eficácia.

#### 4.1.2 Parâmetro colorimétricos

A avaliação das propriedades colorística de todos os substratos têxteis, baseou-se no modelo de cor CIELAB. Nesta etapa, foi ainda avaliada a solidez da cor à luz e à lavagem com o detergente Tanaterge 42062.

Os principais parâmetros de cor analisados foram:  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $L^*$  e de seguida foram determinados parâmetros como força colorística ( $K/S$ ) e o valor total da variação de cor ( $\Delta E^*$ ). Este valor indica a diferença da tonalidade de cor (incluído o brilho), o tom e a saturação da amostra e do padrão. Quanto menor o  $\Delta E^*$ , menor a variação de cor entre a amostra exposta à luz ou lavada, ou seja, maior solidez.

No Anexo 2 encontra-se um exemplo do cálculo destas variáveis.

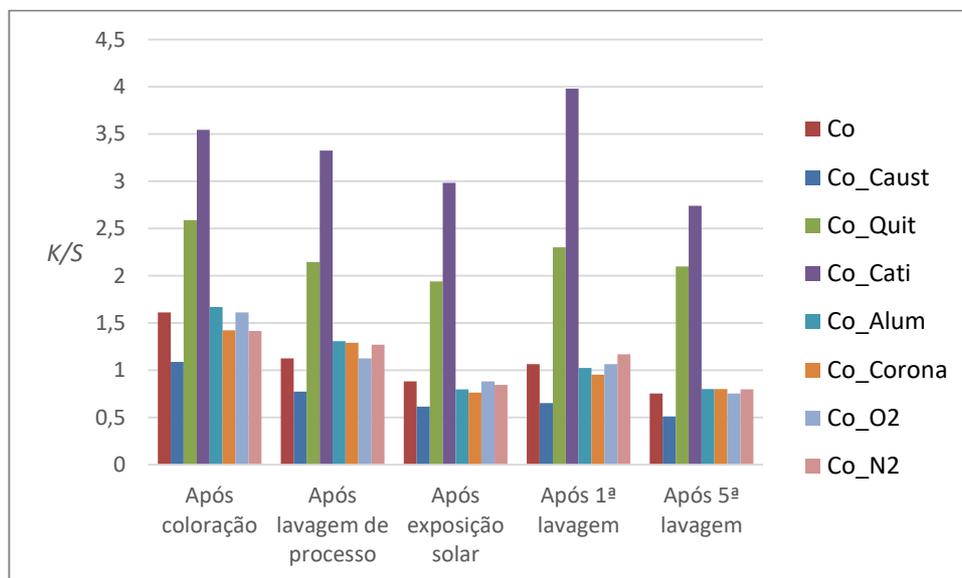
Na Figura 40, a título de exemplo, é possível observar a diferença de cor entre o provete de lã após coloração, após exposição à luz e após 5 ciclos de lavagem com detergente.



**Figura 40.** Substrato de lã colorido com *Pisolithus* em meio ácido após coloração, após exposição à luz e após 5 ciclos de lavagem.

### ***Pisolithus* em meio neutro**

Nas Figura 41 e Figura 42 são apresentados os resultados do  $K/S$  para cada substrato têxtil nas diferentes etapas a que estes foram sujeitos.



**Figura 41.** Força colorística,  $K/S$ , de substratos de algodão com e sem pré-tratamentos com *Pisolithus* em meio neutro.

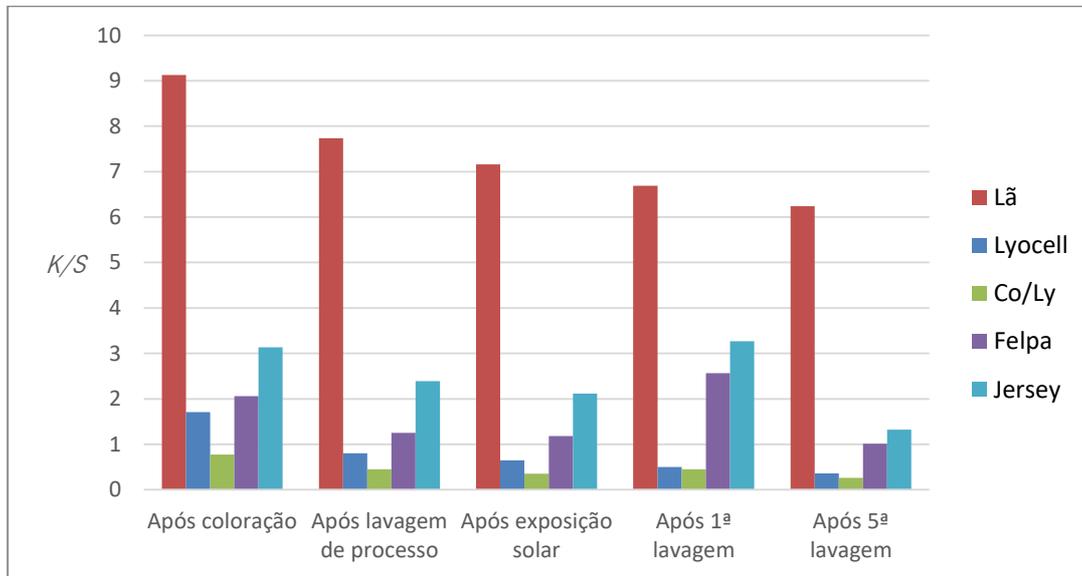
Pela análise da Figura 41 pode-se confirmar que a amostra que obteve melhor resultado foi o algodão cationizado, apresentando os valores mais elevados de  $K/S$ . Este substrato apresenta uma maior solidez à lavagem do que quando exposto à luz, sendo os valores de  $\Delta E^*$  2,72 e 3,63, respectivamente.

Como é possível observar, este substrato apresenta um  $K/S$  maior após 1ª lavagem do que após coloração. Isto deve-se ao fato de logo após esta lavagem, os substratos têxteis foram colocados na secadeira de forma a ser possível rapidamente fazer a avaliação no colorímetro e, portanto, proceder às restantes lavagens. O que poderá ter acontecido é que este substrato não secou o suficiente e, portanto, quando avaliado no colorímetro aparentava ter uma cor mais escura. Este aumento de força colorística pode ser justificado quantitativamente pelos valores de  $L^*$ , sendo de 47,3 para o algodão cationizado após processo de coloração e de 51,42 após 1ª lavagem.

O pior resultado foi apresentado pelo algodão funcionalizado com caustificação, apresentando não só baixo valor de  $K/S$  como também valores de  $\Delta E^*$  8,21 e 4,57, para solidez à luz e à lavagem,

respetivamente. Apesar desta diminuição, este substrato a olho nu, apresenta uma cor sólida, embora menos brilhante.

Comparativamente com os substratos representados na Figura 42 é possível afirmar que a lã é o substrato que apresenta valores de  $K/S$  mais elevados.



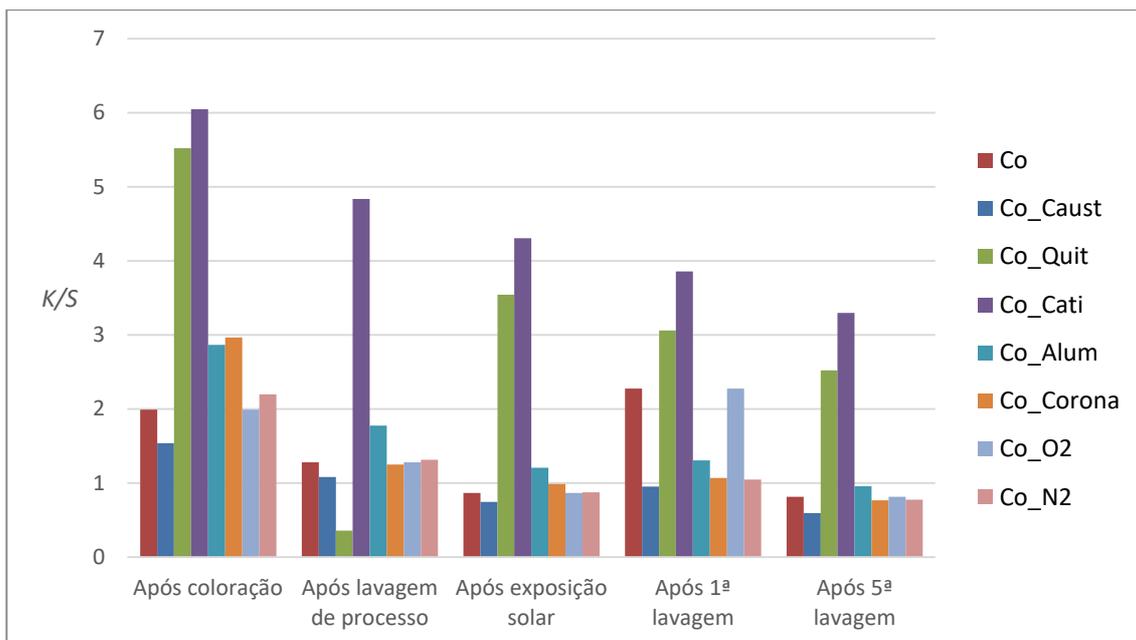
**Figura 42.** Força colorística,  $K/S$ , de diferentes substratos têxteis coloridos com *Pisolithus* em meio neutro.

Este resultado era o esperado uma vez que a lã é uma fibra natural de origem animal com elevada afinidade no processo de coloração com extratos naturais. Este substrato não só apresenta o melhor resultado de  $K/S$  como também valores de valores de  $\Delta E^*$  de 4,35 e 5,63 para solidez à luz e à lavagem, respetivamente.

Por sua vez, o lyocell e a mistura Co/Ly foram as amostras que apresentaram piores resultados de força colorística e também de  $\Delta E^*$  sendo de 17,07 e 11,97 para solidez à luz, e 8,25 e 5,63 par as lavagens, respetivamente.

### ***Pisolithus* em meio ácido**

Nas Figura 43 e Figura 44 são apresentados os resultados do  $K/S$  para cada substrato têxtil utilizado e nas diferentes etapas a que estes foram sujeitos.



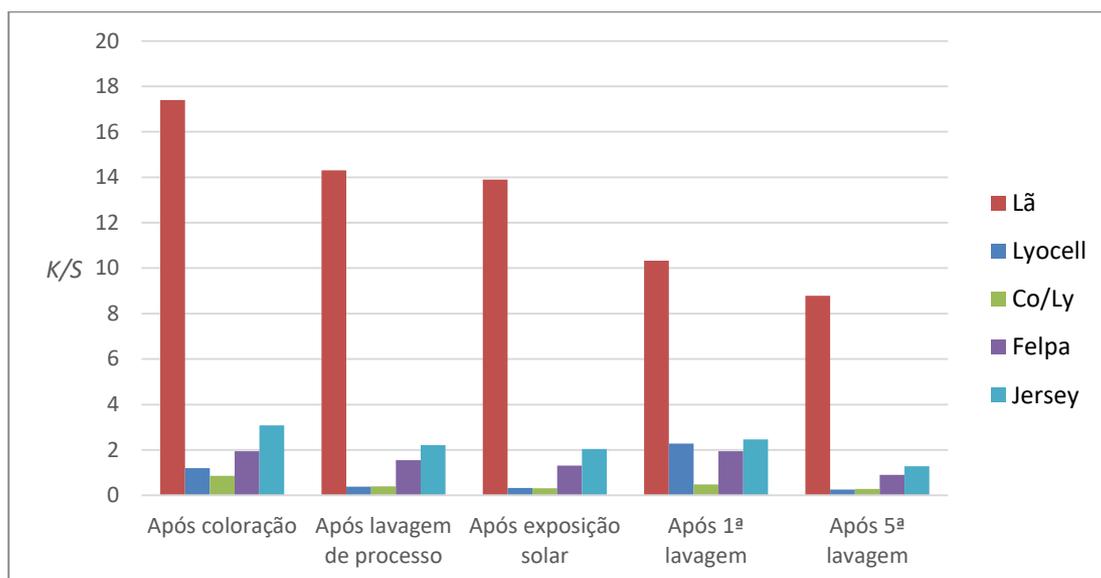
**Figura 43.** Força colorística,  $K/S$ , de substratos de algodão com e sem pré-tratamentos com *Pisolithus* em meio ácido.

À semelhança dos resultados obtidos em meio neutro, a amostra que obteve melhor resultado foi o algodão cationizado, apresentando os valores mais elevados de  $K/S$ . Este substrato apresenta ainda valores francamente satisfatórios de solidez à lavagem e luz, sobretudo no primeiro caso, sendo os valores de  $\Delta E^*$  5,60 e 8,66, respetivamente.

O pior resultado foi apresentado pelo algodão caustificado, apresentando não só baixo valor de  $K/S$  como também valores de  $\Delta E^*$  9,40 e 6,69, para solidez à luz e à lavagem, respetivamente, no entanto a olho nu, a cor do substrato permanece viva.

Tal como observado nos substratos coloridos com *Pisolithus* em meio neutro, o algodão e o algodão tratado com  $O_2$  apresentam um  $K/S$  maior após 1ª lavagem do que após coloração. Estas situações podem tratar-se de substratos que secaram o suficiente antes de serem avaliados no colorímetro e, portanto, aparentavam ter uma cor mais escura. Este aumento de força colorística pode ser justificado quantitativamente pelos valores de  $L^*$ , sendo de 63,34 para o algodão após processo de coloração e de 65,75 após 1ª lavagem e para o algodão tratado  $O_2$  64,07 após coloração e 70,72 após 1ª lavagem.

Comparativamente com os substratos representados na Figura 44 é possível afirmar que a lã diz respeito ao substrato que obteve melhores valores de  $K/S$ , e valores de  $\Delta E^*$  de 4,50 e 12,11 para solidez à luz e à lavagem, respetivamente, sendo este um resultado esperado, dado a sua afinidade no processo de biocoloração.



**Figura 44.** Força colorística,  $K/S$ , de diferentes substratos têxteis coloridos com *Pisolithus* em meio ácido.

Por sua vez, o lyocell e a mistura Co /Ly foram as amostras que apresentaram piores resultados de força colorística e também de  $\Delta E^*$  sendo de 17,26 e 11,86 para solidez à luz, e 4,18 e 3,45 para as lavagens, respetivamente.

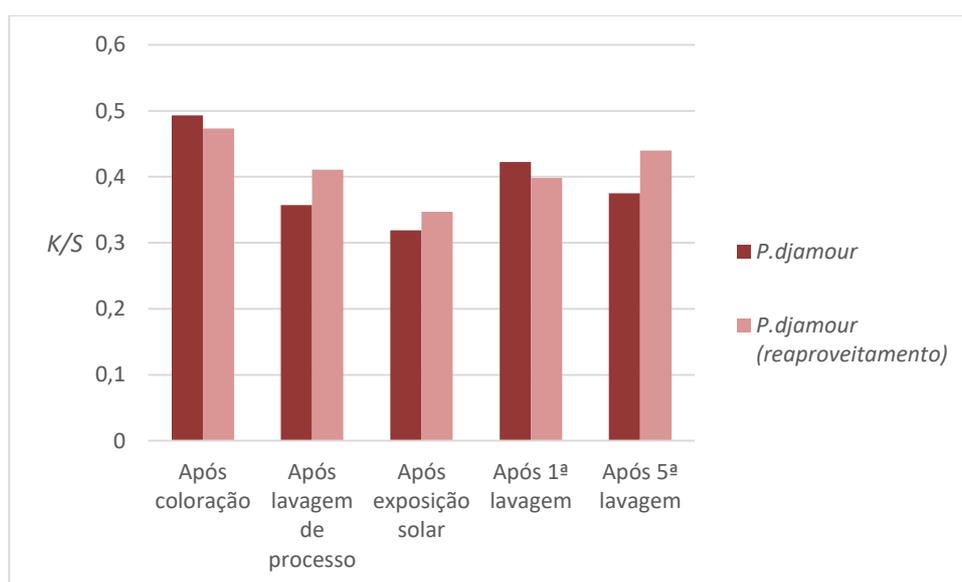
Independentemente do meio, a lã foi o substrato têxtil que apresentou maior afinidade no processo de biocoloração, resultado esse já esperado dado a sua origem.

Também se verificou que os substratos de algodão com tratamento prévio possuíam cores mais fortes comparativamente com o substrato não tratado, sendo que esta observação é traduzida por um aumento da força colorística, à exceção do algodão tratado com plasma.

Este resultado não é surpreendente, pois o tratamento de algodão com plasma químico, pode melhorar a taxa de secagem, a absorção de água, a resistência a vincos, mas não melhora de forma significativa a capacidade de coloração do algodão. O tratamento plasmático tem por finalidade alterar a morfologia e a composição química da superfície, logo no algodão em bruto, que contém impurezas à superfície este tratamento constituiu um agente de limpeza e não permitiu uma melhoria na capacidade de coloração (Mak et al., 2005).

### ***Pleurotus djamour* e reaproveitamento**

Na Figura 45 são apresentados os resultados do  $K/S$  para algodão funcionalizado com quitosano e colorido com *P. djamour* após coloração, após lavagem e exposição à luz. Apenas foi utilizado este substrato, uma vez ser o que apresentava um dos melhores resultados no estudo feito com o *Pisolithus*. Apresentam-se ainda os resultados de  $K/S$  para o mesmo tipo de substrato colorido com uma solução de cogumelo reaproveitada e, portanto, com menor concentração.



**Figura 45.** Força colorística,  $K/S$ , de algodão funcionalizado com quitosano, colorido com *P. djamour*.

Analisando o gráfico constata-se que a força colorística foi bastante similar para todas as etapas em que foi sujeita amostra têxtil, tendo o processo de coloração com o reaproveitamento de *P. djamour* apresentado resultados ligeiramente melhores. Apesar disso, dado que o valor de  $K/S$  obtido continua a ser bastante baixo para o desejado, e a cor é praticamente imperceptível, muito próxima do branco (os valores de  $L^*$  são superiores a 80), podemos afirmar que este extrato não apresenta interesse para o processo de coloração.

## **4.2 Avaliação da atividade antioxidante**

Após a obtenção de substratos têxteis coloridos e avaliação da cor, o passo seguinte foi a avaliação da atividade antioxidante. Esta avaliação foi realizada recorrendo à metodologia do ABTS que

tem por base a redução do radical ABTS<sup>•+</sup> quando em contacto com compostos que possuam capacidade antioxidante, capazes de reduzir a velocidade de oxidação levando à diminuição da absorvância. A solução inicialmente apresenta cor turquesa e, quando colocada em contato com a amostra, esta vai perdendo a cor o que resulta numa diminuição de absorvância.

Uma vez que este tipo de medição acarreta alguns erros, de forma a estes serem minimizados, estabeleceu-se, matematicamente, uma regressão linear de forma a relacionar a perda de absorvância da solução de ABTS<sup>•+</sup> diluída ao longo das medições.

A atividade antioxidante, *AA*, é calculada através da Equação 5, sendo *A<sub>co</sub>* a absorvância da solução inicial de ABTS<sup>•+</sup> e *A<sub>am</sub>* a absorvância da solução final de ABTS<sup>•+</sup> após contato com a amostra.

$$\frac{AA}{\%} = \left( \frac{A_{co} - A_{am}}{A_{co}} \right) \times 100 \quad \text{(Equação 5)}$$

### **Amostras têxteis utilizadas no processo de coloração**

Na impossibilidade da avaliação da atividade antioxidante de todos os extratos, foram escolhidos alguns para realizar essa avaliação. Os substratos escolhidos foram a lã, algodão, lyocell e algodão tratado com cationização, todos colorido com *Pisolithus*. Estes substratos foram escolhidos devido aos resultados obtidos no processo de coloração, devido à sua importância na indústria têxtil, caso do algodão e devido a representar um dos melhores resultados no processo de coloração, caso da lã.

Sendo os cogumelos um exemplo de uma boa fonte de compostos antioxidantes, pois, vários estudos têm demonstrado que estes possuem na sua constituição química compostos fenólicos, tocoferóis, ácido ascórbico e carotenoides ( $\beta$ - caroteno e licopeno, essencialmente), seria de esperar que os substratos apresentariam atividade antioxidante (Ferreira, 2007).

Na Tabela 3 encontram-se os valores da atividade antioxidante de algumas amostras têxteis do processo de coloração por esgotamento.

**Tabela 3.** Atividade antioxidante de diferentes substratos têxteis coloridos por esgotamento

<b>Amostra</b>	<b>Atividade antioxidante AA/%</b>
CO ctrl	34
CO + <i>Pisolithus</i> em meio ácido	36
CO + <i>Pisolithus</i> em meio ácido após 5 lavagens	30
CO + <i>Pisolithus</i> em meio ácido após exposição solar	20
CO + <i>Pisolithus</i> em meio neutro	19
CO + <i>Pisolithus</i> em meio neutro após 5 lavagens	0
CO + <i>Pisolithus</i> em meio neutro após exposição solar	16
Lã ctrl	72
Lã + <i>Pisolithus</i> em meio ácido	2
Lã + <i>Pisolithus</i> em meio ácido após 5 lavagens	0
Lã + <i>Pisolithus</i> em meio ácido após exposição solar	1
Lã + <i>Pisolithus</i> em meio neutro	0
Lã + <i>Pisolithus</i> em meio neutro após 5 lavagens	0
Lã + <i>Pisolithus</i> em meio neutro após exposição solar	0
Lyocell ctrl	13
Lyocell + <i>Pisolithus</i> em meio neutro	43
Lyocell + <i>Pisolithus</i> em meio neutro após 5 lavagens	6
Lyocell + <i>Pisolithus</i> em meio neutro após exposição solar	23
Cationização ctrl	0
Cationização + <i>Pisolithus</i> em meio neutro	30
Cationização + <i>Pisolithus</i> em meio neutro após 5 lavagens	14
Cationização + <i>Pisolithus</i> em meio neutro após exposição solar	23

Analisando os resultados da tabela, os provetes de algodão com *Pisolithus* em meio ácido apresentam maior atividade antioxidante, cerca de 36 %, quando comparado com provetes de algodão com *Pisolithus* em meio neutro, 19 %.

No caso da lã, a atividade antioxidante apresentou o pior resultado, não apresentando atividade antioxidante. Apesar deste substrato têxtil apresentar maior afinidade no processo de coloração com corantes naturais, tal não acontece no caso da atividade antioxidante.

O lyocell apresenta um valor de atividade antioxidante bastante satisfatório, 43 %, no entanto, apresenta uma perda bastante significativa, após lavagens com detergente.

Fazendo uma comparação geral nos provetes, é possível afirmar que todos perdem atividade antioxidante quando expostos à luz ou lavagens, perdendo-se mais atividade quando exposto a 5 ciclos de lavagem com Tanaterge 42062, tornando essa perda mais significativa, do que quando exposta à luz por um período de 48 horas.

Assim sendo, com estes resultados podemos afirmar que os propósitos deste trabalho foram alcançados uma vez que se pretendia a obtenção de amostras coloridas e com potencial antioxidante.

### **Amostras têxteis colocadas em contacto com Suor Ácido e Suor Alcalino**

De forma a averiguar a futura libertação de compostos com potencial antioxidante à superfície da pele, numa primeira abordagem colocaram-se diferentes provetes funcionais em contacto com soluções de suor (ácido e alcalino).

Para a realização deste teste, foi realizada uma coloração por esgotamento em provetes de algodão com *Pisolithus* ou *P. cornucopiae* com uma concentração de 5 g/L, na Mathis por um período de 2 horas a 40 °C. A escolha destes cogumelos deveu-se ao fato de ambos apresentarem bons resultados de atividade antioxidantes num teste prévio e também do *Pisolithus* apresentar bons resultados no processo de coloração.

De seguida, os provetes foram caracterizados de forma a avaliar a sua atividade antioxidante.

Posteriormente estes provetes foram cortados em forma circular com um diâmetro aproximadamente de 2 cm, para serem utilizados no teste de corneometria. O que sobrou dos provetes, foi colocado em contacto com suor ácido e suor alcalino, e retiradas amostras de 30 mg após 20 horas e 7 dias de contacto de forma a avaliar a influência de ambos os suores na atividade antioxidante do têxtil.

Os valores da atividade antioxidante dos provetes apos contato com o suor são apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Atividade antioxidante dos provetes funcionalizados antes e após contato com suor ácido e alcalino por um período de 20 horas e após 7 dias

Provetes	Atividade antioxidante, AA/%		
	Antes do contato	Após contato $t = 20h$	Após contato $t = 7$ dias
<b>Suor ácido</b>			
<i>Pisolithus</i> 5 g/L	58	56	29
<i>P. cornucopiae</i> 5 g/L	7	6	0
<b>Suor Alcalino</b>			
<i>Pisolithus</i> 5 g/L	58	55	29
<i>P. cornucopiae</i> 5 g/L	7	0	0

Tal como seria de esperar, com a análise dos resultados da tabela, é possível concluir que o provete colorido com *Pisolithus* é o que apresenta não só maior propriedade antioxidante como consegue ter uma permanência da mesma propriedade, mesmo após 7 dias de contacto com suor ácido ou suor alcalino. No caso do provete colorido com *P. cornucopiae*, verificou-se que após 20 horas de contacto com suor ácido a atividade antioxidante se mantém, mas após 7 dias de contato, o substrato já não apresenta nenhuma atividade antioxidante, tendo essa perda se evidenciado quando colocado em contacto com suor alcalino.

De uma forma geral, o provete que apresenta resultados mais positivos é o provete colorido com *Pisolithus*.

### 4.3 Ensaio e corneometria

Como foi indicado previamente, os provetes utilizados para este teste foram funcionalizados com *Pisolithus* e *P. cornucopiae* a 5 g/L, ambos apresentando uma atividade antioxidante de 58 % e 7 %, respetivamente. A escolha destes cogumelos deveu-se ao fato de ambos apresentarem bons resultados de atividade antioxidantes num teste prévio e também do *Pisolithus* apresentar bons resultados no processo de coloração.

Os testes de corneometria consistem na avaliação do potencial irritante através dos níveis de perda de água transepidérmica (TEWL) antes e após contacto com o provete funcionalizado.

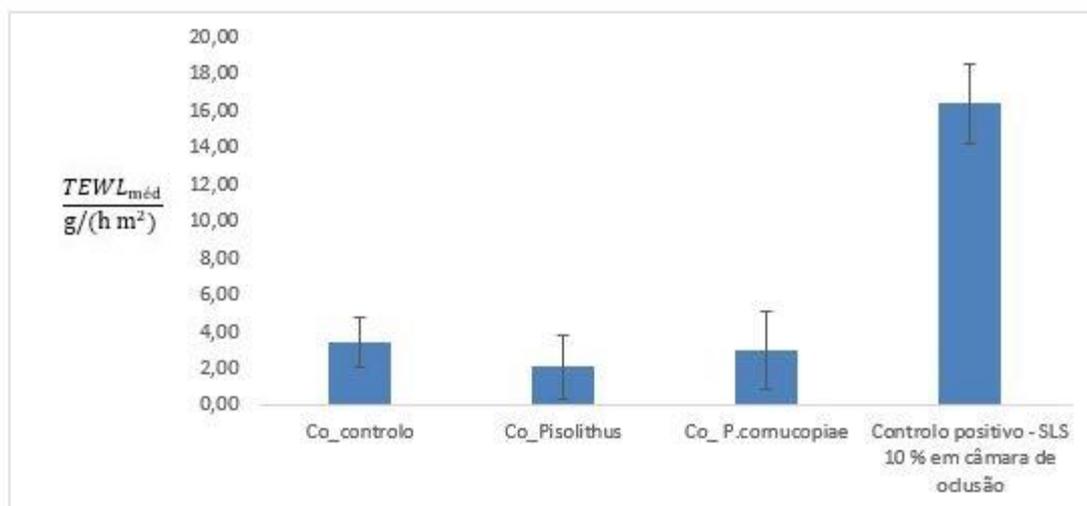
Os ensaios de aplicação única sob oclusão são amplamente utilizados na caracterização do potencial irritante cutâneo de variados materiais. O sulfato de laurilo e sódio (SLS) é frequentemente utilizado como controlo positivo, em virtude do seu reconhecido potencial irritante (Tupker et al., 1997).

É reconhecido que medições *in vivo* das taxas de perda de água transepidérmica podem ser utilizadas para monitorizar, de modo não invasivo, as alterações na função barreira do estrato córneo (camada mais externa da pele).

Em pele normal e saudável, a barreira é efetiva e as taxas de perda de água transepidérmica são tipicamente baixas. Se a barreira não estiver totalmente funcional devido a processos tóxicos e patológicos ou à deterioração por agentes físicos ou químicos, haverá um aumento diretamente relacionado com essas alterações.

Na Figura 46 são apresentados os resultados obtidos para a determinação da perda de água transepidérmica (TEWL). Os resultados encontram-se expressos em termos da variação média de TEWL ( $\text{g h}^{-1} \text{m}^{-2}$ ) durante o período de contacto, para os 6 voluntários envolvidos no estudo ( $\text{TEWL}_{\text{final}} - \text{TEWL}_{\text{basal}}$ ).

Verifica-se a existência de variações positivas que indicam que ocorreu um aumento da TEWL, que representa uma deterioração da função barreira da pele, ou seja, a função barreira da pele foi afetada pelas amostras testadas.



**Figura 46.** Representação gráfica da variação média de TEWL em função dos materiais testados.

Tal como previsto, o controlo positivo, originou alterações na função barreira da pele, uma vez que aumentou significativamente os valores de TEWL em relação aos provetes funcionalizados.

Analisando os algodões funcionalizados, podemos concluir que o algodão funcionalizado com *P. cornucopiae* apresentou uma ligeira aumento da TEWL em relação ao *Pisolithus*, não sendo um aumento significativo o que significa que ambos assim como o algodão controlo não provocaram nenhuma deterioração da pele.

De uma forma geral, a análise estatística da variação média registada para a perda de água transepidérmica, no período de simulação das amostras funcionalizadas com *Pisolithus* e *P. cornucopiae*, não permitiu observar diferenças significativas. Assim, pode concluir-se que nenhuma das amostras testadas originou alterações na função barreira do estrato córneo da pele, não apresentando por isso potencial irritante cutâneo.

Com a realização da análise estatística Teste T das médias verifica-se que a atividade antioxidante provocada pelo têxtil é significativa (relativamente à amostra de substrato não funcionalizado).

A análise de significância dos resultados obtidos neste estudo encontra-se no Anexo 4.

Esta análise compreendeu a realização da análise ANOVA que consiste na determinação da significância estatística das diferenças das médias nos diferentes conjuntos de dados agrupados.

Foi utilizada a ANOVA - fator único, considerando que os provetes testados representam a origem de variação entre resultados sendo assim possível determinar se a fonte de variação afeta os resultados observados bem como a sua amplitude. A análise ANOVA detetou significância estatística associada provetes testados como origem de variação para o parâmetro de TEWL, com um grau de confiança de 95 %.

Para concluir sobre a significância estatística das diferenças entre resultados dos provetes funcionalizados e do controlo positivo, que representa um potencial irritante, procedeu-se à comparação de resultados recorrendo a uma análise *t* de *student*. Esta análise permite a avaliação de diferenças entre dois resultados médios com variâncias desiguais.

Verificou-se que existem diferenças significativas entre os resultados obtidos para o controlo positivo e para os provetes, portanto, o estudo realizado permite concluir que os provetes não originaram alterações na função barreira do estrato córneo da pele, uma vez que se verificou a diminuição dos valores de TEWL após contacto.

Importa realçar que todos os voluntários envolvidos no estudo apresentaram valores basais de TEWL compreendidos entre 4 e 11 g h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>, o que indica um estado saudável ou muito saudável da pele, pelo que esta conclusão só poderá aplicar-se nesta condição de estado de saúde da pele.

#### 4.4 Design of Experiments (DOE)

De forma a satisfazer os dois principais objetivos deste trabalho, com maior precisão, já numa fase final do trabalho, e com o objetivo de se obter conclusões mais sólidas com um número limitado de ensaios, recorreu-se à metodologia de DOE. Após alguns testes preliminares, concluiu-se que os fatores que mais influenciavam o processo de coloração eram a concentração de extrato natural e o tempo de esgotamento.

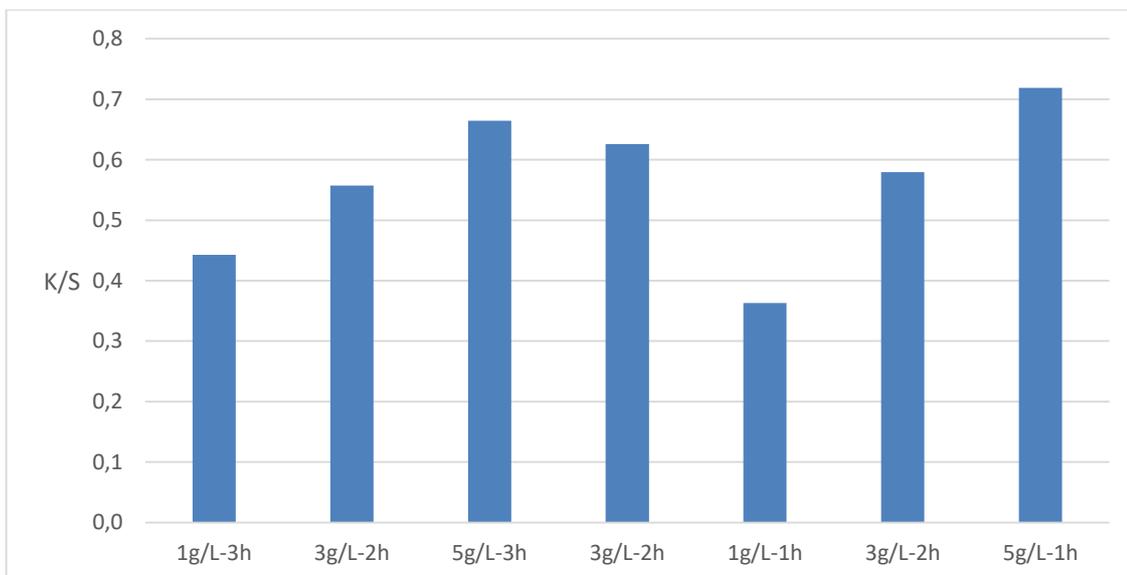
O extrato selecionado para a realização desta metodologia foi o *Pisolithus*.

Utilizando o software Design-Expert®, variando a concentração de extrato entre 1,00 g/L e 5,00 g/L e o tempo de esgotamento entre 1 h a 3 h, o software gerou de forma aleatória 7 ensaios a realizar, como mostra a Tabela 5. Como primeira resposta teríamos a força colorística ( $K/S$ ) sendo a atividade antioxidante a segunda resposta.

**Tabela 5.** Conjunto de ensaios gerados pelo software Design-Expert®

Ordem dos ensaios	Fator 1: Concentração, c/ (g/L)	Fator 2: Tempo, t/h
1	1,00	3
2	3,00	2
3	5,00	3
4	3,00	2
5	1,00	1
6	3,00	2
7	5,00	1

Após a realização dos 7 ensaios, avaliou-se a força colorística de cada um dos ensaios como mostra na Figura 47.



**Figura 47.** Força colorística das amostras funcionais, preparadas após sugestão do software Design-Expert®.

Da mesma forma efetuou-se o estudo da atividade antioxidante dos ensaios gerados pelo software. Os resultados obtidos de atividade antioxidante dos ensaios encontram-se na Tabela 6.

Os resultados obtidos foram introduzidos no software e este por sua vez gerou um ensaio de confirmação, com um valor de concentração de extrato e tempo de esgotamento específicos, de forma a confirmar se com estes parâmetros o processo de funcionalização do substrato têxtil seria otimizado.

**Tabela 6.** Atividade antioxidante das amostras funcionais, preparadas após sugestão do software Design-Expert®

<b>Provetes</b>	<b>Atividade antioxidante</b> <i>AA/%</i>
<i>Pisolithus</i> 1 g/L – 3 h	66,1
<i>Pisolithus</i> 3 g/L – 2 h	25,1
<i>Pisolithus</i> 5 g/L – 3 h	42,5
<i>Pisolithus</i> 3 g/L – 2 h	31,6
<i>Pisolithus</i> 1 g/L – 1 h	13,7
<i>Pisolithus</i> 3 g/L – 2 h	42,4
<i>Pisolithus</i> 5 g/L – 1 h	48,2

Os valores exigidos pelo ensaio de confirmação foram de 1,75 g/L de concentração de extrato e 3 h para o tempo de coloração. As respostas ( $K/S$  e atividade antioxidante) da amostra funcional deveria ser de  $0,4781 \pm 0,0173$  e  $60,8 \% \pm 5,3 \%$  respetivamente. Assim, após a realização deste ensaio de confirmação, determinou-se a força colorística e a atividade antioxidante de forma a averiguar se o método seria validado para este tipo de processo. Contudo, deste ensaio de confirmação, obtiveram-se como resposta, valor de  $K/S$  igual a 0,598, e 22,5 % para atividade antioxidante, não se encontrando nenhum destes valores dentro do intervalo espectável pelo software, logo este modelo não é estatisticamente válido.

Com base nestes resultados, o ideal seria repetir as medições de  $K/S$  e de atividade antioxidante ou até mesmo repetir novamente os ensaios. Neste tipo de medições estão associados erros consideráveis, sobretudo pela dificuldade de obtenção de substratos têxteis homogêneos, sendo por isso justificado o não validamento do modelo.

## 5. CONCLUSÃO

Os principais objetivos deste trabalho eram o desenvolvimento de um processo de coloração e funcionalização de substratos têxteis de forma ecológica. Estes objetivos foram cumpridos, tendo sido obtidos substratos têxteis com cores intensas e sólidas, recorrendo à menor utilização de agentes químicos sintéticos, sendo por isso um processo ecológico e, portanto, de baixo custo, apresentando ainda como funcionalidade a atividade antioxidante.

Os métodos de modificação das superfícies têxteis previamente realizadas em algodão de um modo geral favoreceram o processo de coloração contribuindo para uma maior intensidade e solidez das cores obtidas, sendo a cationização e o tratamento com quitosano os tratamentos que conduziram a melhores resultados, no que diz respeito à cor. De todos os substratos utilizados, a lã é que apresenta os melhores resultados, resultado este já esperado uma vez que se trata de uma fibra de origem animal com uma elevada afinidade para os processos de biocoloração.

O extrato com maior potencial tanto a nível de coloração como de atividade antioxidante foi o *Pisolithus* apresentando resultados bastante positivos, sendo apenas necessária uma concentração de 5 g/L para a obtenção desses resultados. Para este caso a alteração do pH do meio para ácido favoreceu a coloração, conseguindo desta forma uma maior paleta de cores, utilizando um único extrato.

No caso do *P. cornucopiae* apenas apresentou um bom resultado em termos de propriedades antioxidantes, não se obtendo nenhuma cor relevante no processo de coloração. Para o *P. djamour* este apresentou resultados promissores tanto em termos de coloração como em termos de atividade antioxidante, o que em trabalhos futuros poderia ser alvo de estudo de forma a melhorar estes resultados.

Para a avaliação da atividade antioxidante, o método estabelecido para estas serem determinadas, mostrou ser válido e o mais adequado para este tipo de medições.

Com base nos resultados obtidos neste projeto, como trabalhos futuros sugere-se:

- Testar o processo de coloração com *P. djamour* utilizando compostos mordentes e/ ou alterando as condições de extração e de coloração, nomeadamente tempo e temperatura, de forma a melhorar a afinidade com os substratos têxteis;
- Testar o processo de coloração com outras enzimas oxidoreductases de modo a verifica se existe geração de cor com outro tipo de enzima;

- Testar a combinação de extratos de forma a avaliar se gera não só uma maior paleta de cores como também, uma melhoria na atividade antioxidante, podendo esses extratos serem outros cogumelos como também plantas;
- Realizar mais ciclos de lavagens para averiguar se a solidez da cor e atividade antioxidante se mantém ao longo dos substratos têxteis;
- Após realização dos testes de solidez dos têxteis funcionalizados ao suor, realizar outro tipo de teste *in vitro* para avaliar a cinética de penetração de algum composto ativo a partir do têxtil funcional para a pele, e só posteriormente monitorizar em humanos. Tendo em conta que pelo menos o poder irritativo dos têxteis desenvolvidos já foi despistado pelos testes de corneometria, sugere-se a utilização de células de difusão de Franz com recurso a pele de porco (Alonso et al., 2013);
- Realizar um novo planeamento de experiências DOE, repetindo as medições, ensaios ou réplicas, e/ou onde se considere outros fatores para além da concentração de extrato e tempo de coloração.

## BIBLIOGRAFIA

- Akcakoca Kumbasar, E. (Ed.). (2011). *Natural Dyes*. InTech. <http://doi.org/10.5772/1817>
- Allen, A. (2013). Mycopigments. Retrieved from <http://mycopigments.com/>
- Alonso, C., Martí, M., Martínez, V., Rubio, L., Parra, J. L., & Coderch, L. (2013). Antioxidant cosmeto-textiles: Skin assessment. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, *84*(1), 192–199. <http://doi.org/10.1016/j.ejpb.2012.12.004>
- Alvarenga, E. (2011). Characterization and Properties of Chitosan. In *Biotechnology of Biopolymers* (pp. 91–108). InTech.
- Araújo, R., Casal, M., & Cavaco-Paulo, A. (2008). Application of enzymes for textile fibres processing. *Biocatalysis and Biotransformation*, 332\_349.
- ATP- Associação Têxtil e Vestuário de Portugal. (2015). Retrieved September 5, 2016, from <http://www.atp.pt/gca/index.php?id=18>
- Borbély, É. (2008). Lyocell, The New Generation of Regenerated Cellulose. *Acta Polytechnica Hungarica*, *5*, 11–18.
- Broadbent, A. D. (2001). *Basic Principles of Textile Coloration*. Society of Dyers and Colourists.
- Bunsell, A. R. (Ed.). (2009). *Handbook of Tensile Properties of Textile and Technical Fibres*. Oxford: Woodhead Publishing Limited.
- Cavaco-Paulo, A., & Gübitz, G. M. (2003). *Textile processing with enzymes* (1st ed.). Woodhead Publishing Limited. <http://doi.org/10.1533/9781855738669>
- Chattopadhyay, D. P. (2001). Cationization of cotton for low-salt or salt-free dyeing. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, *26*, 108–115.
- Chavan, R. B. (2001). Indian textile industry-Environmental issues. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, *26*, 11–21.
- Cheng, S. Y., Yuen, C. W. M., Kan, C. W., & Cheuk, K. K. L. (2008). Development of Cosmetic Textiles Using Microencapsulation Technology. *Research Journal of Textile and Apparel*, *12*(4), 41–51. <http://doi.org/10.1108/RJTA-12-04-2008-B005>
- Cheung, L. M. (2003). Antioxidant activity and total phenolics of edible mushroom extracts. In *Food Chemistry* (pp. 249–255).
- CITEVE. (2012a). *Guia de boas praticas para a eficiência energética no Setor Têxtil e do Vestuário*.

- CITEVE. (2012b). Indústria Têxtil e do Vestuário: Roadmap para a Inovação 2012>>2020. Retrieved from [www.citeve.pt](http://www.citeve.pt)
- ColorMine. (n.d.). Retrieved June 20, 2010, from <http://colormine.org/>
- COMPETE 2020. (2016). Retrieved from [http://www.poci-compete2020.pt/noticias/detalhe/Proj38655\\_ALGO\\_NATUR](http://www.poci-compete2020.pt/noticias/detalhe/Proj38655_ALGO_NATUR)
- de Melo e Castro, E. M., & de Araújo, M. (1986). *Manual de Engenharia Têxtil Volume I*. Fundação Calouste Gulbenkian.
- de Melo e Castro, E. M., & de Araújo, M. (1987). *Manual de Engenharia Têxtil Volume II*. Fundação Calouste Gulbenkian.
- Design of Experiments. (2007). In *Analytic Methods for Design Practice* (pp. 309–391). inbook, London: Springer London. [http://doi.org/10.1007/978-1-84628-473-1\\_6](http://doi.org/10.1007/978-1-84628-473-1_6)
- Engelhardt, A. W. (2016). The Fiber Year 2016 World Survey on Textiles & Nonwovens. Retrieved May 12, 2016, from <http://www.thefiberyear.com/>
- Ferreira, I. (2007). Stress Oxidativo, Antioxidantes e Fitoquímicos. *Bioanálise*, 32–39.
- Fullerton, A., Fischer, T., Lahti, A., Wilhelm, K.-P., Takiwaki, H., & Serup, J. (1996). Guidelines for measurement skin colour and erythema A report from the Standardization Group of the European Society of Contact Dermatitis \*. *Contact Dermatitis*, 35(1), 1–10. <http://doi.org/10.1111/j.1600-0536.1996.tb02258.x>
- Guaratini, C., & Zanoni, M. (1999). *Corantes têxteis*. Retrieved from <http://www.scielo.br/pdf/qn/v23n1/2146.pdf>
- Günay, M. (2013). *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*. InTech. Retrieved from <http://www.intechopen.com/books/eco-friendly-textile-dyeing-and-finishing>
- Hauser, P. J. (2011). *Textile Dyeing*. InTech. <http://doi.org/10.5772/800>
- Ingamells, W. (1993). *Colour for Textiles – A User's Handbook*. Society of Dyers and Colourists.
- Jacquez, J. A. (1998). Design of experiments. *Journal of the Franklin Institute*, 335(2), 259–279. [http://doi.org/10.1016/S0016-0032\(97\)00004-5](http://doi.org/10.1016/S0016-0032(97)00004-5)
- Kim, S. Y. ., Zille, A. ., Murkovic, M. ., Güebitz, G. ., & Cavaco-Paulo, A. (2007). Enzymatic polymerization on the surface of functionalized cellulose fibers. *Enzyme and Microbial Technology*, 40(7), 1782–1787. <http://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2007.01.001>
- Ikay Koca, Ali Keleş , İ ., & Gençcelep, H. (2011). Antioxidant Properties of Wild Edible Mushrooms. *Journal of Food Processing & Technology*, 2(6). <http://doi.org/10.4172/2157-7110.1000130>

- Mak, C. M., Yuen, C. W. M., Ku, S. K. A., & Kan, C. W. (2005). Low-temperature plasma treatment of Tencel. *The Journal of The Textile Institute*, *97*, 533–540. <http://doi.org/10.1533/joti.2006.0220>
- Marti, M., Manich, A. M., Ussman, M. H., Bondia, I., Parra, J. L., & Coderch, L. (2004). Internal lipid content and viscoelastic behavior of wool fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, *92*(5), 3252–3259. <http://doi.org/10.1002/app.20363>
- Moore, S. B., & Ausley, L. W. (2004). Systems thinking and green chemistry in the textile industry: concepts, technologies and benefits. *Journal of Cleaner Production*, *12*(6), 585–601. [http://doi.org/10.1016/S0959-6526\(03\)00058-1](http://doi.org/10.1016/S0959-6526(03)00058-1)
- Mussak, R. A. M., & Bechtold, T. (2009). Natural Colorants in Textile Dyeing. In *Handbook of Natural Colorants* (pp. 315–337). Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd. <http://doi.org/10.1002/9780470744970.ch18>
- Nelson, G. (2002). Application of microencapsulation in textiles. *International Journal of Pharmaceutics*, *242*(1), 55–62. [http://doi.org/10.1016/S0378-5173\(02\)00141-2](http://doi.org/10.1016/S0378-5173(02)00141-2)
- Pinnagoda, J., Tupkek, R. A., Agner, T., & Serup, J. (1990). Guidelines for transepidermal water loss (TEWL) measurement. *Contact Dermatitis*, *22*(3), 164–178. <http://doi.org/10.1111/j.1600-0536.1990.tb01553.x>
- Polak, J., & Jarosz-Wilkolazka, A. (2012). Structure/Redox potential relationship of simple organic compounds as potential precursors of dyes for laccase-mediated transformation. *Biotechnology Progress*, *28*(1), 93–102. <http://doi.org/10.1002/btpr.713>
- Rice, M. C. (1970). *Mushrooms for Dyes, Paper, Pigments & Myco-Stix*.
- Sanchez, C. (2004). Modern aspects of mushroom culture technology. *Applied Microbiology and Biotechnology*, *64*(6), 756–762. <http://doi.org/10.1007/s00253-004-1569-7>
- Shi, H., & Xin, J. H. (2007). *Cosmetic Textiles: Concepts, Application and Prospects*.
- Sinclair, R. (2015). *Textiles and fashion : materials, design and technology*.
- Slater, K. (2003). *Environmental impact of textiles - Production, processes and protection*. Woodhead Publishing Ltd.
- Tupker, R. A., Willis, C., Berardksca, E., Lee, C. H., Fartasch, M., Atinrat, T., & Serup, J. (1997). Guidelines on sodium lauryl sulfate (SLS) exposure tests. *Contact Dermatitis*, *37*(2), 53–69. <http://doi.org/10.1111/j.1600-0536.1997.tb00041.x>
- Tzanov, T., Silva, C., Zille, A., Oliveira, J., & Cavaco-Paulo, A. (2003). Effect of Some Process

Parameters in Enzymatic Dyeing of Wool. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 111(1), 1–14.  
<http://doi.org/10.1385/ABAB:111:1:1>

Wojcik, M., Burzynska-Pedziwiatr, I., & Wozniak, L. (2010). A Review of Natural and Synthetic Antioxidants Important for Health and Longevity. *Current Medicinal Chemistry*, 17(28), 3262–3288. <http://doi.org/10.2174/092986710792231950>

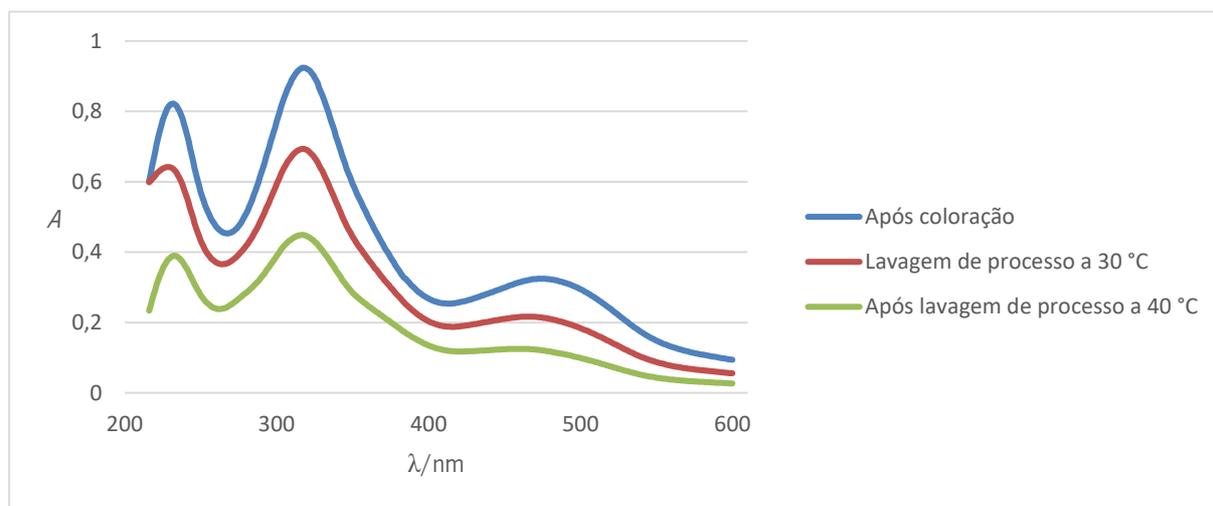
Xin, J. H. (Ed.). (2006). *Total colour management in textiles*. Woodhead Publishing Limited.

Zemlji, L. F., Volmajer, J., Risti, T., Bracic, M., Sauperl, O., & Kre e, T. (2014). Antimicrobial and antioxidant functionalization of viscose fabric using chitosan-curcumin formulations. *Textile Research Journal*, 84(8), 819–830. <http://doi.org/10.1177/0040517513512396>

Zille, A. (2005). *Laccase Reactions for Textile Applications*. Universidade do Minho.

## ANEXOS

### ANEXO I – EXEMPLIFICAÇÃO GRÁFICA DA ANÁLISE ESPETROFOTOMÉTRICA DA SOLUÇÃO COM *PISOLITHUS* EM MEIO NEUTRO, APÓS COLORAÇÃO EM ALGODÃO E RESPECTIVAS LAVAGENS A 30 °C E 40 °C.



**Figura 48.** Espectro UV-Vis da solução de *Pisolithus*, absorvância ( $A$ ) vs comprimento de onda ( $\lambda$ ), utilizada no processo de coloração do algodão e após lavagens.

## ANEXO II – EXEMPLIFICAÇÃO DAS MEDIÇÕES DAS COORDENADAS DE COR EM ALGODÃO COLORIDO COM *PISOLITHUS* EM MEIO NEUTRO

Na Tabela 7 encontra-se as coordenadas de cor e força colorística do algodão colorido com *Pisolithus* em meio neutro.

A força colorística foi calculada através da equação:

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

sendo  $R$  o valor de refletância com comprimento de onda fixo.

Já o valor de  $\Delta E^*$  é calculado através da equação:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

**Tabela 7.** Coordenadas de cor e força colorística do algodão colorido com *Pisolithus* em meio neutro

	Algodão				
	Após coloração	Após lavagens	Após exposição solar	Após lavagem com 1ª detergente	Após lavagem com 5ª detergente
$L^*$	67,12	66,45	71,26	68,34	70,04
$a^*$	6,67	7,95	5,59	6,96	6,64
$b^*$	15,72	11,99	10,05	10,62	7,82
% $R$	20,63	23,13	29,61	25,58	31,01
$\lambda$	400	400	400	400	400
$R$	0,2063	0,2313	0,2961	0,2558	0,3101
$K/S$	1,53	1,28	0,84	1,08	0,77
$\Delta L^*$	-	4,14		3,59	
$\Delta a^*$	-	-1,08		-1,31	
$\Delta b^*$	-	-5,67		-4,17	
$\Delta E^*$	-	7,10		5,66	
<b>R</b>	186,02	184,16	192,19	186,86	189,19
<b>G</b>	158,39	156,04	170,45	161,76	166,68
<b>B</b>	135,53	140,51	156,51	147,85	157,34
					

Também através das coordenadas de cor  $a^*$  e  $b^*$  e da luminosidade,  $L^*$ , é possível através do website (“ColorMine,” n.d.) determinar as coordenadas R, G, B e a cor obtida com elas.

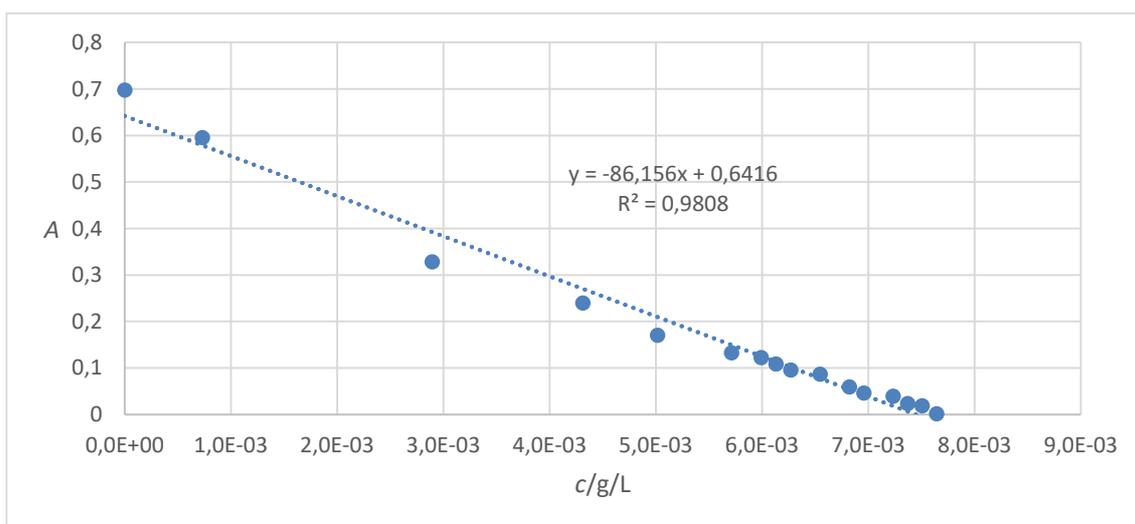
### ANEXO III – ANÁLISE ESPETROFOTOMÉTRICA: CALIBRAÇÃO DA CISTEÍNA

Para a construção da curva de calibração da cisteína, preparou-se, uma solução mãe de 0,22 g/L de cisteína. De seguida, adicionou-se 3 mL de solução de ABTS<sup>•+</sup> diluída com 0,1 mol/L de tampão fosfato (pH = 7,4 a diferentes volumes dessa solução-mãe.

Foi lida a absorvância da solução de ABTS<sup>•+</sup> no espectrofotómetro UV-Vis a um comprimento de onda de 734 nm e esta era 0,820 A. Após 30 minutos, procedeu-se à medição das diferentes amostras.

Com os valores lidos, calculou-se a concentração final de cisteína em cada amostra que continha ABTS<sup>•+</sup> e traçou-se a curva de calibração.

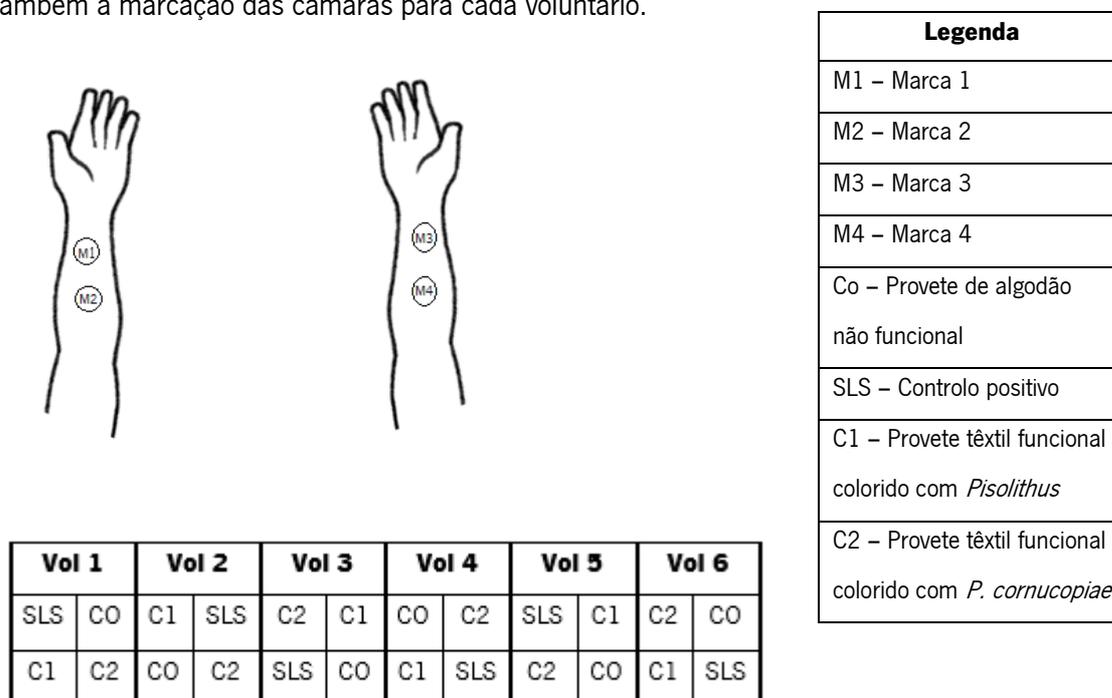
Na Figura 49 está representada a curva de calibração e a respetiva equação da reta para a validação do método de determinação da atividade antioxidante.



**Figura 49.** Curva de calibração da cisteína.

## ANEXO IV – TESTE DE CORNEOMETRIA – ANÁLISE DA SIGNIFICÂNCIA

Na Figura 50 está representada o esquema de marcação das zonas de teste do antebraço e também a marcação das câmaras para cada voluntário.



**Figura 50.** Esquema representativo da marcação das zonas de teste na zona do antebraço.

Foi determinada a significância estatística da variação das médias nos diferentes conjuntos de dados agrupados para cada parâmetro (ANOVA).

### Nomenclatura

Parâmetro	Unidade	Definição
$\alpha$	-	Nível de confiança
P	-	Probabilidade
SQ	-	Soma dos quadrados
MQ	-	Média quadrática
gl	-	Graus de liberdade

- **Análise ANOVA – fator único ( $\alpha = 0,05$ )**

**Hipótese nula:** “Não existem diferenças significativas entre as médias dos grupos para um grau de confiança de 95 %”.

<b>Grupos</b>	<b>Contagem</b>	<b>Soma</b>	<b>Média</b>	<b>Variância</b>
CO	6	20,6	3,433333333	1,878666667
SLS	6	87,9	14,65	61,043
<i>Pisolithus</i>	6	23,15	3,858333333	21,52841667
<i>P. cornucopiae</i>	6	23,1	3,85	8,355

ANOVA

<b>Fonte de variação</b>	<b>SQ</b>	<b>gl</b>	<b>MQ</b>	<b>F</b>	<b>valor P</b>	<b>F crítico</b>
Entre grupos	704,78	5	140,956	7,25166235	0,00014830	2,53355454
Dentro de grupos	583,1325	30	19,43775	8	9	8
Total	1287,9125	35				

**Resultados:** Valor  $P < 0,05$  e o valor de  $F > F_{crítico}$ : Hipótese nula rejeitada, logo existem diferenças significativas entre amostras (grupos) para a análise de TWEL.

A análise de variância realizada (ANOVA) apenas indica que existem diferenças significativas entre as quatro amostras. De forma a averiguar se existem diferenças significativas entre o controlo positivo (que representa o potencial irritante) e os provetes funcionalizados procedeu-se a uma análise de *t de student*, que determina se a diferença entre os dois resultados é significativa ou devida a erros aleatórios.

- **Teste *t de student*** – duas amostras com variâncias desiguais: controlo positivo e provete ( $\alpha = 0,05$ )

**Hipótese nula:** “Não existem diferenças significativas entre as médias das amostras, para um grau de confiança de 95%”

	<b>SLS</b>	<b><i>Pisolithus</i></b>
Média	14,65	3,858333333
Variância	61,043	21,52841667
Observações	6	6
Hipótese de diferença de média	0	
gl	8	
Stat $t$	2,909037232	
$P(T \leq t)$ uni-caudal	0,009809014	
$t$ crítico uni-caudal	1,859548038	
$P(T \leq t)$ bi-caudal	0,019618027	
$t$ crítico bi-caudal	2,306004135	

**Resultados:** Valor de  $P(T \leq t)$  bi-caudal  $< 0,05$  e  $t_5$  ( $stat t$ )  $> t$  crítico bi-caudal: Hipótese nula rejeitada, logo existem diferenças significativas entre amostra de provete funcionalizado com *Pisolithus* e o controlo positivo (SLS) para análise TWEL.

	<b>SLS</b>	<b><i>P. cornucopiae</i></b>
Média	14,65	3,85
Variância	61,043	8,355
Observações	6	6
Hipótese de diferença de média	0	
gl	6	
Stat $t$	3,175600805	
$P(T \leq t)$ uni-caudal	0,009591157	
$t$ crítico uni-caudal	1,943180281	
$P(T \leq t)$ bi-caudal	0,019182313	
$t$ crítico bi-caudal	2,446911851	

**Resultados:** Valor de  $P(T \leq t)$  bi-caudal  $< 0,05$  e  $t_5$  ( $stat t$ )  $> t$  crítico bi-caudal: Hipótese nula rejeitada, logo existem diferenças significativas entre amostra de provete funcionalizado com *P. cornucopiae* e o controlo positivo (SLS) para análise TWEL.