



Tratamentos enzimáticos de fibras para obtenção de propriedades funcionais

Mariana Azevedo

UMinho | 2021



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Mariana Isabel Coelho de Azevedo

**Tratamentos enzimáticos de fibras para
obtenção de propriedades funcionais**



Universidade do Minho

Escola de Engenharia

Mariana Isabel Coelho de Azevedo

**Tratamentos enzimáticos de fibras para
obtenção de propriedades funcionais**

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

Trabalho realizado sob a orientação de
Professora Doutora Lígia Rodrigues
Dr.ª Rosa Silva

Dezembro de 2021

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada. Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.

AGRADECIMENTOS

Começo por transmitir os meus agradecimentos ao Citeve, onde tive a oportunidade de realizar o meu estágio curricular, período de crescimento em aprendizagens e valores.

Deixo também um especial agradecimento à Professora Doutora Lígia Rodrigues, minha orientadora na UMinho, e à Dr. Rosa Silva, minha supervisora na empresa, pela disponibilidade e carinho que sempre revelaram, ajudando-me ao longo deste percurso. Agradeço ainda à Eng. Cátia Pereira dos laboratórios da universidade, à Eng. Inês Pinheiro e ao Eng. David Esteves, das instalações do Centi, pela disponibilidade e apoio, contribuindo para o enriquecimento do trabalho apresentado nesta dissertação.

A todos os restantes colaboradores do Citeve, que todos os dias me receberam com um sorriso, me transmitiram saberes, apoiando-me em todos os momentos e colaborando para o sucesso desta dissertação.

Em especial deixo um obrigado aos meus colegas de estágio, com quem partilhei esta caminhada e que sempre me proporcionaram momentos agradáveis carregados de carinho.

Agradeço aos meus amigos, de vida e de curso, que estiveram ao meu lado durante esta fase, pelo companheirismo, força, apoio e momentos de risadas, e com quem espero continuar a caminhar e crescer.

Por último, deixo um grande obrigado à minha família, pois sem eles nada teria sido alcançado. Pelo apoio incondicional, paciência, amizade, carinho e ajuda em toda a minha caminhada.

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho acadêmico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

RESUMO

Resultado da crescente demanda por produtos têxteis, a Indústria Têxtil e de Vestuário tornou-se num dos maiores setores económicos a nível mundial, sendo em consequência um dos maiores responsáveis pela poluição do ambiente, recorrendo à utilização de grandes quantidades de água, químicos perniciosos, tratamentos prolongados e geração de efluentes tóxicos e que requerem neutralização. Com as crescentes preocupações ambientais tornou-se premente o desenvolvimento de métodos de processamento dos têxteis mais ecológicos e conscientes.

O presente projeto de dissertação teve como objetivo ir de encontro a estas preocupações, desenvolvendo tratamentos mais sustentáveis com recurso a enzimas para o pré-tratamento de fibras de algodão e subsequente obtenção de acabamentos funcionais. Pretendeu-se obter funcionalidades como repelência à água, proteção UV, propriedade antiestática e atividade antimicrobiana. Estudaram-se várias alternativas para pré-tratamento do substrato têxtil e para a sua funcionalização. Neste último, realizaram-se extrações de compostos fenólicos de produtos naturais em meio aquoso. Testou-se ainda a utilização de quitosano com lacases, e a utilização de um sistema ternário lacase/quitosano/infusão. As amostras foram de seguida caracterizadas relativamente às propriedades funcionais pretendidas.

Em suma, desenvolveu-se um método de pré-tratamento do tecido de algodão, com eliminação de impurezas e aumento da sua hidrofiliidade. Foi ainda desenvolvido um método de branqueamento que permitiu melhorar o grau de branco do tecido. Na etapa de funcionalização, obtiveram-se amostras com repelência à água (funcionalizadas com quitosano e infusão de azeitonas pretas), com bons tingimentos, com bons valores de proteção UV (em especial nas amostras funcionalizadas com infusão de cravo-da-índia) e com propriedades antiestáticas (tendo-se obtido os melhores resultados nas amostras funcionalizadas com infusão de hibisco flor). Os testes antimicrobianos realizados não surtiram resultados positivos.

PALAVRAS-CHAVE

Algodão; Compostos fenólicos; Enzimas; Pré-tratamento; Propriedades funcionais.

ABSTRACT

As a result of the growing demand for textile products, the Textile and Garment Industry has become one of the major economic sectors worldwide. Consequently, it has also become one of the major responsible for polluting the environment, resorting to the use of large amounts of water, harmful chemicals, prolonged treatments, and the generation toxic effluents that require neutralization. Due to the growing environmental concerns, the development of more ecologic and conscious textile processing methods has become a pressing matter.

The goal of the present dissertation meets these concerns, developing more sustainable treatments resorting to enzymes for the pre-treatment of cotton fibers e following obtention of functional finishes. It was intended to obtain functionalities like water repellency, UV protection, antistatic properties, and antimicrobial activity. Several alternatives were studied for the pre-treatment and functionalization of textile. In this last one, extractions of phenolic compounds from natural products in aqueous medium were performed. The use of chitosan with laccases, and the utilization of a laccase/chitosan/infusion ternary system was also tested. All samples were characterized regarding the functional properties envisaged.

In short, a method for the pre-treatment of cotton fabric was developed, with elimination of impurities and increase of its hydrophilicity. A bleaching method that allowed an improvement in the whiteness index was also developed. In the functionalization step, samples with water repellency (functionalized with chitosan and black olives infusion), with good dyeing properties, with good values of UV protection (specially the samples functionalized with clove infusion) and with antistatic properties (the best results were attained in the samples functionalized with hibiscus flower infusion) were obtained. The antimicrobial tests performed didn't reveal positive results.

KEYWORDS

Cotton; Enzymes; Functional properties; Phenolic compounds; Pre-treatments.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ABREVIATURAS E SIGLAS.....	xv
CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Caracterização da entidade de acolhimento	1
1.2 Enquadramento	2
1.3 Objetivos do estudo	4
CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Substratos naturais	5
2.1.1 Algodão	6
2.2 Tratamentos aplicados às fibras têxteis.....	9
2.2.1 Pré-Tratamento Dos Substratos Têxteis.....	10
2.2.2 Acabamento Dos Substratos Têxteis.....	13
2.3 Têxteis funcionais.....	17
2.3.1 Tecido Repelente À Água	17
2.3.2 Tecido Tingido	19
2.3.3 Tecido Com Proteção UV.....	22
2.3.4 Tecido Com Propriedade Antiestática.....	24
2.3.5 Tecido Antimicrobiano	27
CAPÍTULO 3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1 Materiais	29
3.1.1 Substratos têxteis.....	29
3.1.2 Enzimas	29
3.1.3 Reagentes.....	33
3.1.4 Equipamentos	34
3.2 Pré-tratamento dos substratos têxteis	34
3.2.1 Fervura alcalina – método químico convencional.....	34
3.2.2 Limpeza biológica (<i>Bioscouring</i>) – método enzimático	34
3.2.3 Branqueamento – método químico convencional	35
3.2.4 Branqueamento - método enzimático	36

3.3	Tratamentos de funcionalização dos substratos têxteis	37
3.3.1	Tratamentos enzimáticos para funcionalização.....	37
3.4	Testes de caracterização dos substratos têxteis.....	46
3.4.1	Teste da Gota	46
3.4.2	Análise FT-IR.....	46
3.4.3	Tingimento pelo método convencional	47
3.4.4	Grau de Branco.....	48
3.4.5	Testes colorimétricos	48
3.4.6	Proteção UV	49
3.4.7	Propriedade eletrostática	49
3.4.8	Atividade antimicrobiana	50
3.5	Durabilidade dos acabamentos funcionais	51
3.5.1	Perante lavagem com detergente.....	51
<i>CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</i>		<i>52</i>
4.1	Pré-tratamento dos substratos têxteis	52
4.1.1	Teste da Gota	52
4.1.2	Análise FT-IR.....	53
4.1.3	Tingimento – método convencional.....	54
4.1.4	Branqueamento	56
4.2	Tratamentos de funcionalização dos substratos têxteis	59
4.2.1	Compostos fenólicos totais	59
4.2.2	Análise FT-IR.....	61
4.2.3	Repelência à água	65
4.2.4	Tingimento	74
4.2.5	Proteção UV	78
4.2.6	Propriedade Antiestática.....	80
4.2.7	Atividade antimicrobiana	81
4.3	Durabilidade dos acabamentos funcionais	84
4.3.1	Repelência à água	85
4.3.2	Tingimento	86
<i>CAPÍTULO 5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES FUTURAS.....</i>		<i>88</i>
<i>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</i>		<i>90</i>
<i>ANEXOS.....</i>		<i>99</i>

Anexo I - Lista de equipamentos	99
Anexo II - Amostras	101
Anexo III - Branqueamento	104
Anexo IV - Compostos fenólicos totais	104
Anexo V - Teste da gota	105
Anexo VI - Proteção UV	107
Anexo VII - Propriedade antiestática	108
Anexo VIII - Atividade Antimicrobiana.....	108

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - CITEVE, Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário.....	1
Figura 2 - Distribuição (em %) do consumo de fibras a nível mundial, no ano de 2015 (adaptado de (Palamutcu, 2017)).	6
Figura 3 - Semente do algodão, proveniente do algodoeiro, planta do género. <i>Gossypium</i>	7
Figura 4 - Representação esquemática das várias camadas que compõem uma fibra de algodão madura e respetivos componentes típicos (adaptado de (Segal & Wakelyn, 1985)).....	8
Figura 5 - Estrutura da teia e trama de um tecido (a) e de uma malha (b) (adaptado de (Tavares, 2017)).	9
Figura 6 - Classes de polifenóis.	14
Figura 7 - Estrutura química da quitina (a) e do quitosano (b).	16
Figura 8 - Ângulos de contacto de uma gota de água ultrapura num tecido de algodão hidrofílico (à esquerda), e num tecido de algodão hidrofóbico (à direita) (Zhao et al., 2017).	19
Figura 9 - Representação dos eixos L*, a* e b* no espaço colorido CIELab.	20
Figura 10 - Transmissão de radiação UV (adaptado de (Cristo, 2005)).	24
Figura 11 - Método de determinação da resisitividade superficial de uma amostra de material isolante (Keithley Application Note Series, 2001).	26
Figura 12 - Substrato de algodão utilizado no desenvolvimento do trabalho de dissertação.	29
Figura 13 - Infusões preparadas para posteriores tratamentos de funcionalização.	41
Figura 14 - Solução com reagente de Folin-Ciocalteu (1 ^o frasco de vidro) e preparações para a curva de calibração com ácido gálico (restantes frascos de vidro).	43
Figura 15 - Ciclo catalítico de um sistema de oxidação lacase-mediador (adaptado de (Zille, 2005)).	44
Figura 16 - Tempos de absorção da gota em amostras de tecido pré-tratado por fervura alcalina (controlo positivo) e por <i>bioscouring</i>	52
Figura 17 - Espectro FT-IR de amostras de tecido cru (controlo negativo) e tecido pré-tratado por fervura alcalina (controlo positivo) e por <i>bioscouring</i> (1 – com amilases; 2 – com pectinases; 3 – com amilases e pectinases).	53

Figura 18 - Intensidade de cor, K/S, de amostras tingidas com corante reativo (controlo negativo corresponde a uma amostra em cru; controlo positivo corresponde a uma amostra pré-tratada por fervura alcalina).....	55
Figura 19 – Grau de branco, em escala de Berger, das amostras branqueadas (controlo negativo corresponde a uma amostra apenas pré-tratada por <i>bioscouring</i> 3, sem processo de branqueamento; controlo positivo corresponde a uma amostra branqueada quimicamente).	57
Figura 20 - Frascos de vidro de cada infusão, testados em espectrofotómetro pelo método de reagente de Folin-Ciocalteu.	60
Figura 21 – Compostos fenólicos totais: resultados do método de reagente de Folin-Ciocalteu de cada infusão, em µg equivalente a ácido gálico.	60
Figura 22 - Espectro FT-IR de amostras de tecido funcionalizadas com 100 % de infusão (3.4 - ameixas vermelhas; 8.4 - mirtilos; 13.4 - hibisco flor; 18.2 - tomilho; 23.2 - azeitonas pretas; 28.2 - pó de café gasto; 33.4 - cravo-da-índia), e controlo negativo (amostra pré-tratada por <i>Bioscouring</i> 3).....	62
Figura 23 - Espectro FT-IR de amostras de tecido funcionalizadas com diferentes concentrações de quitosano (Q1.2 - 1 % quitosano; Q2.4 - 2,5 % quitosano; Q3.4 - 5 % quitosano; Q4.2 - 7,5 % quitosano), e controlo negativo (amostra pré-tratada por <i>Bioscouring</i> 3).....	63
Figura 24 - Estrutura química do quitosano parcialmente acetilado (Rinaudo, 2006).....	63
Figura 25 - Estrutura química da celulose.	64
Figura 26 - Espectro FT-IR de amostras de tecido funcionalizadas com 1 % quitosano + 50 % infusão (4.4 - quitosano + ameixas vermelhas; 9.4 - quitosano + mirtilos; 14.4 - quitosano + hibisco flor; 19.2 - quitosano + tomilho; 24.2 e 24.4 - quitosano + azeitonas pretas; 29.2 – quitosano + pó de café gasto; 34.4 – quitosano + cravo-da-índia), e controlo negativo (amostra pré-tratada por <i>Bioscouring</i> 3).....	64
Figura 27 - Tempos de absorção da gota em amostras de tecido funcionalizadas com diferentes concentrações de cada infusão testada, e sem adição de mediador ao banho de funcionalização, para 16 h de tratamento.	66
Figura 28 - Tempos de absorção da gota em amostras de tecido funcionalizadas com diferentes concentrações de cada infusão testada, e com adição 0,75 % owf de mediador ao banho de funcionalização, para 16 h de tratamento.	67

Figura 29 - Tempos de absorção da gota em amostras de tecido funcionalizadas com diferentes concentrações de quitosano, e sem adição de mediador ao banho de funcionalização.	68
Figura 30 - Tempos de absorção da gota em amostras de tecido funcionalizadas com diferentes concentrações de quitosano, e com adição de 0,75 % owf de mediador ao banho de funcionalização.....	69
Figura 31 - Gotas na superfície das amostras 24.2 (a), e 25.2 (b).....	71
Figura 32 - Gotas na superfície das amostras 24.4 (a), e 25.4 (b).....	72
Figura 33 - Banhos de funcionalização com infusão de ameixas vermelhas e 1 % de quitosano (a), e 5 % de quitosano (b), antes de adição das amostras têxteis e ajuste do pH.....	73
Figura 34 - Intensidade de cor, K/S, de amostras funcionalizadas com diferentes concentrações de cada infusão, com e sem adição de mediador, para 2 h de tratamento.	74
Figura 35 - Intensidade de cor, K/S, de amostras funcionalizadas com diferentes concentrações de cada infusão, com e sem adição de mediador, para 16 h de tratamento.	75
Figura 36 - Intensidade de cor, K/S, das amostras funcionalizadas com infusão de tomilho, azeitonas pretas e pó de café gasto, comparativamente com infusão de mirtilos, para 16 h de tratamento sem adição de mediador aos banhos de tratamento.....	76
Figura 37 - Alteração na coloração dos banhos de funcionalização com infusão de hibisco flor, onde (a) corresponde à cor inicial e (b) corresponde à cor após adição de carbonato de sódio para obter pH no intervalo de atuação da lacase.	77
Figura 38 - Alteração na coloração dos banhos de funcionalização com infusão de mirtilos, onde (a) corresponde à cor após ajuste do pH e (b) corresponde à cor após adição da enzima e passagem do tempo de tratamento com agitação e aumento da temperatura.	77
Figura 39 - Valor de UPF (média de 4 leituras) das amostras funcionalizadas com diferentes infusões; de amostra tingida com corante reativo (controlo positivo); de amostra apenas pré-tratada por <i>Bioscouring</i> 3 (controlo negativo).....	78
Figura 40 - Estudo da atividade antimicrobiana de amostras funcionalizadas, recorrendo-se ao método qualitativo, por presença/ausência de halos de inibição (A), e ao método quantitativo, por contagem de unidades formadoras de colónias (B).	83
Figura 41 - Durabilidade dos acabamentos: Intensidade de cor, K/S, iniciais e após o 1º e o 2º ciclo de lavagens.....	86
Figura 42 - Durabilidade dos acabamentos: Diferença absoluta de cor, ΔE , iniciais e após o 1º e o 2º ciclo de lavagens.	87

Figura 43 - Amostras tingidas com corante vermelho reativo para avaliação dos pré-tratamentos.....	101
Figura 44 - Amostras branqueadas enzimaticamente (1.1 até 7.2); amostra apenas pré-tratada por " <i>Bioscouring 3</i> " (controlo negativo); amostras branqueada quimicamente (controlo positivo).....	101
Figura 45 - Amostras funcionalizadas com 10, 50 e 100 % de infusão de ameixas vermelhas.	102
Figura 46 - Amostras funcionalizadas com 10, 50 e 100 % de infusão de mirtilos.....	102
Figura 47 - Amostras funcionalizadas com 10, 50 e 100 % de infusão de hibisco flor.	102
Figura 48 - Amostras funcionalizadas com 10, 50 e 100 % de infusão de tomilho.....	102
Figura 49 - Amostras funcionalizadas com 10, 50 e 100 % de infusão de azeitonas pretas..	102
Figura 50 - Amostras funcionalizadas com 10, 50 e 100 % de infusão de pó de café gasto..	102
Figura 51 - Amostras funcionalizadas com 10, 50 e 100 % de infusão de cravo-da-índia.....	103
Figura 52 - Amostra funcionalizadas em sistema ternário com 1 e 5 % de quitosano + 50 % de cada infusão.	103
Figura 53- Valores de coordenada b* obtidos nas amostras branqueadas (controlo negativo corresponde a uma amostra apenas pré-tratada por <i>Bioscouring 3</i> , sem processo de branqueamento; controlo positivo corresponde a uma amostra branqueada quimicamente).	104
Figura 54 - Curva de calibração com ácido gálico para quantificação dos compostos fenólicos pelo método de Folin-Ciocalteu.....	104
Figura 55 - Tempos de absorção da gota em amostras de tecido funcionalizadas com diferentes concentrações de cada infusão testada, e sem adição de mediador ao banho de funcionalização, para 2 h de tratamento.	105
Figura 56 - Tempos de absorção da gota em amostras de tecido funcionalizadas com diferentes concentrações de cada infusão testada, e com adição de mediador ao banho de funcionalização, para 2 h de tratamento.	105
Figura 57 - Testes de significância estatística: determinação do fator F dos resultados das Figuras 16, 29 e 30.	106
Figura 58 - Exemplo de relatório emitido pelo programa Labsphere com os resultados de proteção UV.	107

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Características de algumas fibras de origem natural (adaptado de (Ammayappan et al., 2013)).....	5
Tabela 2 - Características de algumas fibras de origem natural (adaptado de (Ammayappan et al., 2013)) (cont.).....	6
Tabela 3 - Algumas propriedades do algodão (Ferreira et al., 2018).....	7
Tabela 4 - Composição química típica da fibra de algodão (Negm & Sanad, 2020; Wakelyn, 2006).....	8
Tabela 5 - Alguns polifenóis e suas estruturas químicas e descrição	15
Tabela 6 - Alguns polifenóis e suas estruturas químicas e descrição (cont.).....	16
Tabela 7 - Percepção visual da diferença de cor consoante intervalo de ΔE	21
Tabela 8 - Características da radiação solar que atinge a superfície terrestre (W. D. Schindler & Hauser, 2004c).....	22
Tabela 9 - Resistividade superficial associada ao uso prático de têxteis com acabamento antiestático, em ambiente de 65 % de humidade do ar relativa (W. D. Schindler & Hauser, 2004a).....	26
Tabela 10 - Propriedades da enzima <i>NewZyme 480 L</i>	30
Tabela 11 - Propriedades da enzima <i>NewPrep 3000 L</i>	30
Tabela 12 - Propriedades da enzima <i>Adilase EFR</i>	30
Tabela 13 - Propriedades da enzima <i>Adilase EFR</i> (cont.).....	31
Tabela 14 - Propriedades da enzima <i>NewCat Supreme 200 L</i>	31
Tabela 15 - Propriedades da enzima <i>NewCell Supreme 22500 L</i>	31
Tabela 16 - Propriedades da enzima <i>NewCell Supreme 22500 L</i> (cont.).....	32
Tabela 17 - Propriedades da enzima <i>Mazylite Bleach Conc 57</i>	32
Tabela 18 - Propriedades da enzima <i>NewLite Base 268</i>	32
Tabela 19 - Lista de produtos utilizados.....	33
Tabela 20 - Quadro orientador para preparação dos vários banhos de <i>bioscouring</i>	35
Tabela 21 - Quadro orientador para preparação dos vários banhos de branqueamento enzimático	36
Tabela 22 - Lista de produtos naturais testados, com referência a alguns compostos fenólicos tipicamente associados	38

Tabela 23 - Lista de produtos naturais testados, com referência a alguns compostos fenólicos tipicamente associados (cont.)	39
Tabela 24 - Lista de produtos naturais testados, com referência a alguns compostos fenólicos tipicamente associados (cont.)	40
Tabela 25 - Quadro orientador para preparação das soluções para a curva de calibração com ácido gálico.....	42
Tabela 26 - Quadro orientador para preparação dos diferentes banhos de funcionalização.	45
Tabela 27 - Quadro orientador para preparação dos diferentes banhos de funcionalização (cont.)	46
Tabela 28 - Quadro orientador para preparação do banho de tingimento.....	47
Tabela 29 - Resultados obtidos no duplicado do branqueamento enzimático que revelou melhores resultados (branqueamento com celulase e TAED a 50 °C)	59
Tabela 30 – Valores mais elevados de tempos de absorção da gota obtidos em amostras funcionalizadas em sistema ternário lacase/quitosano/infusão	70
Tabela 31 - Valores mais baixos de tempos de absorção da gota obtidos em amostras funcionalizadas em sistema ternário lacase/quitosano/infusão	72
Tabela 32 - Valores mais baixos de tempos de absorção da gota obtidos em amostras funcionalizadas em sistema ternário lacase/quitosano/infusão (cont.)	73
Tabela 33 - Valores mais baixos de UPF médio obtidos na testagem da proteção UV	79
Tabela 34 – Resultados de resistividade elétrica obtidos na testagem da propriedade antiestática de amostras funcionalizadas e de uma amostra apenas pré-tratada por <i>Bioscouring 3</i> (controlo negativo).....	80
Tabela 35 - Durabilidade do acabamento de repelência à água: tempos de absorção da gota antes e depois de 1 ciclo de lavagem.....	85
Tabela 36 - Lista dos equipamentos utilizados ao longo da realização do trabalho de dissertação	99
Tabela 37 - Lista dos equipamentos utilizados ao longo da realização do trabalho de dissertação (cont.).....	100
Tabela 38- Lista dos equipamentos utilizados ao longo da realização do trabalho de dissertação (cont.)	101
Tabela 39 - Restantes resultados de resistividade elétrica obtidos na testagem da propriedade antiestática de amostras funcionalizadas	108

ABREVIATURAS E SIGLAS

<i>D. O.</i>	Densidade ótica
ECE	“European Colourfastness Establishment”
FT-IR	Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier
UPF	Fator de Proteção Ultravioleta
I&D	Inovação e Desenvolvimento
LB	<i>Luria Bertani</i>
owf	“of weight fibre”
PMEs	Pequenas e Médias Empresas
<i>RB</i>	Relação de banho (em função do peso da amostra)
(TAED) $C_{10}H_{16}N_2O_4$	Tetracetileno diamina
γ_c	Tensão superficial do substrato
γ_l	Tensão superficial do líquido
UV	Ultravioleta
CFU	Unidades formadoras de colónias

CAPÍTULO 1 | INTRODUÇÃO

Neste capítulo é feita uma breve apresentação da entidade de acolhimento do estágio onde se desenvolveu o trabalho. Adicionalmente, será feito o enquadramento deste tema no contexto atual de posicionamento da Indústria Têxtil e de Vestuário no mundo, e apresentar-se-ão os objetivos associados ao desenvolvimento do tema de dissertação.

1.1 CARACTERIZAÇÃO DA ENTIDADE DE ACOLHIMENTO

Este trabalho de dissertação foi desenvolvido nas instalações do Centro Tecnológico das Indústrias Têxteis e de Vestuário, CITEVE, durante o período de estágio definido para a sua realização.

O CITEVE (Figura 1) é um Centro Tecnológico dedicado à Indústria Têxtil e de Vestuário em Portugal, ativo desde 1989 e sediado em Vila Nova de Famalicão, com delegações comerciais no Paquistão, na Tunísia, no Brasil, no Chile, na Argentina e no México. Trata-se de uma organização privada e sem fins lucrativos, disponibilizando um portfólio de serviços que inclui ensaios laboratoriais, certificação de produtos, consultoria técnica e tecnológica, I&D + Inovação, formação, e moda e design, dedicando 90 % do seu trabalho a PMEs com base na região Norte de Portugal (*Sobre o Citeve*, n.d.).



Figura 1 - CITEVE, Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário.

Sendo esta uma organização de referência a nível nacional e europeu, e com o intuito de promover a inovação e o desenvolvimento da Indústria Têxtil e do Vestuário, a missão do CITEVE é apoiar a evolução das capacidades técnicas e tecnológicas das indústrias têxtil e do vestuário, através do fomento e da difusão da inovação, da promoção da melhoria da qualidade e do suporte instrumental à definição de políticas industriais para o sector (*Missão e Valores*, n.d.; *Sobre o Citeve*, n.d.).

Através de uma relação estreita com as empresas e um vasto conhecimento da realidade e desempenho do setor, esta organização tem um papel importante na definição e implementação de políticas públicas. O CITEVE, para além de ser prestador de serviços e promotor do conhecimento e da informação, posiciona-se ainda estrategicamente entre a academia (universidades) e as empresas (*Sobre o Citeve*, n.d.).

Procurando ser confiável, criativo, competente e cooperante, o CITEVE marca uma posição de reconhecimento por associados, clientes, parceiros e concorrentes. Tem ainda como valores regentes da sua atuação a inovação e criatividade, a idoneidade, conhecimento e qualidade, a integridade, independência e transparência, a cooperação e lealdade, e a responsabilidade social e ambiental (*Missão e Valores*, n.d.).

1.2 ENQUADRAMENTO

A Indústria Têxtil e de Vestuário constitui atualmente um dos maiores setores económicos a nível global, apresentando-se ainda em constante crescimento. Este facto deve-se principalmente ao aumento populacional, com especial influência dos países em desenvolvimento, ao crescimento nos hábitos de consumo das populações, às diversas possibilidades de aplicação dos têxteis em várias áreas, desde a indústria aos usos do quotidiano, e aos processos de produção em massa que se têm vindo a desenvolver e a implementar. A produção anual de têxteis ultrapassou assim as 100 mil milhões de unidades produzidas em 2015, esperando-se ainda um aumento de 63 % no consumo de vestuário até 2030 (Le, 2018; Negm & Sanad, 2020).

Os dados recolhidos entre 1960 e 2017 permitiram perceber que a produção de fibras têxteis “per capita” a nível mundial mais do que duplicou, passando de 5 a 12,6 Kg. Este aumento apresentou especial impacto no crescimento económico a nível mundial, tendo sido neste aspeto um fator positivo. Como exemplo, a produção mundial de algodão nos anos de 2018 e 2019 foi de 26,26 milhões de toneladas, com um custo médio de 1,75 \$/Kg de fibra de algodão (Negm & Sanad, 2020).

Atualmente, a maior parte dos tratamentos de fibras têxteis à superfície são modificações de natureza química ou física. Associados a estes tratamentos estão algumas desvantagens como o uso de grandes quantidades de solventes e de químicos perniciosos e o elevado consumo de água e energia (Ferreira et al., 2018). Atendendo a estas crescentes preocupações ambientais, tornou-se premente o desenvolvimento de métodos mais sustentáveis de obtenção dos produtos têxteis. O uso de enzimas constitui uma viável alternativa com inúmeras vantagens associadas (Araújo et al., 2008; Shen, 2019).

As enzimas, substâncias orgânicas de natureza geralmente proteica, são conhecidas pela sua capacidade de catalisar reações com elevada eficácia. Por apresentarem especificidade para certas substâncias, atuam através da sua composição ou decomposição atuando em determinadas condições de temperatura, *pH* e concentração de substrato e enzima, permitindo o consumo de menos energia (Marroques, 2020).

Tipicamente, as enzimas são muito utilizadas em áreas da biotecnologia, como a indústria alimentar, a indústria farmacêutica e até na produção de detergentes e álcoois. Adicionalmente, tem estado cada vez mais em voga a sua aplicação na indústria têxtil, onde já existem estabelecidos a nível industrial alguns processos que recorrem à sua utilização (Marroques, 2020).

No entanto, para que seja possível obter métodos eficientes e produtos finais de qualidade, o recurso a enzimas para estas aplicações precisa ainda de melhorias de forma a ultrapassar certas limitações, tais como os curtos intervalos de *pH* em que estas se apresentam ativas, podendo haver inibição da sua atividade por agentes alcalinos, antissépticos ou ácidos, e a dificuldade de recuperação das mesmas após serem destruídas.

Como resultado do elevado consumo de têxteis, tanto a sua produção como a complexidade das suas composições têm vindo a aumentar exponencialmente (Le, 2018; Piribauer & Bartl, 2019; Quartinello et al., 2018).

Muitos dos produtos têxteis têm um curto a médio prazo de vida, sendo compostos por misturas de polímeros sintéticos e naturais. Um bom exemplo disto são as peças de vestuário tipicamente compostas por mistura de algodão e poliéster. A produção de fibras naturais exige o consumo em grande escala de energia e de químicos baseados em recursos não renováveis,

pelo que a adoção de processos mais sustentáveis e de uma maior consciencialização ambiental é imperativo (Y. Wang, 2006).

Em suma, além do curto ciclo de vida dos produtos têxteis, estes são sujeitos a processos de fabricação tóxicos e a descartes inadequados. O presente trabalho procura assim abordar estas preocupações, desenvolvendo alternativas aos processos de tratamento e funcionalização mais viáveis e amigos do ambiente. Idealmente, obter-se-á um produto final que seja coerente com os requisitos de qualidade e permita assim aumentar o ciclo de vida dos têxteis à base de algodão.

1.3 OBJETIVOS DO ESTUDO

O presente tema de dissertação teve como principal objetivo a exploração de várias classes de enzimas para o desenvolvimento de métodos de pré-tratamento de fibras têxteis e, principalmente, para a obtenção de propriedades funcionais à sua superfície. Adotou-se como foco durante o desenvolvimento destes procedimentos alternativos aos convencionais, uma preocupação para que apresentassem assim uma abordagem mais sustentável, procurando sempre condições de tratamento mais neutras, desde gamas de pH neutros ou próximos da neutralidade, temperaturas mais baixas e tempos de tratamento mais curtos.

Algumas das propriedades funcionais que se desejou obter foram repelência à água, propriedades antiestáticas, proteção UV e atividade antimicrobiana, tendo-se realizado testes específicos de caracterização das superfícies modificadas para avaliação do sucesso dos tratamentos de funcionalização. Para aferição da durabilidade dos acabamentos funcionais obtidos, procedeu-se à simulação de condições de uso real, com aplicação de ciclos de lavagem das amostras têxteis.

Neste trabalho, pretendeu-se investigar fibras de origem natural, sendo que para esse efeito se trabalhou com amostras de um tecido composto 100 % por algodão.

CAPÍTULO 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O Capítulo 2 faz uma revisão da literatura já existente relativa ao tema em estudo. Abordam-se três temas em específico, começando pelos substratos naturais, com foco no algodão. De seguida, é feita uma revisão dos tratamentos existentes aplicados às fibras têxteis, divididos entre pré-tratamentos e acabamentos. Por fim, no último subcapítulo aborda-se o tema “Têxteis funcionais”.

2.1 SUBSTRATOS NATURAIS

Uma fibra têxtil pode ser designada como uma qualquer substância com um comprimento pelo menos 100 vezes superior ao seu diâmetro, que possua as características necessárias à sua fiação e tecelagem (B. M. G. Guimarães, 2014).

Os materiais desenvolvidos a partir de fibras têm revelado desde sempre um enorme potencial na melhoria da qualidade da vida humana. As fibras podem ser de origem natural ou sintética. As fibras naturais podem ser animais (fibras de natureza proteica), vegetais (fibras constituídas por arranjos de celulose e lignina) ou minerais (fibras constituídas principalmente por silicatos), sendo todas obtidas da natureza e consideradas ecológicas (Ferreira et al., 2018).

Em regra, fibras naturais de origem vegetal são compostas maioritariamente por celulose, hemicelulose, lignina, pectina, ceras e substâncias solúveis em água. As diferenças observadas na composição química, parâmetros estruturais e propriedades dizem respeito às diferentes formas de extração/obtenção, variedade da espécie, região de cultivo, condições climáticas e idade da planta (Ferreira et al., 2018; B. M. G. Guimarães, 2014). As Tabelas 1 e 2 fazem uma comparação entre três fibras naturais muito comuns.

Tabela 1 - Características de algumas fibras de origem natural (adaptado de (Ammayappan et al., 2013))

Fibra	Vantagens	Desvantagens
Algodão	Macio; fácil de tingir; fácil de lavar; durável	Amarrota facilmente se não tiver um acabamento próprio; sujeito ao crescimento de microrganismos; inflamável

Tabela 2 - Características de algumas fibras de origem natural (adaptado de (Ammayappan et al., 2013))
(cont.)

Fibra	Vantagens	Desvantagens
Juta	Forte; durável; fácil de tingir	Rígido; amarrota e encolhe facilmente se não tiver um acabamento próprio; sujeito ao crescimento de microrganismos
Lã	Resistente; não amarrota; fácil de tingir; repelente à água; não inflamável	Suscetível a traças e outras infestações se não tiver um acabamento próprio

O algodão é a fibra têxtil natural mais comum e produzida a nível global, muito devido à sua força, leveza e boa capacidade de absorção. A Figura 2 ilustra a distribuição de consumo de fibras em 2015 consoante a sua natureza, sendo possível observar que apenas as fibras sintéticas apresentaram uma maior procura que as de algodão (Negm & Sanad, 2020; Palamutcu, 2017).

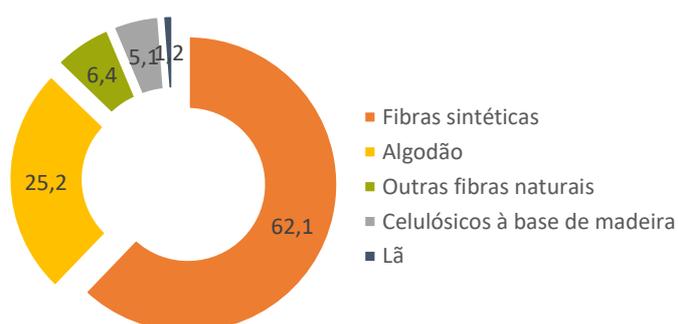


Figura 2 - Distribuição (em %) do consumo de fibras a nível mundial, no ano de 2015 (adaptado de (Palamutcu, 2017)).

2.1.1 ALGODÃO

O algodão, apresentado na Figura 3, é uma fibra proveniente da semente do algodoeiro, planta do género *Gossypium* (B. M. G. Guimarães, 2014).

Trata-se de uma fibra descontínua, com um comprimento que varia tipicamente de 22 a 32 *mm*, resultando dos filamentos da semente do algodão (tricoma), que crescem como células individuais diferenciadas das células da semente em desenvolvimento. Geralmente, as fibras de

algodão com maior comprimento são consideradas de maior qualidade. Cada semente produz 5000 a 20000 fibras. As fibras de linter são fibras do algodão mais pequenas (apenas 1,5 a 10 mm de comprimento) mas mais fortes, e que aderem mais fortemente à semente (Le, 2018; Palme, 2017; Wakelyn, 2006).



Figura 3 - Semente do algodão, proveniente do algodoeiro, planta do género.

A Tabela 3 resume alguns intervalos típicos esperados para as propriedades associadas à fibra de algodão.

Tabela 3 - Algumas propriedades do algodão (Ferreira et al., 2018)

Propriedade	Intervalo de valores
Densidade (g/cm^3)	1,5 – 1,6
Força de tensão (MPa)	287,0 – 800,0
Dureza (GPa)	5,5 – 13,0
Alongamento (%)	3,0 – 10,0
Força de tensão específica ($\frac{\text{força de tensão}}{\text{densidade}}$)	190,0 – 530,0

A composição típica de uma fibra de algodão encontra-se descrita na Tabela 4. Esta é composta maioritariamente por celulose (cerca de 94 %). As fibras têxteis com uma maior razão entre a área de superfície e a densidade linear geralmente revelam maior percentagem de conteúdo não celulósico, ou seja, proteínas, aminoácidos, compostos de azoto, ceras, substâncias pécnicas, ácidos orgânicos e uma quantidade muito pequena de pigmentos (Negm & Sanad, 2020; Wakelyn, 2006).

Tabela 4 - Composição química típica da fibra de algodão (Negm & Sanad, 2020; Wakelyn, 2006)

Constituinte	Composição (% de peso seco)	
	Valor típico (%)	Variação (%)
Celulose	94,0	88,0 – 96,0
Proteína	1,3	1,1 – 1,9
Substâncias pécticas	0,9	0,7 – 1,2
Cinza	1,2	0,7 – 1,6
Ceras	0,6	0,4 – 1,0
Açúcares totais	0,3	0,1 – 1,0
Ácidos orgânicos	0,8	0,5 – 1,0
Pigmentos	<i>vestigial</i>	–
Outros	0,9	–

A morfologia de uma fibra de algodão madura encontra-se esquematizada na Figura 4. A maior parte dos componentes não celulósicos encontram-se nas camadas externas da fibra do algodão (Segal & Wakelyn, 1985).

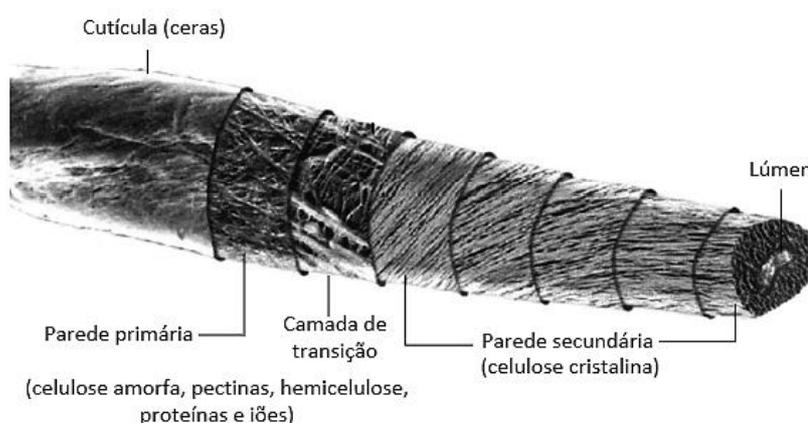


Figura 4 - Representação esquemática das várias camadas que compõem uma fibra de algodão madura e respetivos componentes típicos (adaptado de (Segal & Wakelyn, 1985)).

A produção do fio de algodão requer uma variedade de etapas, por forma a garantir a qualidade do produto final. O fio de algodão é o conjunto de fibras ou filamentos torcidas entre si ou dispostas juntas de forma a se obter um cordão contínuo para posterior processamento (Kelly et al., 2015; Negm & Sanad, 2020).

Após a obtenção dos fios de algodão e testagem da sua qualidade, a próxima etapa passa por produzir a tela, constituída por fios que formam a teia e a trama de um têxtil, podendo-se formar diferentes estruturas e composições. Assim, é possível produzir-se um tecido (Figura 5a) ou uma malha (Figura 5b), tendo-se sempre em atenção certas características e especificações do fio a trabalhar, como a sua uniformidade, força e resistência à abrasão (Kelly et al., 2015; Tavares, 2017).

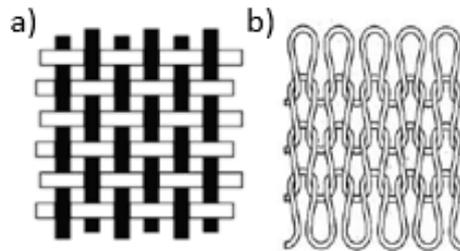


Figura 5 - Estrutura da teia e trama de um tecido (a) e de uma malha (b) (adaptado de (Tavares, 2017)).

2.2 TRATAMENTOS APLICADOS ÀS FIBRAS TÊXTEIS

No processamento de um produto têxtil, é preciso considerar todas as etapas, desde a fibra até à confeção da peça. Assim, numa fase inicial do têxtil, procede-se ao seu pré-tratamento, necessário principalmente para eliminação das impurezas presentes nas fibras, para aumento da sua hidrofiliidade e conseqüente preparação do mesmo para os processos de funcionalização. De seguida, o tecido é sujeito aos tratamentos necessários para o seu acabamento e obtenção de propriedades funcionais. Desta forma, um bom pré-tratamento é fulcral para se atingir um acabamento eficiente.

O uso de enzimas na indústria têxtil é um exemplo da biotecnologia branca, e a sua investigação e aplicação tem vindo a aumentar ao longo do tempo em prol do uso de processos químicos (Shen, 2019).

As principais enzimas usadas na indústria têxtil são hidrolases e oxidoredutases. As hidrolases mais usadas incluem as amilases, celulasas, proteases e pectinases. As oxidoredutases de maior interesse no tratamento de têxteis são as catalases e as lacases (Ferreira et al., 2018; Shen, 2019).

2.2.1 PRÉ-TRATAMENTO DOS SUBSTRATOS TÊXTEIS

Os processos de pré-tratamento podem ser vários, dependendo principalmente das necessidades de preparação da fibra têxtil em questão. No entanto, o objetivo base não é muito variável, pretendendo-se nesta fase preparar o tecido para posterior acabamento, com principal foco na obtenção de um tingimento uniforme e de propriedades funcionais com boa durabilidade (Colombi et al., 2021).

- **Desencolagem**

Em tecidos feitos de algodão ou misturas, os fios são revestidos por uma substância conhecida por encolante, uma goma que serve como agente lubrificante e de proteção durante a tecelagem, fortalecendo os fios e impedindo assim que quebrem. Vários compostos são usados para esta finalidade, de entre os quais o amido e seus derivados são os mais comuns devido à elevada capacidade de formação de um filme de revestimento, fácil disponibilidade e relativo baixo custo. No entanto, a remoção imprópria desta substância resulta num tecido irregular e com um acabamento pouco consistente, com imperfeições no seu tingimento (Konczewicz & Kozłowski, 2012; Singh & Khajuria, 2017).

O tratamento convencional para remoção do encolante inclui o uso de ácidos e bases, ou o uso de agentes oxidantes a elevadas temperaturas. Esta via química não apresenta uma eficiência suficiente e ainda danifica o tecido (Singh & Khajuria, 2017).

O desenvolvimento de um método mais viável é premente. Alguns estudos foram já desenvolvidos recorrendo ao uso da enzima α -amilase, dado que esta consegue decompor amido em dextrina e açúcar que, dada a sua solubilidade, podem ser facilmente removidos com água. As vantagens associadas a esta alternativa enzimática incluem a menor geração de efluentes químicos e o melhoramento das condições de trabalho (Konczewicz & Kozłowski, 2012; Singh & Khajuria, 2017).

Um outro método que se pode aplicar neste processo de desencolagem recorre a vapor, sendo necessária uma nova geração de amilases caracterizadas pela sua elevada eficiência na degradação do amido a elevadas temperaturas, permitindo uma redução significativa do tempo despendido para esta etapa (Konczewicz & Kozłowski, 2012).

- **Limpeza biológica (*Bioscouring*)**

Este tratamento de limpeza baseia-se na remoção de substâncias presentes nas fibras de algodão, desde poeiras, óleos e gomas, a impurezas não fibrosas como restos de fragmentos de sementes (Ali et al., 2017).

Para além de celulose, o algodão contém compostos naturais da sua parede primária, como ceras, pectinas, hemicelulose, proteína, lignina e sais minerais, responsáveis pelas propriedades hidrofóbicas que afetam os resultados finais do seu tratamento. Convencionalmente, recorre-se a uma fervura com *pH* alcalino (e altas temperaturas) para assegurar a remoção destes compostos (tipicamente, com recurso a hidróxido de sódio). O resultado é um elevado consumo de energia e água, podendo ainda danificar o material celulósico, verificando-se perda de peso e força do tecido (Opwis et al., 2006; Singh & Khajuria, 2017; Y. Wang, 2006). O processo, tradicionalmente denominado “fervura alcalina”, permite um aumento do conteúdo celulósico da fibra têxtil para 99 %. No entanto, dada as condições exigidas, é considerado um dos mais agressivos de todos os processos da indústria têxtil, tanto em termos ambientais como para as fibras (Colombi et al., 2021).

O recurso a enzimas apresenta-se como uma possibilidade existindo ainda a vantagem de estas não destruírem a estrutura celulósica, prevenindo os danos originados no material fibroso. Várias enzimas têm vindo a ser estudadas para este processo, como é o caso das pectinases (empregues para remoção da pectinas), celulases, proteases (para remoção de proteínas) e lipases (remoção de óleos e gorduras), para substituição do processo tradicional de base alcalina (Ali et al., 2017; Colombi et al., 2021; Singh & Khajuria, 2017).

Este tratamento permite a obtenção de melhores propriedades de humedecimento da fibra, facilitando a seguinte etapa de branqueamento e também resultando numa melhor coloração final do tecido (Konczewicz & Kozłowski, 2012).

Numa escala laboratorial, as enzimas testadas por Ossola e Galante, em 2004, apresentaram a seguinte ordem decrescente de eficiência de *bioscouring*: pectinase foi a que revelou melhores resultados, seguida da xilanase, galactomanase e protease, que apresentaram resultados idênticos e, por fim, lipase e lacase. Numa escala piloto, a enzima pectinase demonstrou melhores resultados do que o tratamento químico convencional (Konczewicz & Kozłowski, 2012). Um estudo mais recente conduzido por cientistas alemães revelou perdas significativas no peso

e nas forças de tensão das fibras de algodão tratadas com pectinases e celulasas ao fim de apenas 3 h (Ali et al., 2017).

Entre todas as enzimas passíveis de atuar na limpeza biológica de fibras têxteis de algodão, parece ser consenso geral o potencial das pectinases, uma vez que as pectinas são o constituinte não celulósico mais importantes e complexas da parede primária das fibras, e a sua degradação e solubilização facilita a remoção de ceras e triglicerídeos hidrofóbicos, aumentando assim a capacidade de absorção de água por parte do tecido uma vez que expõe mais grupos polares hidroxilo da celulose (Colombi et al., 2021).

- **Branqueamento**

Todas as fibras naturais ou à base de celulose regenerada possuem impurezas indesejáveis de cor tipicamente amarelada. Por este motivo, na preparação de um tecido para os processos de funcionalização/acabamento, com principal destaque para o tingimento, é necessário branqueá-lo, eliminando assim as impurezas que lhe conferem a sua cor original (Usluoğlu & Arabaci, 2015).

Os tratamentos tradicionais de branqueamento oxidativo de materiais celulósicos recorrem a peróxido de hidrogénio (H_2O_2), em alternativa aos compostos com cloro, como é o caso de hipoclorito e clorito de sódio ($NaClO$ e $NaClO_2$, respetivamente), uma vez que o peróxido de hidrogénio se decompõe em água e oxigénio, não representando um problema ambiental de poluição. No entanto, para se formar oxigénio suficiente no banho de branqueamento, é necessário um pH de 10 a 11 e o uso de elevadas quantidades de água. Um processo de branqueamento pode ainda ser redutor, utilizando-se agentes redutores como o dióxido sulfúrico ou o hidrossulfito de sódio (Ali et al., 2017; Tavares, 2017; Y. Wang, 2006).

Em qualquer um dos métodos convencionais adotados, é necessário recorrer a valores de temperatura elevados, meios alcalinos, utilização de catalisadores e de grandes quantidades de água. É ainda necessário recorrer a estabilizadores de natureza orgânica ou inorgânica para estabilização/controlo da reação de peróxido de hidrogénio, evitando assim a danificação das fibras (Reis et al., 2017; Tavares, 2017).

Três alternativas aos métodos convencionais têm vindo a ser alvo de vários estudos. Estas baseiam-se no desenvolvimento de métodos de branqueamento enzimáticos com peroxidases,

lacases e glucose oxidases, mais sustentáveis, exploradas tanto na indústria têxtil como na indústria do papel (Buschle-Diller et al., 2001).

Um branqueamento ineficaz pode resultar em tingimentos não uniformes, com cores amareladas e fraca solidez da cor. Um tecido mal preparado para o tingimento resulta tipicamente em manchas, fruto da presença de impurezas não eliminadas, como óleos e ceras, que afetam negativamente a atuação e/ou fixação dos corantes utilizados (Tavares, 2017).

O método mais direto para avaliação da eficácia do processo de branqueamento consiste na leitura do grau de branco do tecido, em espectrofotómetro, recorrendo à escala de Berger ou de CIELab (Tavares, 2017). Um algodão pré-tratado e branqueado comercialmente tende a apresentar um grau de branco no intervalo 72-74 (Buschle-Diller et al., 2001).

2.2.2 ACABAMENTO DOS SUBSTRATOS TÊXTEIS

Os processos de acabamento, além de determinarem a finalidade de um artigo têxtil, promovem ainda um aumento da sua qualidade e da sua durabilidade. Estes têm como objetivo alterar a composição química dos tecidos a que são aplicados, existindo o requisito da verificação de diferenças estruturais entre uma análise inicial e uma mesma análise final, após o acabamento (Ammayappan et al., 2013; W. D. Schindler & Hauser, 2004b).

Os processos de acabamento podem ser caracterizados de duas formas diferentes consoante a sua finalidade, podendo assim ser estéticos ou funcionais. Um acabamento estético modifica o aspeto e características sensoriais do tecido, enquanto que um acabamento funcional melhora o seu desempenho tendo em conta a sua finalidade (Ammayappan et al., 2013).

Tradicionalmente, apenas após o tingimento do tecido se procede com o(s) restante(s) processo(s) de acabamento. Estes acabamentos podem ser duráveis, mantendo as suas propriedades ao longo de vários ciclos de lavagem e exposição, ou não duráveis, caso as suas propriedades características apenas sejam necessárias temporariamente ou quando o tecido em causa não é tipicamente lavado e seco (W. D. Schindler & Hauser, 2004b).

Em regra, o acabamento corresponde a uma solução ou emulsão que contém o químico ativo responsável pela funcionalização. O uso de solventes orgânicos tende a ser evitado e apenas se

aplica em casos restritos, devido aos seus custos e aos riscos e perigos associados ao seu uso (W. D. Schindler & Hauser, 2004b).

Numa abordagem mais sustentável, as lacases têm vindo a ser investigadas, uma vez que estas, em exemplo, catalisam a polimerização de compostos fenólicos oxidados na superfície das fibras têxteis. Esta enzima é uma oxidorreductase que atua na presença de oxigénio, produzindo água como subproduto. Ao contrário de outras enzimas, que apresentam elevada especificidade para determinados substratos, as lacases são algo “inespecíficas”, e catalisam a oxidação de um eletrão de uma grande variedade de substâncias orgânicas e inorgânicas (Garcia-Ubasart et al., 2012; Kalia et al., 2014; Zille, 2005).

- **Compostos Fenólicos**

Os compostos fenólicos compõem o maior grupo de compostos bioativos e formam-se como metabolitos secundários das plantas, adotando algumas funções, incluindo contribuir para a sua pigmentação, serem agentes protetores contra a radiação ultravioleta (UV) e atraírem polinizadores. Estes são caracterizados por possuírem anéis aromáticos com um ou mais substituintes hidroxílicos e os seus grupos funcionais, responsáveis pela sua atividade antioxidante (Blainski et al., 2013; Janiques et al., 2013; Kim et al., 2018; Xu et al., 2017). Consoante a sua estrutura química, estes podem ser classificados de diferentes formas: ácidos fenólicos; flavonoides; estilbenos; ou taninos (Figura 6).

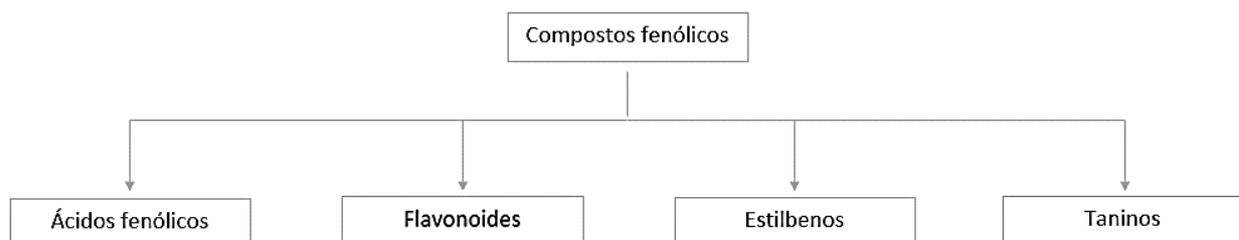


Figura 6 - Classes de polifenóis.

Os flavonoides existem na forma de β -glucosídeos. A sua natureza química e compostos bioativos dependem de fatores como a sua estrutura molecular e grau de polimerização. Possuem um grande potencial como agentes redutores, antioxidantes por doação de hidrogénios e supressores de oxigénio. Os ácidos fenólicos são derivados hidroxilados de ácido benzoico e

ácido cinâmico, possuindo grande potencial como agentes bioativos pelas suas capacidades antioxidantes e anti-inflamatórias (Kim et al., 2018).

O teor em polifenóis numa planta, fruta ou vegetal pode ser influenciado por fatores como a maturação, a espécie, as práticas de cultivo, a origem, as condições de crescimentos e colheita, e o processo de armazenamento (Janiques et al., 2013).

Um fruto de cor vermelha ou azul, como ameixas e mirtilos, são uma importante fonte de compostos fenólicos, bem como frutas cítricas, mas também especiarias, café, vinho e algumas hortaliças.

A determinação quantitativa de compostos fenólicos está dependente da sua complexidade estrutural e diversidade. Assim, vários métodos têm já vindo a ser desenvolvidos, de entre os vários, métodos cromatográficos, o método *ABTS*^{·+} e o método de reagente de *Folin-Ciocalteu*, os últimos métodos quantitativos da atividade antioxidante, embora o último seja o mais específico para compostos fenólicos. Estes testes baseiam-se em reações colorimétricas, recorrendo a um espectrofotómetro UV-Vis, sendo por isso fáceis de executar, rápidos e de baixo custo (Blainski et al., 2013).

As Tabelas 5 e 6 representam a estrutura química de alguns polifenóis de referência.

Tabela 5 - Alguns polifenóis e suas estruturas químicas e descrição

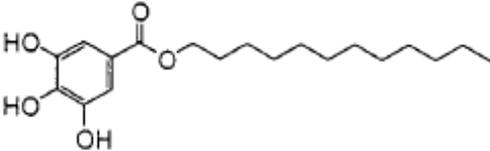
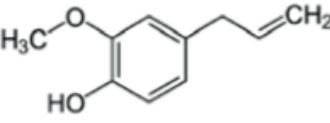
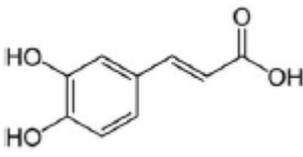
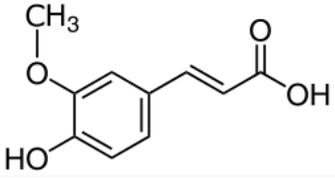
Composto fenólico	Estrutura química	Descrição
Lauril galato (também conhecido como Dodecil galato)		Utilizado como aditivo alimentar; Baixa solubilidade em água; Agente antibacteriano e antioxidante (Kubo et al., 2002).
Eugenol		Óleo incolor ou amarelado; Odor forte; Ácido fraco; Baixa solubilidade em água; Extraído do cravo-da-índia (Santana et al., 2021).

Tabela 6 - Alguns polifenóis e suas estruturas químicas e descrição (cont.)

Composto fenólico	Estrutura química	Descrição
Ácido cafeico		É um ácido hidroxicinâmico; Encontrado em sementes, frutas e vegetais; Agente antioxidante (Bocco, 2013).
Ácido ferúlico		É um ácido hidroxicinâmico; Encontrado abundantemente nas frutas cítricas e algumas hortaliças (Bocco, 2013).

- **Quitosano**

O quitosano (Figura 7b) é um polissacarídeo linear composto por unidades de β -(1-4)-2-aminodeoxi-D-glucopiranosose, e é produzido através da quitina, um polissacarídeo natural presente por exemplo no exoesqueleto de crustáceos, quando o seu grau de desacetilação atinge aproximadamente 50 % (Abdel-Halim et al., 2010; Rinaudo, 2006).

A quitina (Figura 7a) tem forma $[(\beta$ -(1 \rightarrow 4)-N-acetil-D-glucosamina)]_n, sendo o polímero mais abundante a nível mundial a seguir à celulose (Rinaudo, 2006).

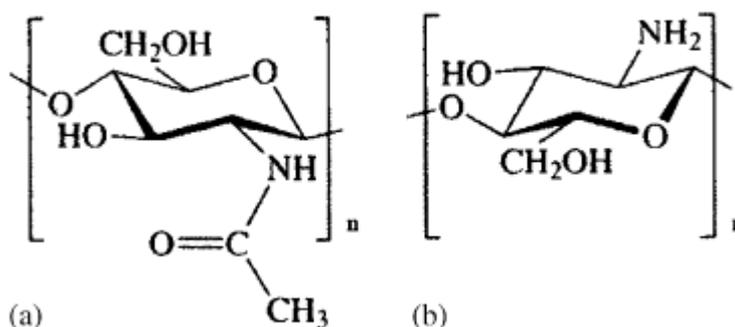


Figura 7 - Estrutura química da quitina (a) e do quitosano (b).

Este composto apresenta um grande potencial de ser aplicado numa vasta variedade de finalidades, tendo como vantagem ser biodegradável e biocompatível, apresentar atividade antimicrobiana, não ser tóxico, e apresentar versatilidade nas suas propriedades químicas e físicas (Abdel-Halim et al., 2010).

Dada a sua solubilidade em água, o quitosano tende a ser testado em solução, gel, filmes e fibras. No processo de dissolução do quitosano em meio aquoso, é necessário acidificar o meio, por exemplo, com recurso a ácido acético. Na sua forma sólida, o quitosano é um polímero semicristalino (Abdel-Halim et al., 2010; Rinaudo, 2006).

2.3 TÊXTEIS FUNCIONAIS

A globalização da Indústria Têxtil e de Vestuário e consequente aumento da competitividade entre empresas resultou num aumento das expectativas por parte dos consumidores no que respeita à relação preço-qualidade (Hu, 2008).

Aos olhos do consumidor, esta qualidade é aferida pelo apelo estético, a capacidade de manusear facilmente/graciosamente o tecido, e a sua durabilidade. Estes fatores dependem fortemente do tipo de tecido em questão e de todo o seu processo de confeção e tratamento (Hu, 2008).

Os testes que se podem aplicar a tecidos são vários, sendo esta uma área de grande importância, uma vez que permitem determinar e controlar a qualidade do produto final. (Hu, 2008).

2.3.1 TECIDO REPELENTE À ÁGUA

Os tecidos com capacidade de repelência à água têm-se revelado essenciais e bastante práticos nas mais variadas áreas do mercado, sendo produzidos para inúmeras finalidades. Um tecido hidrofóbico poderá assim ser interessante, entre outros casos, na produção de roupas de desporto, materiais para atividades de exterior, na indústria automóvel e em meios hospitalares. Um têxtil capaz de repelir água pode ainda estar associado à sua capacidade de limpeza autónoma, uma vez que a gota de água que não penetra no substrato vai arrastar as impurezas

presentes à superfície, como é exemplo o pó e outras sujidades. Algumas vantagens associadas ao acabamento de repelência podem ser secagem e passagem a ferro mais rápidas, com menor aquisição de vincos, e um aumento na resistência contra ácidos, bases e outros químicos (Hossain et al., 2009; W. D. . Schindler & Hauser, 2004).

Tipicamente, esta propriedade pode ser obtida por diferentes vias, tendo como propósito fazer com que as gotas de água não sejam absorvidas e se espalhem pelo tecido, ficando à superfície e deslizando facilmente. Teoricamente, a superfície do têxtil tem que ser capaz de suportar a pressão hidrostática exercida por uma coluna de água com pelo menos 1 m de altura antes da água penetrar o tecido (W. D. . Schindler & Hauser, 2004).

O mecanismo de repelência à água baseia-se na relação entre as tensões superficiais do líquido (γ_L) e do substrato (γ_C). Assim, para um tecido se tornar hidrofóbico, a energia livre à sua superfície tem que ser reduzida, resultando numa $\gamma_C < \gamma_L$, o que significa que as interações entre a fibra têxtil e a gota de água à sua superfície são inferiores às interações internas de coesão da gota em si (W. D. . Schindler & Hauser, 2004).

Convencionalmente, esta redução da energia livre à superfície de um têxtil pode ser obtida através da incorporação mecânica de produtos hidrofóbicos à superfície ou no interior do tecido, como é o caso de emulsões de parafina, ou através da reação química entre a superfície do têxtil e o material com propriedades repelentes, em exemplo resinas de ácidos gordos. Outra alternativa pode ainda ser a formação de um filme repelente, sendo comum recorrer-se a repelentes de silicone, com a vantagem dos tecidos ficarem mais macios e com melhor aparência (W. D. . Schindler & Hauser, 2004). No entanto, estas tecnologias apresentam o inconveniente da fraca sustentabilidade e preocupações ambientais.

Numa vertente mais sustentável, com recurso a lacases, existem já estudos envolvendo o enxerto em materiais celulósicos de compostos fenólicos como lauril galato e galato de octilo, tipicamente conhecidos pelas suas propriedades hidrofóbicas. Como exemplo, em 2010, Gaffar et al. estudou o enxerto de uma série de galatos recorrendo à sua oxidação por lacases em lã com o intuito de lhe conferir, entre outras propriedades, repelência à água (Cusola et al., 2020; Gaffar Hossain et al., 2010). Estudos mais recentes, com algodão, testaram também o uso de lipases com poliglutarato de etileno sintetizado, recorrendo a uma reação de esterificação, e obtendo resultados positivos na finalidade de conferir repelência ao substrato (Zhao et al., 2017).

Na avaliação da propriedade repelente dos tecidos em relação à água, existe uma variedade de testes a que se pode recorrer, podendo-se destacar o teste da gota estática, contabilizando-se o tempo que leva a esta ser absorvida pelo tecido, e a medição do seu ângulo de contacto (θ). Como se pode observar exemplificado na Figura 8, quanto maior o ângulo de contacto da gota de água, maior a hidrofobicidade do substrato têxtil (Gaffar Hossain et al., 2010; W. D. . Schindler & Hauser, 2004).

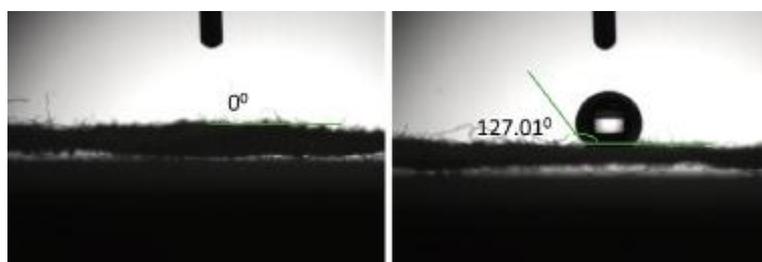


Figura 8 - Ângulos de contacto de uma gota de água ultrapura num tecido de algodão hidrofílico (à esquerda), e num tecido de algodão hidrofóbico (à direita) (Zhao et al., 2017).

2.3.2 TECIDO TINGIDO

Alternativamente aos métodos de tingimento convencionais, tem-se vindo a investigar o recurso a oxidoredutases, como lacases, em conjunto com substratos enzimáticos, como compostos fenólicos e seus derivados. Estes podem ser oxidados e polimerizados, obtendo-se assim corantes poliméricos através de reações oxidativas. Estes corantes tendem a reagir bem com fibras de origem proteica, que possuem uma quantidade abundante de grupos amina e grupos hidroxilo, que formam ligações covalentes com os corantes durante a catálise enzimática. No entanto, devido à falta de grupos amina nas fibras celulósicas, como é o caso do algodão, o processo de tingimento com corantes produzidos enzimaticamente por compostos fenólicos é um processo mais complicado, sendo ainda necessário o desenvolvimento de mais investigação nesta área (Bai et al., 2019).

Um estudo realizado em 2007 analisou o uso dos flavonoides naturais presentes no algodão como agentes fixadores de compostos fenólicos à superfície da fibra. A enzima lacase pode catalisar a oxidação dos flavonoides presentes em solução, produzindo quinonas que podem ser posteriormente polimerizadas e enxertadas na superfície do tecido. A coloração conseguida variou de amarelo a castanho consoante o flavonoide externo usado e as condições da reação. Uma maior velocidade da agitação mecânica, aumento da temperatura da reação e o uso de

solvente orgânico melhoraram o tingimento do tecido. Adicionalmente, uma vez que os flavonoides tendem a ser removidos durante o branqueamento, este processo dispensa esse pré-tratamento, resultando numa maior resistência da cor (Kim et al., 2007).

A avaliação da cor e suas variações é o parâmetro mais importante na qualificação da eficácia de um processo de tingimento, tendo em conta a perda económica e de tempo resultantes de um processo ineficaz (Hu, 2008).

Uma vez que existe uma grande variabilidade de cores, difíceis de quantificar a olho nu, e sujeitas a variações visuais consoante a luz e humidade do têxtil, é possível recorrer a testes colorimétricos realizados com recurso a espectrofotómetro.

A cor é medida em função da luz refletida por uma amostra numa variedade de comprimentos de onda, e tendo em conta que cada cor tem a sua própria refletância, definida pela percentagem de luz refletida a certo comprimento de onda. O resultado desta medição é uma curva de refletância da região visível, com percentagem (% R) em função do comprimento de onda. A Comissão Internacional de l'Eclairage, no sentido de simplificar a definição de cor, formulou um sistema, a escala de cor CIELab, em termos de valores triestímulos. Numa escala de cor uniforme (Figura 9), a diferença entre pontos traçados no espaço de cores corresponde à diferença visual identificada entre as mesmas (Giacomini, 2015; Hu, 2008; HunterLab, 2007).

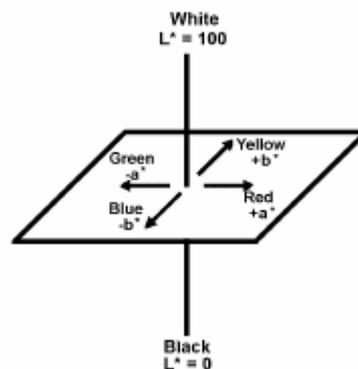


Figura 9 - Representação dos eixos L^* , a^* e b^* no espaço colorido CIELab.

Este esquema é composto por três eixos: o eixo L^* vertical, que varia de 0 (cor preta) a 100 (cor branca), e representa o difusor de reflexão perfeito; e os eixos a^* e b^* , sem um limite numérico específico. Nestes últimos, a^* positivo caracteriza cor avermelhada, a^* negativo caracteriza cor de tom verde, b^* positivo caracteriza cor amarelada e b^* negativo corresponde a coloração azulada. Os valores delta associados a este espaço de cor (ΔL^* , Δa^* e Δb^*) indicam quanto uma amostra de referência e uma amostra em análise diferem uma da outra (Equação 1

a Equação 3) sendo usualmente usados para controle de qualidade e ajuste de fórmula. (Giacomini, 2015; HunterLab, 2007).

$$\Delta L^* = L^*(amostra) - L^*(controle)$$

Equação 1

$$\Delta a^* = a^*(amostra) - a^*(controle)$$

Equação 2

$$\Delta b^* = b^*(amostra) - b^*(controle)$$

Equação 3

As coordenadas de cor obtidas pela escala CIELab permitem, através do cálculo do valor de ΔE , quantificar a variação absoluta da cor obtida nas amostras quando em comparação com a amostra controle. A equação para o cálculo do ΔE envolve as três coordenadas ΔL^* , Δa^* e Δb^* , como descrito na Equação 4 (HunterLab, 2007; Mokrzycki & Tatol, 2011).

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

Equação 4

A Tabela 7 associa a diferença de cor absoluta de uma amostra à percepção subjetiva de um observador experiente ou inexperiente (Mokrzycki & Tatol, 2011).

Tabela 7 - Percepção visual da diferença de cor consoante intervalo de ΔE

Intervalo de ΔE	Percepção
$0 < \Delta E < 1$	Diferença impercetível pelo observador.
$1 < \Delta E < 2$	Diferença apenas percetível por observadores experientes.
$2 < \Delta E < 3,5$	Diferença percetível também por observadores inexperientes.
$3,5 < \Delta E < 5$	Diferença de cor é claramente percetível.
$5 < \Delta E$	São percetíveis duas cores distintas.

Ainda, a intensidade da cor, K/S , permite avaliar quantitativamente a cor obtida pelo substrato, estando relacionada com o seu valor de refletância mínima, R , como descrito na Equação 5 (HunterLab, 2007).

$$\frac{K}{S} = \frac{\text{coeficiente de absorção}}{\text{coeficiente de dispersão}} = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

Equação 5

2.3.3 TECIDO COM PROTEÇÃO UV

A luz solar é essencial para a saúde, promovendo por exemplo a formação de vitamina D. No entanto, a exposição contínua ao sol, e consequente radiação UV, pode também apresentar os seus riscos, desde promover a aceleração do envelhecimento da pele, resultar em queimaduras solares, aparecimento de eritemas, até ao aparecimento de problemas mais graves como cancro de pele ou danos oculares (“Enjoy the Sun Safely - Textile UV Protection,” 2019; W. D. Schindler & Hauser, 2004c).

A radiação solar que atinge a superfície terrestre divide-se em grupos, consoante o seu comprimento de onda, intensidade relativa e energia média associada. Assim, como se pode observar na Tabela 8, ainda que a intensidade de radiação ultravioleta seja significativamente inferior às restantes, a energia por fotão é muito superior, sendo portanto prejudicial para a saúde humana.

Tabela 8 - Características da radiação solar que atinge a superfície terrestre (W. D. Schindler & Hauser, 2004c)

Classificação	Comprimento de onda (nm)	Intensidade relativa (%)	Energia média do fotão (kJ mol ⁻¹)
Radiação UVB	280 – 320	0,5	400
Radiação UVA ₁	320 – 360	2,4	350
Radiação UVA ₂	360 – 400	3,2	315
Radiação visível	400 – 800	51,8	200
Radiação infravermelha	800 – 3000	42,1	63

A radiação ultravioleta encontra-se dividida em três categorias consoante a frequência de ondas, existindo assim UVA, UVB e UVC. A radiação UVC, embora bastante prejudicial para a saúde humana, não chega à superfície terrestre, sendo absorvida pelo ozono atmosférico, e não constitui assim uma preocupação acrescida, como é o caso da radiação UVA e UVB.

Um método eficaz de prevenção contra os perigos associados à radiação solar passa pelo uso de peças de vestuário com um bom fator de proteção UV. Este fator (UPF) está relacionado com o tempo de exposição solar a que uma área de pele coberta pelo tecido em questão pode estar sujeita sem sofrer danos cutâneos (“Enjoy the Sun Safely - Textile Uv Protection,” 2019).

A capacidade de proteção UV de um tecido está dependente da composição química da fibra que o compõe, do tipo de construção do tecido, do seu peso, cor, humidade, espessura e encolhimento, entre outros fatores relacionados com a sua história de obtenção da fibra e produção (Kim et al., 2018). Desta forma, quanto maior a humidade a que se encontre um têxtil, menor a sua capacidade de proteção contra a radiação UV e quanto maior a intensidade da sua coloração (associada à concentração de corante usada no tingimento e à intensidade da sua cor), maior o seu valor de UPF. O encolhimento das fibras que constituem o tecido afetam de igual modo a sua capacidade de proteger contra a radiação UV, uma vez que resulta num tecido ou malha mais fechada, que impede a transmissão dos raios UV (Cristo, 2005; W. D. Schindler & Hauser, 2004c).

Kim et al., em 2018, estudou o efeito da ligação de polifenóis em fibras de algodão cationizado, com recurso a lacases, com principal intuito de aferir o efeito na capacidade de proteção UV do tecido. Os compostos fenólicos testados foram o ácido cafeico e a morina, tendo-se ambos revelado agentes ativos para proteção UV, e obtendo-se valores de UPF de 25, classificada com uma muito boa proteção (Kim et al., 2018).

Desde 1996, as exigências e critérios para um têxtil com proteção UV encontram-se já regulamentadas, existindo várias normas para o efeito, como a norma australiana *AZ/NZS 4399:1996* (pioneira e mais conhecida), a norma britânica *BS 7914:1998*, a norma americana *USA:AATCC Test Method 183-1998*, e as normas europeias *CEM Draff-1998* e *EN 13758-1:2002* (Cristo, 2005; W. D. Schindler & Hauser, 2004c).

A proteção UV de um tecido é determinada com recurso a um espectrofotómetro, que mede a transmissão de radiação UV, tendo em conta a reflexão e absorção dessa mesma radiação (Figura 10) (Cristo, 2005). Desta análise resulta o valor de UPF associado ao tecido (arredondado ao resultado de UPF mínimo obtido), bem como a percentagem de transmitância (% *T*) de raios UVA e UVB. Do valor de UPF de um tecido é possível tirar conclusões quanto ao índice de radiação UV bloqueada.

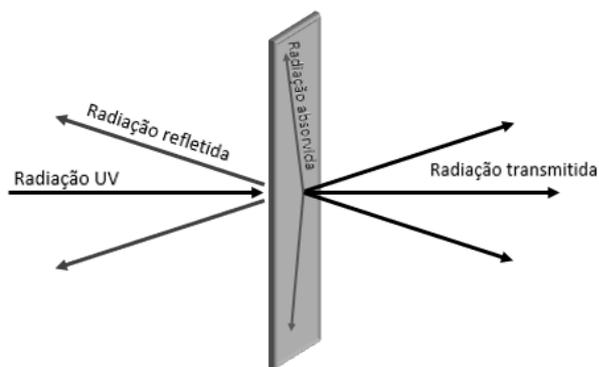


Figura 10 - Transmissão de radiação UV (adaptado de (Cristo, 2005)).

2.3.4 TECIDO COM PROPRIEDADE ANTIESTÁTICA

Os efeitos da eletricidade estática são notáveis essencialmente em ambientes secos, ou seja, com baixa humidade no ar. Um exemplo simples para explicar a eletricidade estática num tecido é quando, ao vestir uma camisola, os cabelos levantam, ou quando, ao mexermos numa malha, ouvimos uns pequenos barulhos crepitantes, que correspondem aos momentos de descarga da eletricidade que se veio a acumular na superfície do têxtil.

Estes efeitos de acumulação de cargas à superfície de um têxtil e sua consequente descarga, bastante comuns nas fibras sintéticas, representam alguns desafios, podendo resultar na danificação de computadores e outros equipamentos eletrónicos. Por este motivo, há requisitos específicos para certos têxteis apresentarem capacidade antiestática dentro de certos limites, para valores de humidade do ar entre 25 % e 65 % (W. D. Schindler & Hauser, 2004a).

Algumas aplicações destes têxteis com propriedades antiestáticas incluem tapetes para salas com aparelhos eletrónicos, estofos e *airbags* de automóveis, tecidos para paraquedas, tecidos para salas de operação em meio hospitalar e vestuário de proteção para trabalhos que envolvem manuseio de gases, líquidos e pós inflamáveis (W. D. Schindler & Hauser, 2004a).

A resistividade superficial (em Ω) de um tecido de algodão está intrinsecamente relacionada com a sua propriedade antiestática (An et al., 2020). Assim, o método mais direto para obtenção desta funcionalidade baseia-se em aumentar a condutividade do tecido, diminuindo a sua resistividade superficial, ou seja, a resistência ao fluxo elétrico, o que possibilita uma menor acumulação de cargas e consequente mais rápida dissipação das mesmas (W. D. Schindler & Hauser, 2004a).

Tipicamente, a condutividade num tecido é obtida pelo seu revestimento com agentes antiestáticos, que formam uma camada tipicamente higroscópica à superfície, permitindo um aumento do seu teor de humidade, intrinsecamente dependente da humidade presente no ar durante o uso do tecido (W. D. Schindler & Hauser, 2004a). Os agentes antiestáticos aplicados podem apresentar uma baixa ou elevada durabilidade, dependendo da finalidade pretendida para o tecido em tratamento.

Um estudo realizado em 2010 procurou melhorar as propriedades eletrostáticas de um tecido de mistura de algodão e poliéster através da fixação de quitosano e monoclorotriazinil- β -ciclodextrina. Como resultado, a capacidade de absorção de água aumentou para ambos os casos, tendo-se devido este facto aos grupos hidroxilo ($-OH$) introduzidos no tecido. No estudo em questão, o aumento da hidrofilidade resultou num aumento da propriedade antiestática (Abdel-Halim et al., 2010).

A principal justificação para este resultado baseia-se na resistência elétrica específica da água pura rondar os $10^8 \Omega - \text{cm}$, enquanto a resistência elétrica específica de um polímero orgânico ronda os $10^{16} \Omega - \text{cm}$. Ainda, água corrente contém eletrólitos, possuindo condutividade elétrica até 10^3 vezes superior à água pura. Tecidos hidrofóbicos, quando expostos a ambientes de elevada humidade relativa, absorvem esta água, diminuindo assim a sua tendência em acumular de cargas à sua superfície (Abdel-Halim et al., 2010).

Na avaliação da capacidade antiestática de um tecido é preciso ter em consideração certos cuidados, por forma a permitir a obtenção de resultados válidos. Desta forma, os testes realizados devem ser conduzidos num ambiente de temperatura e humidade relativa cuidadosamente controlados (Keithley Application Note Series, 2001; W. D. Schindler & Hauser, 2004a). Um teste relativamente mais simples que se pode realizar passa por esfregar o tecido a testar num pedaço de plástico ou borracha e, de seguida, colocá-lo sobre um cinzeiro contendo cinzas. A avaliação realizada é meramente qualitativa, verificando-se a quantidade de cinzas que se transferiram para o tecido como indicativo da quantidade de energia estática transmitida ao tecido no primeiro passo do teste. Deste método pode-se concluir se o tecido possui capacidade antiestática ou não (W. D. Schindler & Hauser, 2004a).

Seguindo a norma *ASTM D-257, "DC Resistance or Conductance of Insulating Materials"*, uma forma eficiente de determinação da resistividade de um material passa pelo uso de um

eletrômetro, capaz de medir correntes pequenas. Assim, a resistividade de um material isolante é medido pela passagem de uma voltagem conhecida, medindo a corrente resultante, como ilustrado na Figura 11, e calculando a resistência através da Lei de Ohm (Keithley Application Note Series, 2001). O equipamento utilizado é composto por um eletrômetro ou picoamperímetro, uma fonte de voltagem e uma câmara de resistividade.

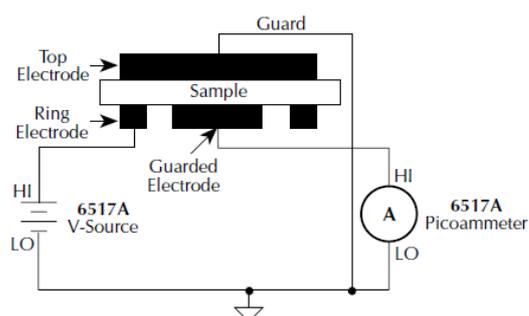


Figura 11 - Método de determinação da resistividade superficial de uma amostra de material isolante (Keithley Application Note Series, 2001).

A resistividade superficial é então medida de eletrodo a eletrodo ao longo da superfície do tecido, sendo esta medição independente das suas dimensões físicas como a espessura e o diâmetro. A Tabela 9 contém uma avaliação comum aplicada aos tecidos consoante a resistividade superficial medida, quando em ambiente de 65 % de humidade relativa, consoante a norma *DIN 54 345-1: "determination of electrical resistance"* (Keithley Application Note Series, 2001; W. D. Schindler & Hauser, 2004a).

Tabela 9 - Resistividade superficial associada ao uso prático de têxteis com acabamento antiestático, em ambiente de 65 % de humidade do ar relativa (W. D. Schindler & Hauser, 2004a)

Intervalo de resistividade superficial (Ω)	Avaliação do acabamento antiestático
$1 \times 10^6 - 1 \times 10^8$	Muito bom
$1 \times 10^8 - 1 \times 10^9$	Bom
$1 \times 10^9 - 1 \times 10^{10}$	Satisfatório
$1 \times 10^{10} - 5 \times 10^{10}$	No limite do suficiente
$> 5 \times 10^{10}$	Insuficiente

2.3.5 TECIDO ANTIMICROBIANO

Devido à sua morfologia e características, os têxteis tendem a funcionar como um ótimo meio para o crescimento e reprodução de microrganismos, podendo resultar nalguns problemas como desenvolvimento de maus odores, ou danos ao tecido causados por bolor, mofo ou podridão, ou aparecimento de manchas. Os microrganismos mais comumente associados a estes problemas são os fungos e as bactérias. Assim, desenvolvem-se acabamentos antimicrobianos nos têxteis de modo a impedir o aparecimento destes problemas funcionais, higiénicos ou estéticos (Pinho et al., 2011; W. D. Schindler & Hauser, 2006).

Os tecidos industriais que são expostos às condições meteorológicas, tecidos que compõem mobílias domésticas, tecidos que compõem vestuário de laboratório, meio hospitalar, hotéis e zonas públicas ou outros locais propícios a contaminações microbiológicas, todos beneficiam de acabamentos antimicrobianos (W. D. Schindler & Hauser, 2006).

Enquadrando melhor esta necessidade, uma população bacteriana duplica a cada 20-30 min se se encontrar em condições ideais de crescimento (36-40 °C e pH 5-9). Assim, ao fim de 7 h, uma única célula terá resultado em 1048576 células. Um tecido com potencial antimicrobiano terá que conseguir atuar eficientemente na eliminação ou no impedimento de crescimento dessa célula. De igual modo, a durabilidade do acabamento antimicrobiano terá que ser suficiente para permanecer no tecido ao longo de vários ciclos de lavagem e exposição ao exterior (W. D. Schindler & Hauser, 2006).

A principal dificuldade associada a estes acabamentos são a sua baixa seletividade, sendo apenas eficientes contra fungos, ou contra bactérias gram-positivas ou gram-negativas. Por este motivo, ou simplesmente para aferir o potencial antimicrobiano de um têxtil, existe regulamentação para a testagem de tecidos antimicrobianos, a destacar, entre outras, a norma AATCC 100 TM100-2019: *“Test method for antibacterial finishes on textile materials”* e a norma portuguesa NP EN ISO 201743:2013: *“Determinação da atividade antibacteriana de produtos têxteis”* (Pinho et al., 2011; W. D. Schindler & Hauser, 2006).

Há dois tipos de testes que se realizam mais comumente, sendo estes de natureza quantitativa (através da contagem de colónias) e de natureza qualitativa (por verificação de presença ou ausência de halos de inibição). A principal dificuldade associada a estes métodos é

a fraca reprodutibilidade e insuficiente correlação entre os resultados obtidos laboratorialmente e as condições no terreno (Pinho et al., 2011; W. D. Schindler & Hauser, 2006).

CAPÍTULO 3 | MATERIAIS E MÉTODOS

Para esta etapa do trabalho de desenvolvimento da dissertação recorreu-se à literatura existente e à experiência e conhecimentos dos colaboradores da entidade de acolhimento envolvidos neste trabalho. Consoante resultados obtidos, as condições escolhidas e material utilizado foram sendo adaptadas no decorrer do trabalho. No início de cada ensaio que envolvia o uso de água destilada, realizou-se a leitura e registo do seu valor de pH.

3.1 MATERIAIS

3.1.1 SUBSTRATOS TÊXTEIS

O substrato usado para os ensaios realizados no âmbito deste trabalho foi um tecido de 100 % algodão fornecido pela empresa Têxteis Penedo, S.A., e encontra-se representado na Figura 12. É um tecido em cru, encolado com amido, e daí a sua característica cor de tom amarelado.



Figura 12 - Substrato de algodão utilizado no desenvolvimento do trabalho de dissertação.

Para os ensaios, foram cortadas amostras consoante o peso pretendido, e sempre no sentido das suas linhas características. As amostras pré-tratadas seguiram para tratamentos de funcionalização com extratos de produtos naturais e/ou quitosano. Os testes de caracterização foram realizados no tecido em cru, no tecido pré-tratado e no tecido após funcionalização.

3.1.2 ENZIMAS

Nas Tabelas 10 a 18 encontram-se descritas algumas informações sobre as propriedades das enzimas utilizadas neste trabalho, fornecidas pelas fichas técnicas. As condições aplicadas nos

tratamentos tiveram em consideração as fichas técnicas e ainda a literatura existente, sendo ajustadas consoante se considerou conveniente e/ou necessário.

Tabela 10 - Propriedades da enzima NewZyme 480 L

Enzima	Amilase	
Fornecedor	Aquitex, Acabamentos Químicos Têxteis S.A.	
	Gama de operação	Gama ótima
pH	4,0 – 9,0	
Temperatura (°C)	30,0 – 80,0	
RB	–	
Dosagem recomendada (%)	–	
Tempo de aplicação (min)	–	
Atividade Enzimática Reportada	–	

Tabela 11 - Propriedades da enzima NewPrep 3000 L

Enzima	Pectinase	
Fornecedor	Aquitex, Acabamentos Químicos Têxteis S.A.	
	Gama de operação	Gama ótima
pH	5,5 – 9,5	6,0 – 9,0
Temperatura (°C)	35,0 – 85,0	50,0 – 60,0
RB	1: 05 – 1: 20	
Dosagem recomendada (%)	<i>Conforme diluição</i>	
Tempo de aplicação (min)	30,0 – 60,0	
Atividade Enzimática Reportada (APSU – CA/g)	3000,0	

Tabela 12 - Propriedades da enzima Adilase EFR

Enzima	Catalase
Fornecedor	ADI Center Portugal, S.A.

Tabela 13 - Propriedades da enzima Adilase EFR (cont.)

	Gama de operação	Gama ótima
pH	6,0 – 8,0	
Temperatura (°C)	25,0 – 50,0	
RB	–	
Dosagem recomendada (%)	0,4 – 1,0	
Tempo de aplicação (min)	10,0 – 20,0	
Atividade Enzimática Reportada	–	

Tabela 14 - Propriedades da enzima NewCat Supreme 200 L

Enzima	Catalase	
Fornecedor	Aquitex, Acabamentos Químicos Têxteis S.A.	
	Gama de operação	Gama ótima
pH	5,0 – 10,0	
Temperatura (°C)	< 70,0	
RB	1: 2 – 1: 40	
Dosagem recomendada (%)	<i>Conforme formulação</i>	
Tempo de aplicação (min)	<i>Conforme formulação</i>	
Atividade Enzimática Reportada (CIU/g)	200000	

Tabela 15 - Propriedades da enzima NewCell Supreme 22500 L

Enzima	Celulase	
Fornecedor	Aquitex, Acabamentos Químicos Têxteis S.A.	
	Gama de operação	Gama ótima
pH	4,0 – 8,0	
Temperatura (°C)	35,0 – 75,0	
RB	–	
Dosagem recomendada (%)	–	

Tabela 16 - Propriedades da enzima NewCell Supreme 22500 L (cont.)

Tempo de aplicação (min)	–
Atividade Enzimática Reportada (ECU/g)	22500

Tabela 17 - Propriedades da enzima Mazylite Bleach Conc 57

Enzima	Peroxidase
Fornecedor	Aquitex, Acabamentos Químicos Têxteis S.A.
Gama de operação	
pH	4,5 – 5,0
Temperatura (°C)	25,0 – 30,0
RB	1:5 – 1:10
Dosagem recomendada (%)	0,05 – 1,00
Tempo de aplicação (min)	10 – 15
Atividade Enzimática Reportada	–

Tabela 18 - Propriedades da enzima NewLite Base 268

Enzima	Lacase	
Fornecedor	Aquitex, Acabamentos Químicos Têxteis S.A.	
	Gama de operação	Gama ótima
pH	4,0 – 6,0	
Temperatura (°C)	60,0 – 70,0	
RB	1:4 – 1:20	1:5 – 1:10
Dosagem recomendada (%)	1,0 – 1,5	
Tempo de aplicação (min)	10 – 30	
Atividade Enzimática Reportada (LAMU/g)	800	

3.1.3 REAGENTES

Ao longo do desenvolvimento do plano de trabalho foram utilizados diversos reagentes complementares e essenciais aos ensaios, encontrando-se estes descritos na Tabela 19, juntamente com os seus respetivos fornecedores.

Tabela 19 - Lista de produtos utilizados

Reagente		Fornecedor
Hidróxido de Sódio	$NaOH$	-
Éster poliglicólico de álcool gordo (molhante Diadavin)	-	ADI Center Portugal, Unipessoal, Lda.
Carbonato de sódio	Na_2CO_3	Solvay
Sulfato de sódio	Na_2SO_4	-
Ácido acético	CH_3COOH	Honeywell International, Inc.
Tanapal Pura	-	TANATEX Chemicals
Peróxido de Hidrogénio	H_2O_2	SPD – Sociedade Portuense de Drogas, S.A.
TAED (tetraacetililenodiamina)	$C_{10}H_{16}N_2O_4$	Sigma-Aldrich Corporation
Quitosano cg1600	$(C_6H_{11}NO_4)_n$	Primex ehf
Seringato de metilo (mediador)	$C_{10}H_{12}O_5$	Aquitex, Acabamentos Químicos Têxteis S.A.
Reagente de Folin-Ciocalteu	-	Sigma-Aldrich Corporation
Ácido gálico	$C_7H_6O_5$	Sigma-Aldrich Corporation
Tampão fosfato salino (PBS 1x estéril)	-	-
Agar BAC	-	labkem
LB broth GEN	-	labkem

3.1.4 EQUIPAMENTOS

Os equipamentos utilizados ao longo da realização deste trabalho encontram-se listados nas Tabelas 36 a 38, no Anexo I.

É ainda necessário referir que os copos metálicos utilizados na *Mathis LABOMAT* tinham capacidades que variavam desde os 100 mL até aos 1000 mL, sendo escolhidos para utilização consoante o volume de banho realizado em cada ensaio, tendo-se o cuidado de este ocupar sempre cerca de metade da capacidade do copo.

3.2 PRÉ-TRATAMENTO DOS SUBSTRATOS TÊXTEIS

3.2.1 FERVURA ALCALINA – MÉTODO QUÍMICO CONVENCIONAL

O pré-tratamento de fervura alcalina foi realizado por forma a atuar como controlo positivo em comparação de resultados obtidos no pré-tratamento enzimático. Cortaram-se amostras de substrato com 5 g, as quais foram tratadas numa *Mathis LABOMAT* numa solução com 1 g/L de soda cáustica, 2 g/L de carbonato de sódio e 1 g/L de molhante Diadavin (agente que aumenta o poder molhante e remove o ar de um têxtil), em relação de banho 1:20. A fervura alcalina foi realizada a 95 °C durante 60 *min*, tendo-se optado por 40 *rpm* nos copos do equipamento e por um gradiente de aquecimento de 3,5 °C/*min*. Os valores de pH foram monitorizados em 3 momentos: medição do pH da solução nos copos antes do tratamento, sendo que o valor alvo ideal aproximaria os 11,5; medição do pH da solução após adição da amostra de substrato nos copos antes do tratamento; e medição do pH da solução após o tratamento.

As amostras de algodão tratadas passaram por uma etapa de neutralização com 0,2 mL/L de ácido acético em água corrente morna com agitação durante um período de tempo aproximado de 5 *min*. Por fim, foram lavadas com água quente corrente, espremidas e levadas a secar a 100 °C durante 6 *min*.

3.2.2 LIMPEZA BIOLÓGICA (*BIOSCOURING*) – MÉTODO ENZIMÁTICO

O pré-tratamento dos substratos têxteis, fazendo foco numa abordagem mais sustentável, foi realizado com recurso às enzimas *NewPrep 3000 L* (concentração 2 % *owf*) e *NewZyme 480 L*

(concentração 0,5 mL/L), que foram utilizadas tanto em separado como em mistura, como descrito na Tabela 20. Para permitir a atuação das enzimas nos substratos adicionou-se ainda molhante Diadavin nos banhos das soluções. Este procedimento decorreu em copos de 200 mL, na *Mathis LABOMAT*, com 5 g de amostra de substrato.

Um estudo realizado por Rajulapati et al., em 2020, concluiu que o tempo ótimo para a realização deste processo correspondia a 60 min, sendo este o tempo adotado na realização dos ensaios para pré-tratamento enzimático do substrato usado neste trabalho (Rajulapati et al., 2020).

Tabela 20 - Quadro orientador para preparação dos vários banhos de *bioscouring*

	1	2	3
NewPrep 300 L (2 % <i>owf</i>)	-	+	+
NewZyme 480 L (0,5 mL/L)	+	-	+
Diadavin (1 g/L)	+	+	+
Condições de operação	60 °C; 60 min; 40 rpm; RB 1: 20; 3,5 °C/min		

Os valores de pH foram registados em três momentos diferentes: medição do pH da solução nos copos antes do tratamento; medição do pH da solução após adição da amostra de substrato nos copos antes do tratamento; e medição do pH da solução após o tratamento. Uma vez que se trabalhou com enzimas realizando-se tratamentos em condições neutras, procurou-se manter o pH perto de 7,0.

As amostras de algodão tratadas foram lavadas em água corrente, espremidas e levadas a secar a 100 °C durante 6 min.

3.2.3 BRANQUEAMENTO – MÉTODO QUÍMICO CONVENCIONAL

O branqueamento realizado de acordo com métodos comuns químicos teve como reagentes 4 mL/L de H_2O_2 , 2 g/L de Na_2CO_3 , 1 g/L de $NaOH$ e 1 g/L de molhante Diadavin. As amostras reagiram com a solução em relação de banho 1:20 durante 30 min a 90 °C e rotação dos copos de 40 rpm. O pH desejado para a solução foi de 11,5, tendo-se efetuado três leituras em

momentos diferentes: antes do tratamento, leitura dos banhos sem e com as amostras de algodão; e no fim do tratamento.

As amostras tratadas passaram por uma etapa de neutralização com 0,2 mL/L de ácido acético em água corrente morna com agitação durante um período de tempo aproximado de 5 min. De seguida, procedeu-se à eliminação do peróxido de hidrogénio presente nas amostras branqueadas. Para tal, fez-se reagir 0,5 g/L de *Adilase EFR* com as amostras durante 10 min a 50 °C na *Mathis LABOMAT* com 40 rpm dos copos, aplicando a mesma relação de banho usada no branqueamento.

Por fim, os substratos foram lavados com água corrente, espremidos e levados a secar a 100 °C durante 6 min.

3.2.4 BRANQUEAMENTO - MÉTODO ENZIMÁTICO

No branqueamento por via enzimática utilizou-se como base bibliográfica o estudo realizado por Ayşe & Gulnur, em 2015, e a *Norma Portuguesa EN ISO 6330*, de 2012 (Usluoğlu & Arabaci, 2015). Recorreram-se às enzimas catalase, celulase e peroxidase, assistidas por um ativador de branqueamento (TAED), peróxido de hidrogénio e molhante Diadavin, tendo-se efetuado vários ensaios, tal como se encontra descrito na Tabela 21.

Tabela 21 - Quadro orientador para preparação dos vários banhos de branqueamento enzimático

	1	2	3	4	5	6	7	branco
<i>NewCat Supreme 200</i> L (3 g/L)	+	-	+	-	+	-	-	-
<i>NewCell Supreme</i> 22500 L (3 g/L)	-	+	-	+	+	-	-	-
<i>Mazylite Bleach Conc</i> 57 (2 % owf)	-	-	-	-	-	+	+	-
H_2O_2 (5 mL/L)	+	+	+	+	+	+	+	-
TAED (15 g/L)	-	-	+	+	+	-	+	-
.1 – 50 °C; .2 – 60 °C (Exceção da <i>Mazylite Bleach Conc</i> : .2 - 30 °C)								

Para otimização deste processo de branqueamento realizaram-se os ensaios aplicando duas temperaturas diferentes: 50 °C e 60 °C, à exceção dos banhos com peroxidase, aos quais se testou 50 °C e 30 °C. O tempo de atuação foi de 45 min, tendo-se usado uma relação de banho de 1:20 e 40 rpm nos copos da *Mathis LABOMAT*. Efetuaram-se ainda três leituras do pH em momentos distintos, esperando-se idealmente um pH neutro: antes do tratamento, leitura dos banhos sem e depois com as amostras de algodão; e no fim do tratamento. Em todos os banhos se adicionou 1 g/L de Diadavin.

Após os 45 min de branqueio, as amostras foram passadas por água quente corrente e espremidas, voltando à *Mathis LABOMAT* a 50 °C durante 10 min numa solução de 0,5 g/L de enzima *Adilase EFR* para eliminação do peróxido de hidrogénio, aplicando-se a mesma velocidade de rotação dos copos.

3.3 TRATAMENTOS DE FUNCIONALIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS TÊXTEIS

3.3.1 TRATAMENTOS ENZIMÁTICOS PARA FUNCIONALIZAÇÃO

O objetivo desta etapa foi estudar a atuação de lacases juntamente com uma variedade de compostos fenólicos obtidos de fontes naturais para funcionalizar os tecidos de algodão. Recorreu-se ainda à testagem de sistemas ternários lacase/composto fenólico/quitosano e de sistemas secundários de apenas lacase/quitosano. Consoante a infusão testada e consequente variação de composição fenólica, esperou conseguir-se uma variedade de funcionalizações.

Uma vez que, como já foi revisto no Capítulo 2 do presente trabalho, a lacase necessita de um constante fornecimento de oxigénio, optou-se por realizar os tratamentos de funcionalização em copos de vidro numa máquina de banho-maria *OLS Aqua Pro (Grant)*, ao invés de se utilizarem os copos metálicos na *Mathis LABOMAT*.

- **Preparação das infusões**

Os produtos naturais testados para futura obtenção e utilização dos seus compostos fenólicos encontram-se descritos nas Tabelas 22 a 24. A escolha destes produtos teve como intuito testar diferentes origens de polifenóis, adotando como principal parâmetro de escolha produtos com cores e/ou aromas intensos, fatores indicadores de uma forte presença de compostos fenólicos.

Tabela 22 - Lista de produtos naturais testados, com referência a alguns compostos fenólicos tipicamente associados

Produto natural para infusão	Marca	Alguns compostos fenólicos associados	Referência Bibliográfica	
Ameixas vermelhas		-	<p>Ácido clorogénico; Ácido vanílico; Ácido cafeico; Ácido benzoico; Catequina; Rutina; Quercetina; Ácido p-cumárico.</p>	<p>(Goldner et al., 2015; Miljić et al., 2017)</p>
Mirtilos		Continente Bio	<p>Ácido gálico; Ácido p-hidroxibenzoico; Ácido cafeico; Ácido p-cumárico; Ácido ferúlico; Ácido elágico; Catequina; Epicatequina; Kaempferol; Quercetina.</p>	<p>(Sellappan et al., 2002)</p>
Hibisco Flor		HappyFlora®, Plantas Medicinais	<p>Kaempferol; Quercetina; Miricetina; Cianidina; Ácido p-cumárico; Ácido cafeoilquínico; Ácido protocatecuico.</p>	<p>(Cassol et al., 2019; W. Hapsari et al., 2021)</p>

Tabela 23 - Lista de produtos naturais testados, com referência a alguns compostos fenólicos tipicamente associados (cont.)

Produto natural para infusão	Marca	Alguns compostos fenólicos associados	Referência Bibliográfica	
Tomilho		Continente	<p>Ácido p-hidroxibenzoico; Ácido protocatecuico; Ácido gálico; Ácido siríngico; Ácido p-cumárico; Ácido cafeico; Ácido ferúlico; Ácido rosmarínico; Ácido clorogénico; Quercetina</p>	(Muzolf-Panek & Stuper-Szablewska, 2021)
Azeitonas pretas		Auchan	<p>Hidroxitirosol; Tirosol; Ácido clorogénico; Ácido siríngico; Verbascósido; Oleuropeína; Rutina; Quercetina; Luteolina.</p>	(Malheiro et al., 2011)
Pó de café gasto		Café Delta, Portugal Coffee Sensations	<p>Ácidos clorogénicos: ácidos cafeoilquínicos, dicafeoilquímicos, feruloilquínicos, p-cumaroilquínicos, e ésters mistos de ácidos cafeico e ferúlicos.</p>	(Farah & Donangelo, 2006; Janiques et al., 2013)

Tabela 24 - Lista de produtos naturais testados, com referência a alguns compostos fenólicos tipicamente associados (cont.)

Produto natural para infusão	Marca	Alguns compostos fenólicos associados	Referência Bibliográfica
Cravo-da-índia		Margão	<p>Ácido gálico; Quercetina; Kaempferol; Eugenol; Ácido cafeico; Ácido ferúlico; Ácido salicílico.</p> <p>(Cortés-Rojas et al., 2014; Muzolf-Panek & Stuper-Szablewska, 2021)</p>

As infusões foram preparadas seguindo as mesmas condições, procurando assim manter a máxima uniformidade entre os tratamentos, mas em 3 concentrações distintas consoante o tipo de produto com que se estava a trabalhar (fruto, especiaria e pó).

Na preparação das infusões de ameixa, de mirtilo e de azeitona, cada produto natural foi pesado e desfeito em pedaços pequenos, sendo passados de seguida numa batedeira *Moulinex HM412*. Adicionou-se volume de água destilada tentando igualar ao volume de produto natural existente, ou seja, objetivou-se acrescentar água destilada na proporção 1:1 (*v/v*) consoante o volume de preparado inicial de cada produto.

Na preparação das infusões de hibisco flor, de tomilho e de cravo-da-índia acrescentou-se, para cada uma, água destilada de forma a se obter uma concentração de 0,1 *g/mL*. Para este efeito, apenas se pesou a quantidade de produto inicial, não se recorrendo a mais nenhum tipo de processamento antes de adicionar a água destilada.

Na preparação da infusão com pó de café gasto, adicionou-se água destilada ao pó de café previamente pesado de forma a obter uma concentração de 30 *g/L*. Esta concentração teve como base de decisão o estudo realizado por (Ramón-Gonçalves et al., 2019). No entanto, para

a finalidade pretendida com esta infusão, a concentração da extração realizada neste estudo pareceu insuficiente, pelo que se decidiu criar uma infusão dez vezes mais concentrada.

Em seguida, o procedimento para obtenção das sete extrações foi o mesmo. Cada preparação para infusão foi realizada individualmente, dividindo-se o preparado em dois copos metálicos de igual capacidade, que foram de seguida levados à *Mathis LABOMAT* a 95 °C durante 30 min, aplicando 40 rpm aos copos.

Numa etapa final, deixou-se arrefecer cada infusão, tendo-se prosseguido à sua filtração, para remoção de matéria sólida como caroços, cascas e folhas, com um tecido próprio para o efeito. As 7 infusões obtidas através dos produtos naturais escolhidos encontram-se ilustradas na Figura 13.



Figura 13 - Infusões preparadas para posteriores tratamentos de funcionalização.

As infusões foram então devidamente fechadas, identificadas e guardadas no frio para posterior utilização.

- **Determinação dos compostos fenólicos totais**

Por forma a ter conhecimento dos compostos fenólicos totais presentes em cada infusão, e assim ser possível fazer uma relação com os resultados obtidos, procedeu-se à sua análise com recurso a uma adaptação do método de *Folin-Ciocalteu*. Este método colorimétrico permite fazer uma relação entre a capacidade antioxidante de cada extrato e a sua composição em fenóis (Silveira et al., 2018; Xu et al., 2017).

Na preparação da solução de *Folin-Ciocalteu* 15 %, mediram-se 7,5 mL deste reagente que foram de seguida transferidos para um balão volumétrico de 50 mL, perfazendo-se o volume com água destilada. O balão foi tapado com papel alumínio e guardado num armário fechado, no escuro.

O próximo passo consistiu na preparação de uma solução de carbonato de sódio anidro 20 %. Para este efeito, pesaram-se 20 g de carbonato de sódio anidro, que foi dissolvido com aproximadamente 80 mL de água destilada previamente aquecida. Deixou-se a solução a repousar durante a noite e no dia seguinte procedeu-se à sua filtração com papel de filtro. O conteúdo já filtrado foi transferido para um balão volumétrico de 100 mL e perfeitou-se o volume com água destilada.

Ambas as soluções preparadas foram armazenadas a temperatura ambiente, tendo validade durante 1 mês.

Para a construção da curva de calibração para este método recorreu-se a ácido gálico, que apresenta uma elevada capacidade antioxidante. Foi então preparada uma solução de ácido gálico, pesando-se 5,5 mg do mesmo para um volume final de 100 mL. Esta solução foi feita apenas no dia em que se realizaram os testes de quantificação dos compostos fenólicos nas infusões, tendo-se descartado no fim o volume de solução não usado.

Tabela 25 - Quadro orientador para preparação das soluções para a curva de calibração com ácido gálico

	m ácido gálico (μg)	V do padrão de ácido gálico (μL)	V água destilada (μL)	V solução de Folin-Ciocalteu (mL)	V solução de carbonato de sódio 20 % (mL)	V água destilada (mL)
0	0	0	1000	1	2	2
1	10	200	800	1	2	2
2	20	400	600	1	2	2
3	30	600	400	1	2	2
4	40	800	200	1	2	2
5	50	1000	0	1	2	2

Os compostos mencionados na Tabela 25 foram adicionados em frascos de vidro, em ambiente de pouca luminosidade, e deixados a reagir durante 30 min. Procedeu-se à leitura em espectrofotómetro UV-Vis, com registo das absorvâncias no comprimento de onda de 700 nm. A curva de calibração foi traçada com os valores de absorvância registados em função da massa de ácido gálico (μg). O ponto **0**, com 0 μg de ácido gálico, correspondeu ao branco (Figura 14).



Figura 14 - Solução com reagente de Folin-Ciocalteu (1º frasco de vidro) e preparações para a curva de calibração com ácido gálico (restantes frascos de vidro).

Na análise dos compostos fenólicos totais nos extratos, o procedimento foi igual para cada um. Assim, juntaram-se dentro de um frasco de vidro $150 \mu\text{L}$ de infusão e $850 \mu\text{L}$ de água destilada. Adicionou-se ainda 1 mL de reagente Folin-Ciocalteu, 2 mL de solução de carbonato de sódio anidro 20 % e 2 mL de água destilada, como feito anteriormente na construção da curva de calibração.

Deixou-se reagir a mistura durante 30 min, realizando-se de seguida a leitura das absorvâncias no comprimento de onda de 700 nm . Utilizou-se água destilada como branco.

Tanto o procedimento de reação do ácido gálico com o reagente Folin-Ciocalteu, para construção da curva de calibração, como o procedimento de reação dos extratos com o mesmo, para determinação dos compostos fenólicos totais, foram realizados em ambiente de reduzida luminosidade. Todas as leituras foram realizadas em duplicado (Silveira et al., 2018).

- **Variação da concentração de infusão**

Para cada infusão, e por forma a otimizar o método de funcionalização, aplicaram-se três concentrações diferentes: 10, 50 e 100 % do volume final de banho de tratamento. O restante volume foi completado com água destilada numa relação de banho 1:20 consoante o peso da amostra.

Nos tratamentos realizados com mistura de quitosano e infusão, testou-se sempre 50 % de infusão, variando-se apenas a concentração de quitosano.

- **Variação da concentração de quitosano**

Realizaram-se dois métodos distintos para funcionalização das amostras de tecido com quitosano.

Assim, numa fase inicial, testou-se um sistema apenas com lacase (com e sem mediador) e quitosano, onde se aplicaram diferentes concentrações de quitosano: 1, 2,5, 5 e 7,5 %. O restante volume foi completado com água destilada numa relação de banho 1:20 consoante o peso da amostra.

Querendo-se ainda averiguar os resultados obtidos numa atuação conjunta do quitosano e da infusão, realizaram-se ensaios em sistema ternário lacase/quitosano/infusão (de igual modo, com e sem mediador), aplicando-se nestes duas das concentrações de quitosano previamente testadas: 1 e 5 %. Não se testou 7,5 % de quitosano em sistema ternário uma vez que esta se revelou uma concentração muito elevada, originando uma solução de alta viscosidade quando misturada com a infusão e levada ao banho-maria a 60 °C, o que tornava o seu manuseamento complicado e incorria na provável fraca difusão da enzima pelas fibras do substrato têxtil, que funciona em meio aquoso, pelo banho de funcionalização.

De igual modo, o restante volume foi completado com água destilada numa relação de banho 1:20 consoante o peso da amostra.

- **Concentração de mediador a aplicar nos tratamentos**

Todos os tratamentos foram realizados em duas condições distintas no que concerne o uso de um mediador, que atua como um transportador intermediário de eletrões quando oxidado pela enzima (Figura 15), potenciando assim a sua atuação nos banhos de funcionalização. Um mediador consiste num composto natural de baixo peso molecular com elevado potencial redox (>900 mV), tendo assim a capacidade de gerar um intermediário com maior potencial oxidante, o co-mediador, assistindo a lacase na oxidação de um maior leque de substratos (Zille, 2005).

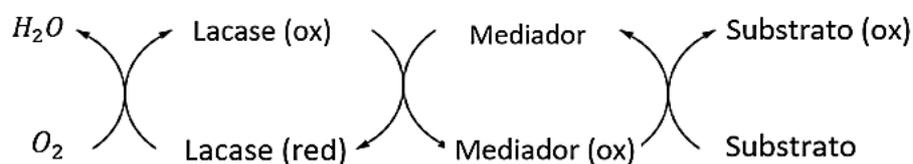


Figura 15 - Ciclo catalítico de um sistema de oxidação lacase-mediador (adaptado de (Zille, 2005)).

Assim, realizaram-se os mesmos ensaios sem e com a sua adição.

Para aferir a concentração a utilizar nos ensaios aquando da sua adição, testaram-se inicialmente, com apenas uma das infusões, duas concentrações diferentes: 1,5 % *owf*; e

0,75 % *owf*, esta última recomendada pelas fichas técnicas correspondentes. De seguida, realizaram-se testes colorimétricos e testes de repelência à água às amostras funcionalizadas com as duas concentrações de mediador *NewLite F 258*. Os restantes ensaios foram realizados com a concentração definida neste ensaio de testagem.

Na aplicação do mediador, optou-se pela sua adição no banho de tratamento no momento imediatamente anterior à adição da enzima, removendo-se para o efeito a amostra de algodão do copo e homogeneizando-se a solução antes de repor o tecido no banho.

- **Variação do tempo de tratamento**

Embora o tempo de atuação indicado na ficha técnica da *NewLite Base 268* seja 10 a 30 *min*, decidiu-se aplicar tempos superiores para o tratamento de funcionalização, visto que se tratava de ensaios experimentais de investigação a escala laboratorial. Assim, repetiram-se os ensaios para 2 h e para 16 h de atuação da lacase em banho-maria, deixando-se para este último os tratamentos a atuar durante a noite. Optou-se ainda por deixar cada amostra atuar com o banho de tratamento durante 1 h, a temperatura ambiente, antes de se adicionar a enzima.

Nas Tabelas 26 e 27, abaixo representadas, encontra-se a numeração aplicada a cada amostra consoante as condições aplicadas e já descritas. A lacase foi sempre adicionada na concentração 1,5 % *owf*.

Tabela 26 - Quadro orientador para preparação dos diferentes banhos de funcionalização

	10 % <i>infusão</i>	50 % <i>infusão</i>	100 % <i>infusão</i>	1 % <i>Quitosano</i> + 50 % <i>infusão</i>	5 % <i>Quitosano</i> + 50 % <i>infusão</i>
Ameixas vermelhas	1	2	3	4	5
Mirtilos	6	7	8	9	10
Hibisco flor	11	12	13	14	15
Tomilho	16	17	18	19	20
Azeitonas pretas	21	22	23	24	25

Tabela 27 - Quadro orientador para preparação dos diferentes banhos de funcionalização (cont.)

Pó de café gasto	26	27	28	29	30
Cravo-da-índia	31	32	33	34	35

	1 %	2,5 %	5 %	7,5 %
Quitosano	Q1	Q2	Q3	Q4
<p>.1 – 2 h de tratamento e 0,00 % <i>owf</i> <i>NewLite F 258</i>; .2 – 16 h de tratamento e 0,00 % <i>owf</i> <i>NewLite F 258</i>; .3 – 2 h de tratamento e 0,75 % <i>owf</i> <i>NewLite F 258</i>; .4 – 16 h de tratamento e 0,75 % <i>owf</i> <i>NewLite F 258</i></p>				

3.4 TESTES DE CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS TÊXTEIS

3.4.1 TESTE DA GOTA

Este teste serviu para aferir a hidrofiliidade das amostras aquando do pré-tratamento e da funcionalização em comparação com o substrato cru. Com recurso a uma pipeta, deixou-se cair na amostra de tecido uma gota de água a cerca de 4 cm de altura. O tempo, contabilizado com um cronómetro, correspondeu ao intervalo de segundos entre o momento em que a gota atingia o substrato e o momento em que esta começava a ser absorvida. Este teste foi realizado para avaliação do pré-tratamento e, na fase da obtenção de propriedades funcionais, para testar se a amostra tinha ganho hidrofobicidade e conseqüente repelência à água.

3.4.2 ANÁLISE FT-IR

A remoção da pectina da superfície do substrato de algodão e conseqüente eficiência do pré-tratamento aplicado às amostras foi monitorizada por análise em espectrofotómetro FT-IR de Reflexão Total Atenuada (ATR). O espectro de varrimento foi determinado com recurso aos grupos funcionais expostos à superfície dos tecidos tratados, que sofreram naturalmente alterações após os pré-tratamentos. Nesta análise foi feita comparação das amostras de cada substrato (cru, controlo positivo, controlos negativos e limpezas biológicas). O espectro de varredura aplicado teve início nos 6000 cm^{-1} e fim nos 650 cm^{-1} , com uma resolução de 8 cm^{-1} e uma acumulação de 16 scans por varredura. Gerou-se um gráfico de transmitância (% *T*) para cada substrato testado.

A análise FT-IR foi também realizada, nas mesmas condições, para as amostras funcionalizadas com 100 % de concentração de infusão e com quitosano, esperando ser possível observar alterações na composição química à superfície das fibras têxteis resultantes da atuação da lacase em conjunto com os compostos fenólicos e/ou quitosano nas amostras de algodão. Usou-se como controlo negativo de referência uma amostra pré-tratada com mistura de enzimas.

3.4.3 TINGIMENTO PELO MÉTODO CONVENCIONAL

Realizou-se o tingimento das amostras pré-tratadas convencional e enzimaticamente por forma a aferir qual o pré-tratamento enzimático mais bem conseguido. Como controlo negativo tingiu-se ainda uma amostra em cru. As condições para o tingimento encontram-se descritas na Tabela 28 (Määttänen et al., 2019).

Tabela 28 - Quadro orientador para preparação do banho de tingimento

	Condições
Nome do corante	Remazol Vermelho RGB
Peso da amostra (<i>g</i>)	1
Método de tingimento	Processo all-in
Concentração de corante (% <i>owf</i>)	2
Relação de banho	1: 20
Temperatura de tingimento (°C)	60
Tempo (<i>min</i>)	60
Aditivos	
Carbonato de sódio (<i>g/L</i>)	10
Sulfato de sódio (<i>g/L</i>)	40

De modo a agilizar o processo, foi criada uma solução-mãe com 0,1 *g/L* de corante e outra solução-mãe com 0,01 *g/L* de carbonato de sódio, das quais se pipetou o volume necessário para cada solução de tingimento. O sulfato de sódio foi pesado individualmente para cada copo.

Após o tingimento, as amostras foram lavadas com 0,5 g/L de Tanapal Pura (um ensaboador com grande afinidade para corantes não fixados) em relação de banho 1:50, a 90 °C durante 20 min, com o objetivo de remover qualquer excesso de corante retido nos tecidos.

Por fim, passaram-se as amostras em água quente corrente, espremeram-se e foram a secar numa secadora, a 100 °C durante 6 min.

Leram-se de seguida as coordenadas de cor, L^* , a^* e b^* , e a intensidade de cor, K/S , de cada amostra. Para tal, realizou-se uma média de três leituras num espectrofotómetro *Spectraflash SF450*, com iluminante *D65* e função de observador padrão de 10 graus. Por forma a evitar transparência das amostras no momento da leitura, o substrato foi sempre dobrado em três (HunterLab, 2007).

3.4.4 GRAU DE BRANCO

A brancura, em graus de Berger, foi medida com recurso ao espectrofotómetro *Spectraflash SF450*, com iluminante *D65* e função de observador padrão de 10 graus, tendo-se realizado uma média de três leituras para cada amostra. Estas medições foram efetuadas para caracterização das amostras pré-tratadas, branqueadas convencionalmente e branqueadas enzimaticamente. Em cada leitura dobrou-se o substrato em três camadas de forma a criar opacidade no momento da passagem do feixe de luz.

3.4.5 TESTES COLORIMÉTRICOS

Recorreu-se à leitura das coordenadas e intensidade de cor como um dos métodos de caracterização das amostras após cada tratamento de funcionalização. Uma das propriedades funcionais objetivadas neste trabalho foi a cor, pelo que se testou a eficiência dos banhos de cada infusão criada na fixação de pigmentos dos produtos naturais no substrato.

No espectrofotómetro de análise de cor *Spectraflash SF450*, com iluminante *D65* e função de observador padrão de 10 graus, recorreu-se então a uma média de três leituras para cada amostra, avaliando assim quantitativamente a cor obtida. Registaram-se os valores de L^* , a^* e b^* e o valor de intensidade de cor, K/S . Como anteriormente, por forma a evitar transparência

das amostras aquando da passagem do feixe de luz, o substrato foi sempre dobrado de modo a formar três camadas.

Com as coordenadas de cor procedeu-se ao cálculo do valor ΔE , descrita da Equação 4, quantificando-se assim as diferenças obtidas para cada provete, em comparação com o controlo negativo (amostra pré-tratada).

3.4.6 PROTEÇÃO UV

Os ensaios realizados para determinar a capacidade de proteção dos tecidos, após funcionalização, contra a radiação ultravioleta foram realizados com o intuito de determinar o valor UPF de cada amostra testada, seguindo-se a norma europeia *EN:13758-1:2007*, que utiliza o espectro solar de Albuquerque, Novo México.

O equipamento usado para estes ensaios foi o analisador de transmitância *UV-2000S*, da Labsphere, e o software associado para o tratamento dos dados foi o programa *EN_Study35-UV-2000*. Para cada ensaio realizaram-se 4 scans, resultando estes num relatório com valor de UPF e valor de percentagem de transmitância de luminosidade UVB e UVA entre os 280-315 *nm* e os 315-400 *nm*, respetivamente. O Anexo VI apresenta um exemplo do relatório fornecido pelo software associado ao equipamento.

3.4.7 PROPRIEDADE ELETROSTÁTICA

A propriedade eletrostática as amostras funcionalizadas foi testada através da medição da resistência elétrica à superfície. Para tal, utilizaram-se dois equipamentos interligados: uma fonte de tensão/picoamperímetro; e um acessório de teste de resistividade. O programa utilizado para controlar o equipamento foi o *Labview instrument*, seguindo-se a norma *ASTM D-257*.

As amostras escolhidas para este teste foram as que apresentaram maior hidrofiliidade, adotando-se como critério um tempo de absorção da gota inferior a 1 s, ou seja, instantâneo. Como controlo negativo foi ainda testada uma amostra apenas pré-tratada por mistura de enzimas.

Para cada amostra, o equipamento realizou uma série de 5 leituras. Estes ensaios foram realizados numa sala com ambiente de temperatura e humidade controlada.

3.4.8 ATIVIDADE ANTIMICROBIANA

Para avaliar a capacidade dos tecidos funcionalizados inibirem o crescimento microbiano recorreu-se, numa fase inicial, ao método qualitativo de avaliação da atividade antimicrobiana, com confirmação visual da ausência ou presença de halos de inibição.

Para tal, prepararam-se placas de Petri com meio LB (*Luria Bertani*), de forma a promover o crescimento das bactérias. O meio LB foi previamente preparado com 8 g de Agar BAC e 8 g de LB broth GEN em 400 mL de água destilada, ficando armazenado em estufa. Após solidificação do meio nas placas, estas foram inoculadas com 1 mL de uma cultura de *Escherichia coli* BL21 (bactéria gram-positiva) com uma concentração celular estimada de $2 \times 10^5 / \text{mL}$, e levadas a uma estufa a 37 °C até a suspensão de células secar na placa.

Para a concentração celular na suspensão de bactérias *E. coli*, recorreu-se à leitura da sua *D. O.* a 600 nm, tendo em conta a *D. O.* do meio LB, adotando-se de seguida a relação $D. O._{600} = 1,0 \Leftrightarrow C_{bactérias\ E.coli} = 8 \times 10^8 / \text{mL}$, e procedendo-se à diluição necessária com água esterilizada, uma vez que a contagem em câmara Neubauer do número de bactérias se revelou uma alternativa inviável dada a necessidade em diluir a suspensão inicial várias vezes (Agilent, n.d.).

Provetes circulares de 2 cm de diâmetro, previamente preparados, foram então dispostos nas placas com meio sólido LB, identificados e levados à estufa a 37 °C durante 24 h. Ao fim desse tempo, retiraram-se as amostras e foi feita uma análise visual sobre a ausência ou presença de halos de inibição.

Como controlo negativo, testou-se ainda uma amostra apenas pré-tratada com mistura de enzimas, sem qualquer tipo de tratamento de funcionalização. Preparou-se também uma placa apenas inoculada com a cultura de bactérias *E. coli* para verificação do crescimento da cultura sem a interferência dos provetes, servindo esta como controlo positivo.

As amostras que revelaram a formação de uma halo de inibição seguiram para a testagem pelo método quantitativo de contagem de unidades formadoras de colónias.

Para realização do método quantitativo prepararam-se suspensões celulares em falcons, para cada amostra a testar, na concentração estimada de $2 \times 10^5 / \text{mL}$, recorrendo-se às mesmas

etapas já descritas. Em cada falcon preparado colocou-se um provete da amostra em estudo. Preparou-se ainda um falcon com suspensão celular sem amostra para controlo negativo. Após devidamente identificados, as suspensões foram levadas à estufa a 37 °C durante 24 h.

Após as 24 h, procedeu-se ao registo das $D. O_{600}$ de cada suspensão. De seguida, retiraram-se 100 μL de cada suspensão, a qual se diluiu em 900 μL de de PBS x1 estéril. Daí, realizaram-se diluições sucessivas (10^{-1} até 10^{-5}). Espalhou-se então 50 μL de cada diluição em placa com meio LB, que foram deixados a 37 °C durante 24 h. Procedeu-se assim à contagem das CFU.

3.5 DURABILIDADE DOS ACABAMENTOS FUNCIONAIS

3.5.1 PERANTE LAVAGEM COM DETERGENTE

Realizaram-se 2 ciclos de lavagem das amostras, recorrendo-se a um detergente normalizado, referência ECE, não fosfatado, na concentração de 0,5 g/L. As amostras selecionadas apresentavam os mais elevados tempos de absorção da gota ou elevada intensidade de cor. As lavagens foram realizadas em copos metálicos, na *Mathis Labomat*, a 40 °C por 20 *min*, com 40 *rpm* em relação de banho 1:100.

Ao fim de cada ciclo de lavagem procedeu-se a novo teste de caracterização de cada propriedade, ou seja, teste da gota para as amostras testadas pela repelência à água e testes colorimétricos para amostras testadas pela solidez da cor.

CAPÍTULO 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PRÉ-TRATAMENTO DOS SUBSTRATOS TÊXTEIS

4.1.1 TESTE DA GOTA

No teste da gota, o substrato em estudo foi avaliado em dois momentos. Registaram-se assim os tempos para absorção da gota no tecido antes e após o seu pré-tratamento, tanto pela via enzimática como pela via convencional de fervura alcalina. Os valores obtidos no teste da gota após o pré-tratamento encontram-se descritos na Figura 16.

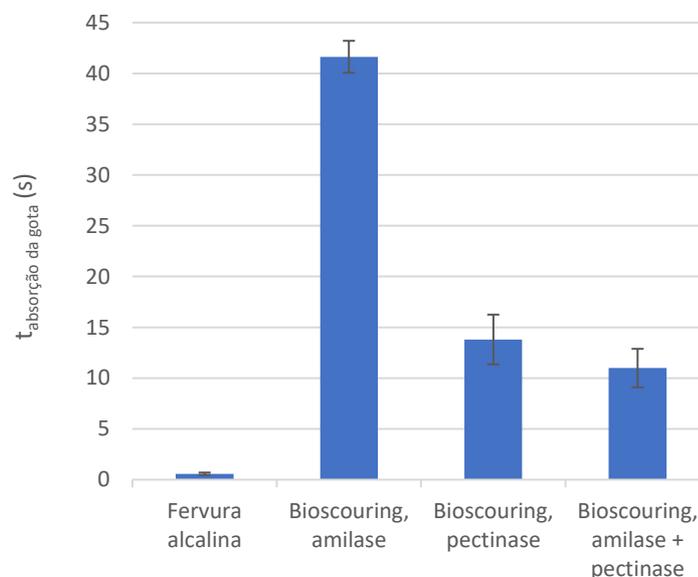


Figura 16 - Tempos de absorção da gota em amostras de tecido pré-tratado por fervura alcalina (controlo positivo) e por *bioscouring*.

O substrato no seu estado inicial, ainda cru, cujo resultado não se encontra representado no gráfico, apresentava tempos para absorção da gota muito superiores a 5 min. Este resultado inicial corresponde ao esperado, podendo ser justificado pela presença de encolante adicionado às fibras para fabricação do tecido, bem como de impurezas que lhe são inerentes.

Como revisto no Capítulo 2, subcapítulo 2.2.1, após o pré-tratamento do substrato, espera-se que este se torne hidrofílico, ou seja, aumente a capacidade de absorção de água. Por observação da Figura 16, e como seria de esperar, o processo convencional (controlo positivo deste ensaio) surtiu tempos de absorção da gota consideravelmente inferiores, atribuindo crédito ao pH alcalino do banho e às elevadas temperaturas de tratamento, que permitiram a

remoção de um maior teor de impurezas e aumento do teor celulósico das fibras, promovendo assim a sua hidrofiliidade.

Em contrapartida, nos tratamentos desenvolvidos com recurso a enzimas, é possível aferir que o melhor resultado correspondeu ao banho com mistura das enzimas *NewPrep 3000 L* e *NewZyme 480 L* (pectinase e amilase, respetivamente). Entre os pré-tratamentos realizados apenas com uma das enzimas, o tempo de absorção da gota apresentou-se inferior no banho com pectinase, podendo-se justificar este resultado pelo facto da enzima eliminar as pectinas presentes na fibra de algodão, facilitando assim a remoção de outras impurezas como ceras e óleos. Estatisticamente, não se verificaram diferenças significativas (Anexo V).

4.1.2 ANÁLISE FT-IR

A análise FT-IR foi realizada com o intuito de perceber o impacto dos tratamentos de pré-tratamento nas fibras de algodão, a um nível estrutural. Era assim expectável notar alterações nos picos de absorção de cada banda, resultante principalmente da remoção de pectinas.

A Figura 17 mostra os espectros FT-IR das amostras de algodão pré-tratadas pelos três métodos enzimáticos, bem como o espectro FT-IR de uma amostra pré-tratada por fervura alcalina (controlo positivo) e o espectro FT-IR de uma amostra em cru (controlo negativo).

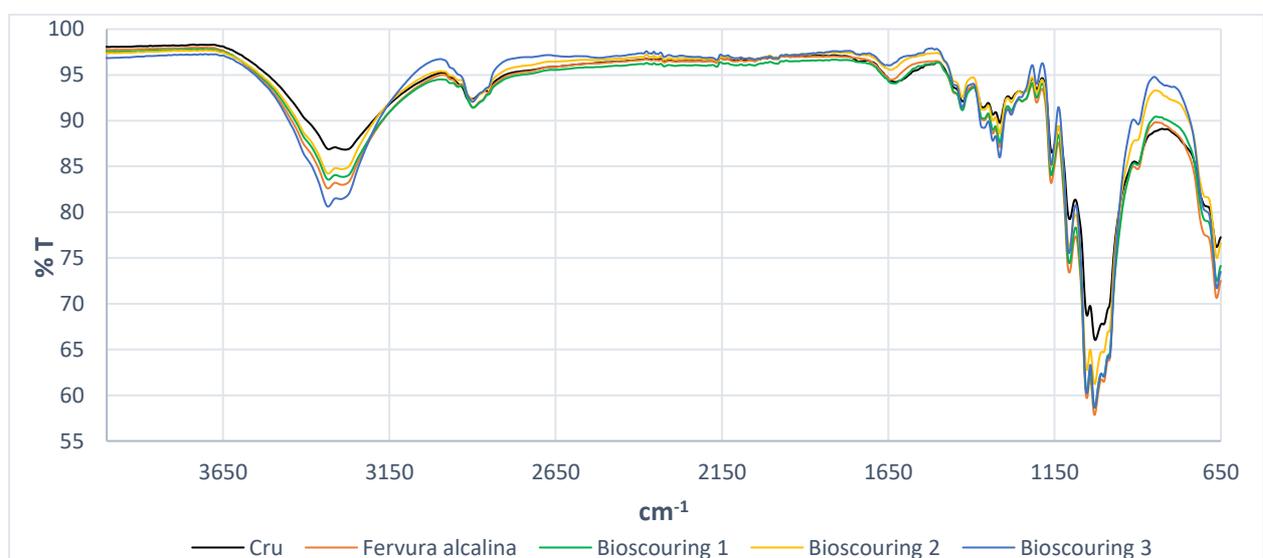


Figura 17 - Espectro FT-IR de amostras de tecido cru (controlo negativo) e tecido pré-tratado por fervura alcalina (controlo positivo) e por *bioscouring* (1 – com amilases; 2 – com pectinases; 3 – com amilases e pectinases).

O espectro de transmitância das amostras de controlo positivo, tratamentos enzimáticos e controlo negativo apresentaram bandas características muito semelhantes. Recorrendo à literatura existente, foi possível identificar alguns picos de absorvância. Assim, as cinco bandas revelam a existência de um pico de absorção perto dos 3300 cm^{-1} , resultante de vibrações da ligação $O - H$, com um ligeiro aumento da intensidade dos picos após pré-tratamentos indicadores da deformação da pectina e de cadeias de cera associadas à pectina (Rajulapati et al., 2020; Sun et al., 2015). O pico a aproximadamente 2900 cm^{-1} corresponde a vibrações de alongamento das ligações $C - H$. O pico existente perto dos 1650 cm^{-1} (presença de ligações COO^-), menos intenso na banda da fervura alcalina, resulta da presença de pectinas e grupos éster carboxílicos de ceras na estrutura das fibras de algodão (Colombi et al., 2021; Rajulapati et al., 2020). Por fim, o pico observado aproximadamente a 1000 cm^{-1} correspondente a vibrações de alongamento de ligações $C - O$ e o pico observado aproximadamente a 650 cm^{-1} correspondente a vibrações de alongamento de ligações $C - H$, são indicadores da desestabilização do polissacarídeo da pectina presente no algodão (Rajulapati et al., 2020).

Desta análise apenas se conseguiu concluir que o tratamento enzimático não provocou alterações químicas na estrutura das fibras, somente se observando os picos de absorção convencionalmente encontrados nas fibras de origem natural, com grupos funcionais $O - H$, COO^- , $C - O$ e $C - H$ correspondentes ao seu conteúdo lignocelulósico.

Uma vez que os picos de absorção para todas as bandas são semelhantes, ou seja, apresentam o mesmo comprimento de onda, as amostras testadas têm a mesma composição química qualitativa.

4.1.3 TINGIMENTO – MÉTODO CONVENCIONAL

O tingimento das amostras pré-tratadas por *bioscouring* (limpeza biológica) foram testadas através de um tingimento com corante reativo vermelho. A teoria de suporte a este teste foi o facto de que um tecido mal pré-tratado e com conseqüente mais impurezas vai resultar num tingimento mais ineficaz. Tipicamente, um tecido em cru, se tingido, irá apresentar manchas resultantes de uma fraca fixação do corante nas fibras e obter uma cor mais fraca na sua generalidade, devido à presença de impurezas na fibra, que lhe conferem hidrofobicidade, e que servem como limitadores ao tingimento.

A Figura 18 corresponde aos resultados obtidos no teste da intensidade de cor das amostras tingidas após pré-tratamento por fervura alcalina (controlo positivo) e pelos três distintos métodos de *bioscouring*, bem como a intensidade de cor de uma amostra em cru sujeita ao mesmo processo de tingimento (controlo negativo).

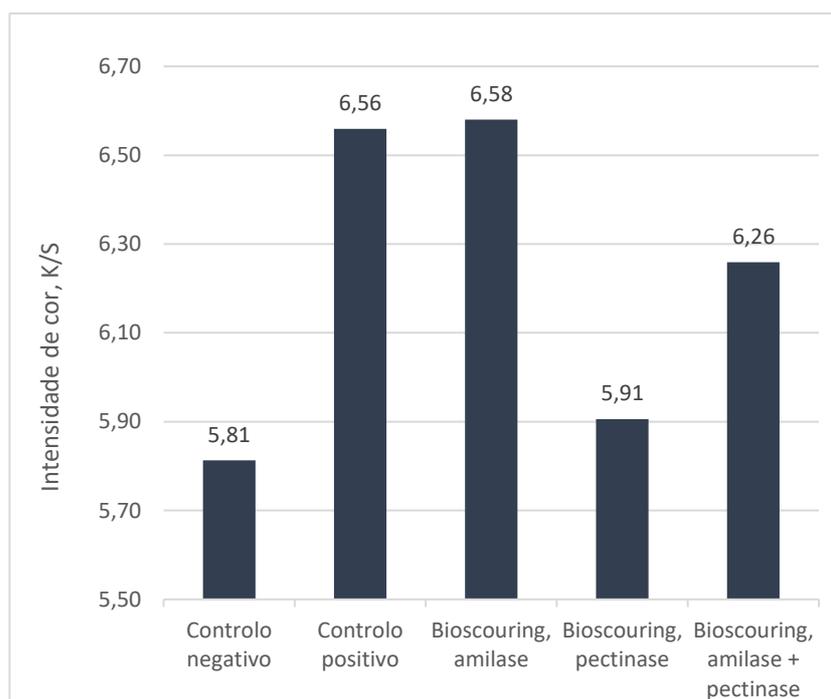


Figura 18 - Intensidade de cor, K/S, de amostras tingidas com corante reativo (controlo negativo corresponde a uma amostra em cru; controlo positivo corresponde a uma amostra pré-tratada por fervura alcalina).

O tingimento das amostras não revelou diferenças visíveis entre si, como é possível verificar-se na Figura 43 do Anexo II, pelo que não foi possível fazer uma análise visual clara. No entanto, após leitura das coordenadas e intensidade de cor, constataram-se algumas diferenças resultado dos vários ensaios de pré-tratamento. Assim, por observação da Figura 18, o tecido com maior intensidade de cor foi o tratado apenas com a enzima amilase, resultado idêntico ao do controlo positivo. O controlo negativo, como seria de esperar, foi o que apresentou menor valor de *K/S*. A amostra tratada com mistura de enzimas, embora não tenha revelado o melhor resultado, apresentou um valor de intensidade de cor próximo do da fervura alcalina.

Embora os resultados obtidos nos testes de caracterização das amostras pré-tratadas não terem revelado coerência entre si, optou-se por prosseguir para os tratamentos de funcionalização com as amostras pré-tratadas com mistura de enzimas. Esta decisão foi baseada

na literatura existente, que defende a eliminação de uma maior quantidade de impurezas quando os substratos são sujeitos a tratamento com mistura de enzimas (Ali et al., 2017; Rajulapati et al., 2020). A suportar esta decisão temos os resultados obtidos no teste da gota (4.1.1), uma vez que o substrato revelou maior hidrofiliidade quando pré-tratado com mistura de amilases e pectinases. No teste do tingimento com corante reativo (4.1.3), uma vez que os resultados dos ensaios de pré-tratamento com mistura de amilase e pectinase se apresentaram relativamente próximos dos resultados obtidos no tratamento apenas com amilase e dos resultados obtidos na fervura alcalina, podem ser usados como suporte para aceitar a mistura de enzimas como um método alternativo no pré-tratamento do tecido de algodão. A análise FT-IR (4.1.2) revelou-se inconclusiva, uma vez que se trata de uma análise qualitativa permitindo apenas aferir que as diferentes amostras apresentavam a mesma composição química.

4.1.4 BRANQUEAMENTO

Após os tratamentos de branqueamento, obtiveram-se os valores de grau de branco em escala Berger com o objetivo de perceber se a via enzimática testada se revelou eficaz. Assim, a Figura 19 dispõe os resultados obtidos nas amostras branqueadas, permitindo uma comparação entre os branqueamentos realizados a 50 e a 60 °C, com e sem TAED, apresentando-se ainda o grau de branco obtido num branqueamento químico (controlo positivo) e numa amostra que não foi sujeita a branqueio (controlo negativo), ou seja, apenas pré-tratada por mistura de amilases e pectinases.

Numa primeira análise visual (Figura 44 do Anexo II) foi possível perceber quais os tratamentos que se revelaram mais eficientes. A amostra de algodão branqueada convencionalmente apresentou cor branca bastante perceptível, e nos branqueamentos enzimáticos apenas se conseguiu concluir eficácia nos banhos com celulasas ou peroxidases, sendo que as restantes enzimas, visualmente, não conferiram diferenças à cor amarelada original dos tecidos de algodão apenas pré-tratados.

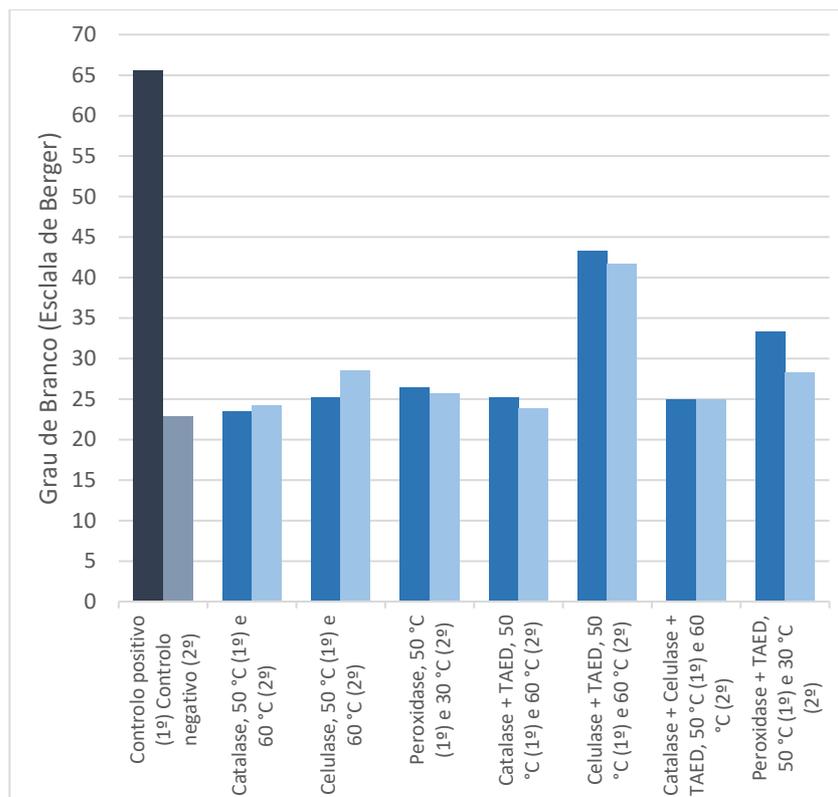


Figura 19 – Grau de branco, em escala de Berger, das amostras branqueadas (controlo negativo corresponde a uma amostra apenas pré-tratada por *bioscouring* 3, sem processo de branqueamento; controlo positivo corresponde a uma amostra branqueada quimicamente).

O reagente auxiliar TAED (tetraacetililenodiamina) é um ativador de branqueamento, principalmente usado em detergentes na lavagem de roupa (norma *NP EN ISO 6330_2012: "procedimentos de lavagem e secagem doméstica para ensaio de têxteis"*) e loiças. Este aditivo, quando dissolvido na água, passa por uma hidrólise convertendo-se em mais de 99 % em diacetililenodiamina (DAED). Tanto o TAED como o DAED apresentam elevada solubilidade em água, sendo facilmente eliminados aquando do tratamento das águas, e a sua degradação em rios é também rápida, com meia-vida de cerca de 9 dias (Sulphonate, 2002; Usluoğlu & Arabaci, 2015). O ativador de branqueamento TAED, adicionado ao banho com peróxido de hidrogénio, permite a formação de perácido, o que permite uma redução da temperatura do processo, bem como redução do *pH* (Usluoğlu & Arabaci, 2015).

Nos ensaios realizados apenas com enzima, a temperatura que resultou num maior grau de branco foi 60 °C. No entanto, quando se aplicou TAED aos ensaios, tal não se verificou, tendo-se obtido melhores resultados a 50 °C. Tal facto pode ser justificado uma vez que o TAED atua mais

eficientemente em condições mais moderadas, tendo a diminuição da temperatura sido benéfica.

O branqueamento obtido pelo método convencional atingiu um grau de branco de 65, inferior ao intervalo tipicamente aceitado comercialmente (entre 72 e 74). No entanto, considerando este o valor ótimo de grau de branqueio, os resultados obtidos no ensaio com celulase e TAED revelaram-se os mais eficazes, com um grau de branco de 43 no tratamento a 50 °C. A celulase é uma enzima responsável pela decomposição da celulose, sendo aplicada na indústria têxtil para modificação da superfície e propriedades das fibras celulósicas, melhorando a aparência e a luminosidade da cor das mesmas (Konczewicz & Kozłowski, 2012). Assim, poder-se-á hipotetizar que esta enzima promoveu a remoção de impurezas (presentes na parede primária da fibra) uma vez que atuou diretamente na hidrólise das ligações glicosídicas dentro da celulose.

Nos ensaios envolvendo catalase, o branqueamento pode ser considerado nulo ou praticamente nulo, devendo-se à ação da catalase na decomposição do peróxido de hidrogénio em água e oxigénio, eliminando-o, o que impede a sua atuação como agente branqueador (Konczewicz & Kozłowski, 2012). De igual forma, nos ensaios com catalase e TAED, este último responsável pela produção de peróxido de hidrogénio em condições moderadas, também não se verificou branqueamento, podendo-se dever à contínua atividade da enzima e consequente contínua eliminação do peróxido de hidrogénio existente no banho de tratamento.

Relativamente ao processo de branqueamento com peroxidase, que apenas revelou algum aumento do grau de branco do tecido de algodão em conjunto com TAED a 50 °C, pode-se justificar a ineficácia do processo pelo facto da enzima ter a sua atividade limitada ao fim de um curto tempo quando na presença de H_2O_2 (Opwis et al., 2006).

Os resultados obtidos nos testes colorimétricos, em específico na coordenada b^* (representados na Figura 53 do Anexo III) permitem suportar os resultados obtidos na leitura do grau de branco, uma vez que valores positivos de b^* indicam a leitura de cor amarela. Assim, é possível observar que os ensaios realizados com celulase + TAED, para ambas as temperaturas, e com peroxidase + TAED, para 50 °C, revelaram valores mais baixos que as restantes amostras, indicando assim um tom amarelado menor.

Por forma a poder validar a eficácia de branqueamento do ensaio que apresentou melhores resultados de grau de branco (branqueamento com celulase + TAED a 50 °C), este foi repetido. Os valores obtidos de grau de branco e coordenada b^* encontram-se descritas na Tabela 29, bem como a média dos resultados dos dois branqueamentos.

Tabela 29 - Resultados obtidos no duplicado do branqueamento enzimático que revelou melhores resultados (branqueamento com celulase e TAED a 50 °C)

Amostra	Grau de Branco	Coordenada b^*
4.1	43,28	8,07
4.1 duplicado	39,54	8,79
	$41,41 \pm 2,64$	$8,43 \pm 0,51$

Os resultados obtidos no duplicado do branqueamento nas condições 4.1 permitiram assim verificar a validade dos resultados iniciais, tendo-se calculado um grau de branco médio de $41,41 \pm 2,64$, sendo o desvio-padrão de ordem de grandeza inferior à média. O mesmo resultado se verifica no que concerne à coordenada b^* que, quando positiva, indica cor amarelada.

4.2 TRATAMENTOS DE FUNCIONALIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS TÊXTEIS

As amostras que seguiram para funcionalização apenas foram sujeitas ao pré-tratamento enzimático “*Bioscouring 3*”, não se encontrando branqueadas. Este facto ocorreu por motivos de logística, e uma vez que não era foco principal a obtenção de um bom tingimento, mas sim de outras propriedades como por exemplo a repelência à água.

4.2.1 COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS

O método de reagente de Folin-Ciocalteu é um método indireto de quantificação da capacidade antioxidante, e é o mais utilizado em investigação por apresentar especificidade para os compostos fenólicos. A curva de calibração criada com recurso a ácido gálico (Figura 14) resultou na equação $y = 0,0212x + 0,0352$ com um $R^2 = 0,9953$, o que indica um $R > 0,995$ (Figura 54 do Anexo IV).

Teoricamente, os grupos hidroxilo oxidáveis dos compostos fenólicos reagem com o reagente de Folin-Ciocalteu numa reação de oxidação-redução, alterando ligeiramente a sua composição e formando um complexo de cor azul cuja intensidade pode ser quantificada por espectrofotómetro UV-Vis (Blainski et al., 2013; Soutinho, 2012; Xu et al., 2017).

Na Figura 20 encontram-se os frascos de vidro contendo cada infusão reagida com o reagente de Folin-Ciocalteu. Por análise visual, foi possível observar quais as infusões com um menor conteúdo fenólico por apresentarem coloração azulada menos intensa, sendo estas a infusão de pó de café gasto (segundo frasco) e a infusão de azeitonas pretas (terceiro frasco).



Figura 20 - Frascos de vidro de cada infusão, testados em espectrofotómetro pelo método de reagente de Folin-Ciocalteu.

Na Figura 21 encontram-se dispostos, em gráfico, os resultados obtidos no ensaio realizado, relacionando a massa de ácido gálico equivalente (em μg) com cada infusão.

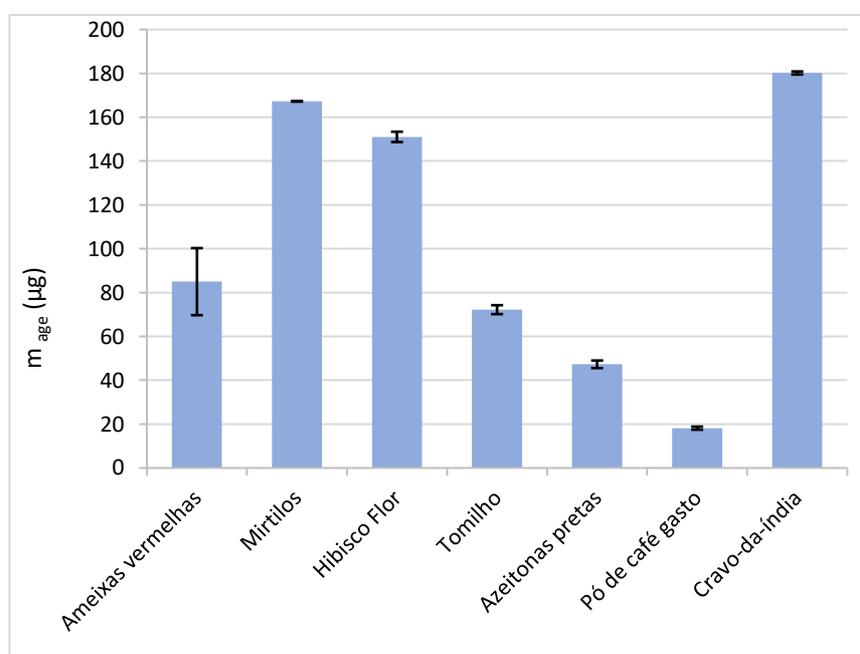


Figura 21 – Compostos fenólicos totais: resultados do método de reagente de Folin-Ciocalteu de cada infusão, em μg equivalente a ácido gálico.

Como é possível observar, as infusões que apresentaram maior quantidade em compostos fenólicos totais foram a de ameixas vermelhas, a de mirtilos, a de hibisco flor e a de cravo-da-índia. A infusão de café foi a que revelou menor quantidade de compostos fenólicos, como era já expectável da análise visual da cor obtida nos frascos de vidro. Poder-se-á justificar este resultado pelo facto de se tratar do pó gasto, tendo sido já sujeito a um processo de extração a elevadas temperaturas aquando do seu uso, o que implica a perda de compostos fenólicos. Adicionalmente, ao longo do tempo foi notável uma grande deposição de pó no fundo do gobelé onde se tinha guardado a infusão, o que implica a utilização de uma infusão com concentração inferior à prevista aquando da quantificação dos compostos fenólicos totais e também dos tratamentos de funcionalização.

Com estes resultados pode-se também hipotetizar que a preparação de infusões de tomilho e de azeitona preta com maior concentração poderia suscitar resultados diferentes dos obtidos nos banhos de funcionalização.

Foi possível ainda criar uma relação entre a cor resultante das infusões e o seu teor em compostos fenólicos, sendo que as infusões de cor mais intensa (Figura 13) e/ou de produtos de cor vermelha e acastanhada resultaram em infusões mais ricas em fenóis.

Nos ensaios de funcionalização realizados, tendo em conta os resultados obtidos na quantificação de compostos fenólicos, optou-se por testar apenas as infusões de ameixas vermelhas, mirtilos, hibisco flor e cravo-da-índia para os banhos de tratamento com adição de mediador, uma vez que foram as infusões que revelaram um maior teor fenólico. Nos tratamentos sem adição de mediador testaram-se todas as infusões criadas.

4.2.2 ANÁLISE FT-IR

As amostras funcionalizadas foram sujeitas a análises FT-IR com o intuito de detetar alguma alteração química estrutural nas fibras. Assim, criaram-se três grupos distintos de figuras, relacionando-se todas as amostras funcionalizadas com 100 % de cada infusão (Figura 22), as amostras funcionalizadas com as diferentes concentrações de quitosano (Figura 23), e todas as amostras funcionalizadas em sistema ternário com 1 % de quitosano e 50 % de cada infusão (Figura 26). Em cada figura encontra-se ainda a banda característica de uma amostra apenas pré-tratada por “*Bioscouring 3*”, que serviu de controlo negativo.

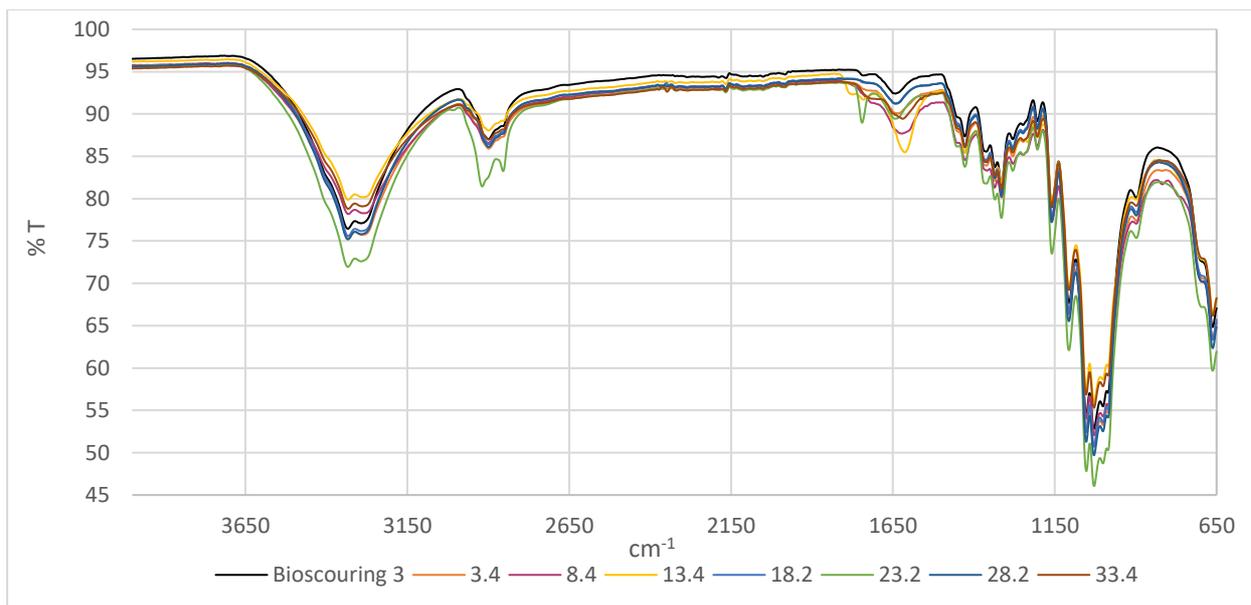


Figura 22 - Espectro FT-IR de amostras de tecido funcionalizadas com 100 % de infusão (3.4 - ameixas vermelhas; 8.4 - mirtilos; 13.4 - hibisco flor; 18.2 - tomilho; 23.2 - azeitonas pretas; 28.2 - pó de café gasto; 33.4 - cravo-da-índia), e controlo negativo (amostra pré-tratada por *Bioscouring 3*).

As bandas espectrais obtidas na análise FT-IR das amostras funcionalizadas com 100 % de cada infusão não apresentam alterações nos picos de absorvância obtidos na análise FT-IR realizada das amostras pré-tratadas (4.1.2), à exceção da banda correspondente da amostra 23.2. Assim, o pico aproximadamente a 3330 cm^{-1} corresponde ao grupo hidroxilo, com radical $O - H$, o pico a cerca dos 2900 cm^{-1} resulta de vibrações de alongamento de ligações $C - H$, o pico de absorção a cerca de 1650 cm^{-1} está associado a ligações COO^- e os picos de absorvância a aproximadamente 1000 cm^{-1} e 650 cm^{-1} identificam ligações $C - O$ e ligações $C - H$, respetivamente.

A banda característica da amostra 23.2, correspondente à funcionalização do substrato com 100 % de infusão de azeitonas pretas apresentou picos mais intensos na vibração das ligações $O - H$ e $C - H$, e ainda o aparecimento de um pico de absorvância aproximadamente a 1740 cm^{-1} , tipicamente associado a vibrações de ligações $C = O$ de grupos éster. Este grupo éster está presente na estrutura química de compostos fenólicos identificados nas azeitonas pretas, como oleuropeína, verbascósido, quercetina, rutina e luteolina, podendo isto ser um indicador de um tratamento conseguido da amostra de algodão com esta infusão (Charoenprasert & Mitchell, 2012; Hong, 2015; Malheiro et al., 2011).

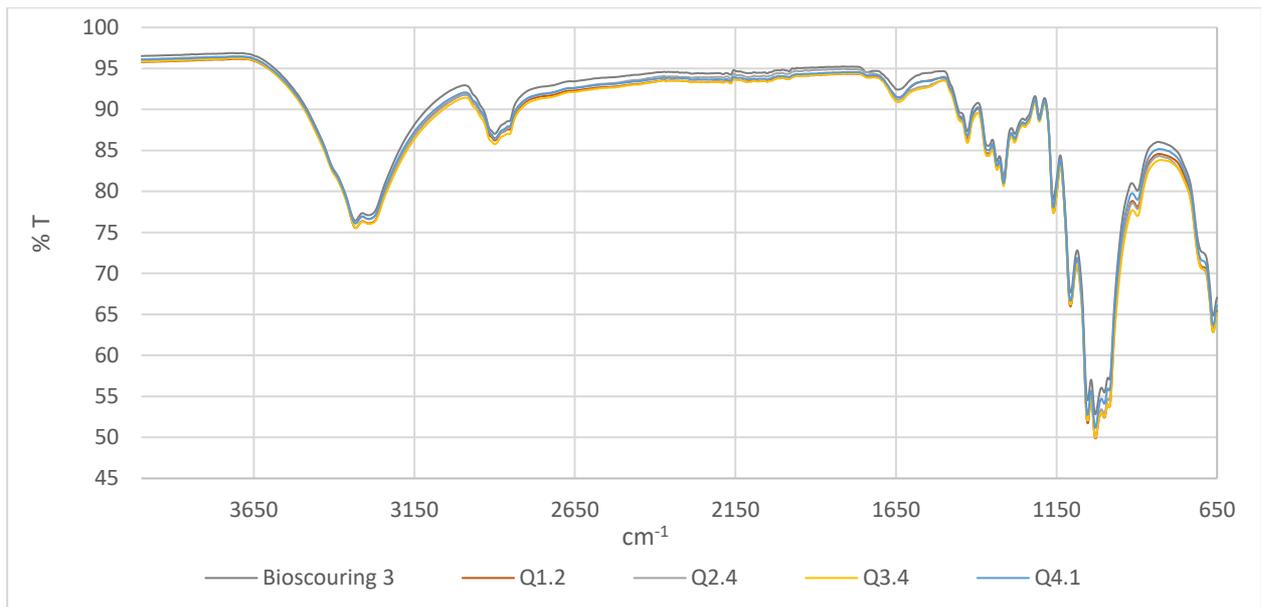


Figura 23 - Espectro FT-IR de amostras de tecido funcionalizadas com diferentes concentrações de quitosano (Q1.2 - 1 % quitosano; Q2.4 - 2,5 % quitosano; Q3.4 - 5 % quitosano; Q4.2 - 7,5 % quitosano), e controlo negativo (amostra pré-tratada por *Bioscouring* 3).

Tendo em conta a literatura, podemos observar no espectro *FT-IR* da Figura 23 o pico de absorvância a 1650 cm^{-1} , embora com pouca intensidade, como resultado da região de alongamento do grupo $C = O$, correspondente ao grupo amida, constituinte da quitina. A presença deste grupo indica que o grau de desacetilação (*DA*) do quitosano é inferior a 100 %, possuindo ainda grupos $NHCOCH_3$, como na Figura 24 (Abdel-Halim et al., 2010; Rinaudo, 2006; Vieira et al., 2014). As restantes ligações observadas, e já mencionadas aquando da interpretação da Figura 22, são comuns tanto ao quitosano como à celulose, uma vez que ambos apresentam estruturas moleculares similares (Figura 25). Seria ainda expectável observar-se o aparecimento de um pico de absorção aproximadamente a 1600 cm^{-1} resultante de vibrações das ligações $N - H_2$, características da estrutura do quitosano (Bai et al., 2019; C. Wang et al., 2016).

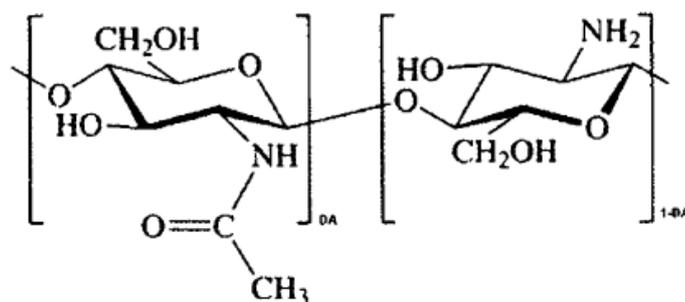


Figura 24 - Estrutura química do quitosano parcialmente acetilado (Rinaudo, 2006).

No entanto, as bandas espectrais obtidas são bastante semelhantes, apresentando os mesmos picos de absorção entre si e em comparação com a amostra controlo, pelo que não foi possível concluir se o processo de funcionalização com recurso a quitosano foi bem-sucedido, uma vez que não se verificaram a nível qualitativo alterações químicas estruturais nas fibras têxteis.

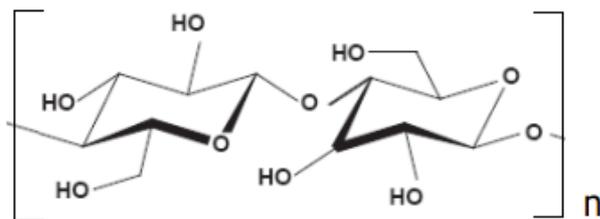


Figura 25 - Estrutura química da celulose.

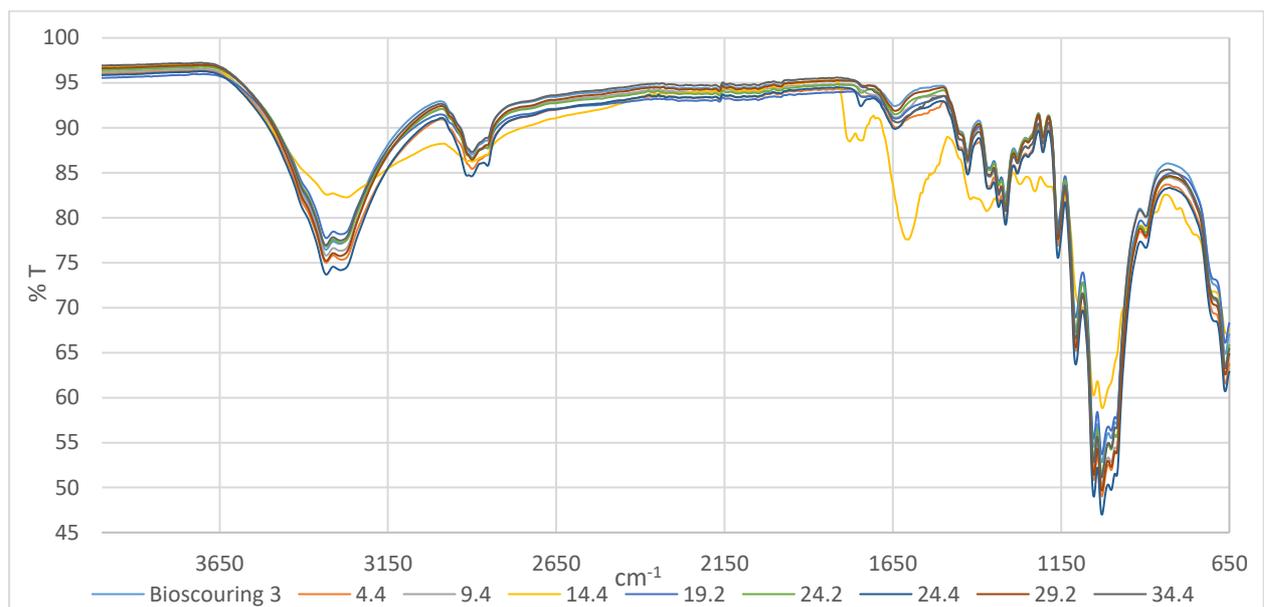


Figura 26 - Espectro FT-IR de amostras de tecido funcionalizadas com 1 % quitosano + 50 % infusão (4.4 - quitosano + ameixas vermelhas; 9.4 - quitosano + mirtilos; 14.4 - quitosano + hibisco flor; 19.2 - quitosano + tomilho; 24.2 e 24.4 - quitosano + azeitonas pretas; 29.2 – quitosano + pó de café gasto; 34.4 – quitosano + cravo-da-índia), e controlo negativo (amostra pré-tratada por *Bioscouring* 3).

Na abordagem de funcionalização por sistema ternário, pretendeu-se promover a oxidação dos compostos fenólicos por atuação da lacase, originando assim quinonas de elevada reatividade e promovendo uma auto-polimerização ou enxerto das mesmas no esqueleto do quitosano, que por sua vez promoveria a formação de ligações entre os compostos e as fibras (Ni et al., 2021).

Assim, pela observação da Figura 26, à exceção da banda 14.4, foi possível retirar-se a mesma interpretação realizada para a Figura 23, visto que ambos apresentam os mesmos picos de absorção característicos já identificados.

Relativamente à amostra 14.4, correspondente à funcionalização do substrato de algodão com uma solução de quitosano e 50 % de infusão de hibisco flor, verificam-se diferenças significativas. Assim, o pico correspondente à região de alongamento do grupo $C = O$ encontra-se consideravelmente mais acentuado, podendo-se hipotetizar uma melhor fixação do quitosano à superfície do tecido. Verificou-se ainda o aparecimento de um pico de absorvância perto dos 1740 cm^{-1} em ambas as bandas de 14.4 e 19.2 (substrato funcionalizado com uma solução de quitosano e 50 % de infusão de tomilho), que poderão estar relacionadas com ligações $C = O$ de grupos éster (Hong, 2015).

À semelhança da primeira análise *FT-IR*, realizada aquando do desenvolvimento do pré-tratamento enzimático, somente se pode concluir que as amostras testadas têm a mesma composição química qualitativa, uma vez que não se verificaram alterações químicas na estrutura das fibras, apenas se observando os picos de absorção convencionalmente encontrados nas fibras de origem natural.

4.2.3 REPELÊNCIA À ÁGUA

Na etapa de obtenção de propriedades funcionais através de diferentes extratos de produtos naturais, realizou-se o teste da gota com o intuito de aferir se as amostras tinham adquirido repelência à água, tornando-se portanto hidrofóbicas, ou se se tinham tornado mais hidrofílicas, podendo-se assim hipotetizar uma maior condutividade elétrica à sua superfície e consequente obtenção de propriedades antiestáticas, a ser futuramente testadas.

Desta forma, foi feita a comparação entre amostras testadas com diferentes concentrações de cada infusão e/ou quitosano, entre amostras testadas com diferentes tempos de tratamento de funcionalização e, numa análise final deste parâmetro, entre amostras que apresentaram os melhores resultados entre as várias infusões testadas.

- **Tratamentos de funcionalização com as infusões**

As Figura 27 e Figura 28 apresentam os resultados obtidos no tempo de absorção da gota pelas amostras de algodão consoante variação da concentração de infusão. A Figura 27 engloba os resultados para 16 h de tratamento sem adição de mediador aos banhos de funcionalização, e a Figura 28 engloba os resultados para 16 h de tratamento com adição de 0,075 % *owf* de mediador aos banhos de funcionalização. Estes são os dados expostos uma vez que foram os que apresentaram resultados mais significativos, sendo que os tempos de absorção da gota para 2 h de cada tratamento se encontram dispostos no Anexo V. É ainda necessário lembrar que a amostra de controlo negativo, ou seja, apenas pré-tratada com mistura de enzimas (“*Bioscouring 3*”) apresentou um tempo de absorção da gota médio de $10,99 \pm 1,89$ s.

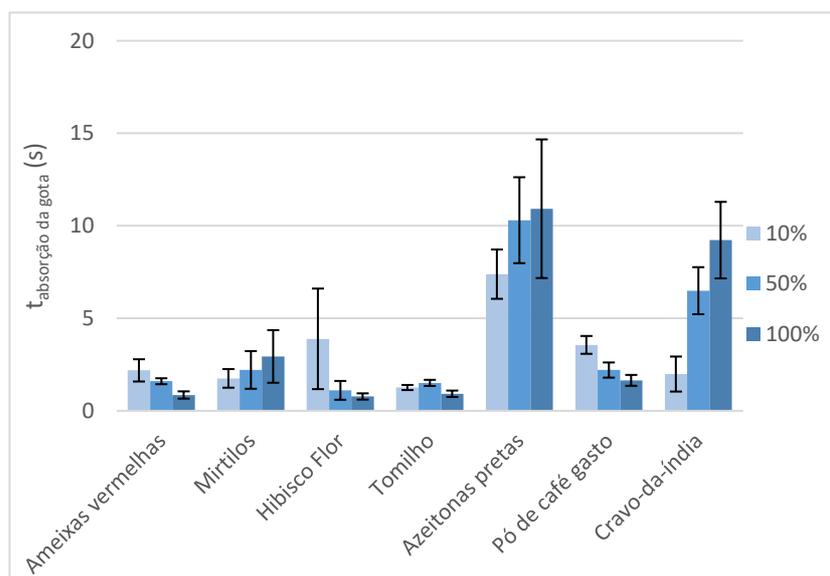


Figura 27 - Tempos de absorção da gota em amostras de tecido funcionalizadas com diferentes concentrações de cada infusão testada, e sem adição de mediador ao banho de funcionalização, para 16 h de tratamento.

Os banhos de funcionalização onde não se procedeu à adição de mediador resultaram em amostras hidrofílicas, com tempos de absorção da gota iguais ou inferiores ao tempo da amostra pré-tratada. Este facto poderá dever-se a vários fatores, de entre os quais a temperatura a que as amostras foram sujeitas por um elevado período de tempo em agitação, o que poderá ter resultado na eliminação de impurezas como ceras e óleos ainda existentes no tecido.

Em contrapartida, de todas as infusões testadas, a que resultou numa menor variação na capacidade de absorção da água por parte do tecido foi a de azeitonas pretas, o que poderá sugerir uma maior capacidade em preservar a pouca hidrofobicidade existente na amostra. Isto poderá indicar a atuação da lacase na oxidação e polimerização de alguns compostos fenólicos provenientes da azeitona à superfície das fibras. Quanto à variação da concentração de cada infusão testada, apenas foi possível verificar que esta afetou a hidrofiliidade das amostras. Assim, para as infusões de ameixas vermelhas, hibisco flor e pó de café gasto, consoante se aplicou uma maior concentração de infusão e conseqüente teor fenólico, mais afinidade o tecido ganhou com a água. Com as infusões de mirtilos, azeitonas pretas e cravo-da-índia verificou-se o contrário. Para estes resultados, não foi possível concluir nada em concreto.

Há ainda que referir que os desvios-padrão obtidos nas amostras cujo tempo de absorção da gota não foi instantâneo se apresentaram elevados, com valores na mesma ordem de grandeza da média de leituras, o que indicou falta de uniformidade nos acabamentos das amostras. Isto pode-se dever ao facto de não se conseguir colocar as amostras estendidas nos copos, devido às suas dimensões, resultando em zonas com exposição mais fraca à infusão e principalmente à enzima.

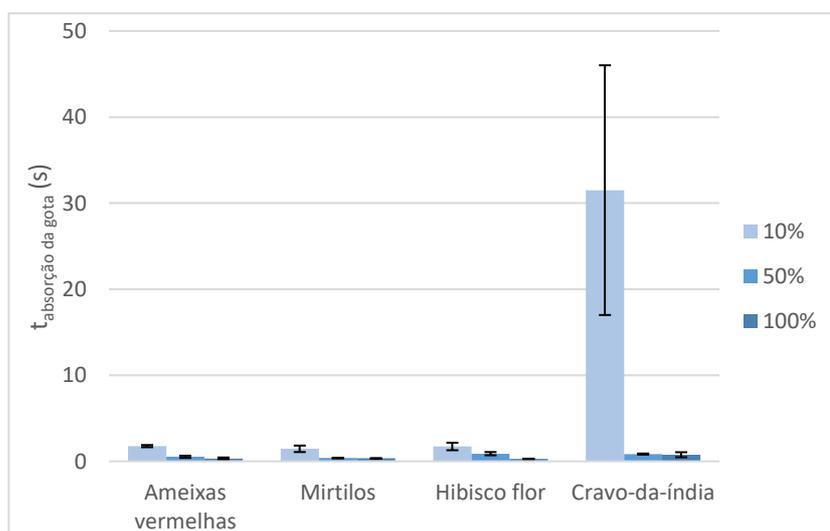


Figura 28 - Tempos de absorção da gota em amostras de tecido funcionalizadas com diferentes concentrações de cada infusão testada, e com adição 0,75 % owf de mediador ao banho de funcionalização, para 16 h de tratamento.

Relativamente aos resultados apresentados na Figura 28, correspondente às amostras funcionalizadas com adição de mediador nos banhos, é apenas de destacar a amostra 31.4,

correspondente a um banho de funcionalização com 10 % de infusão de cravo-da-índia, que resultou na aquisição de alguma capacidade de repelência à água nalguns pontos da extensão do tecido da amostra. Poder-se-á dever este resultado ao enxerto de eugenol nas fibras de algodão, uma vez que este é o composto principal presente no cravo-da-índia, e que possui hidrofobicidade. No entanto, este possível motivo apresenta algumas lacunas, uma vez que a extração foi realizada em meio aquoso sem adição de nenhum solvente orgânico miscíveis em água, promotores da reação enzimática no caso de substratos insolúveis, nem foi utilizada uma mistura de etanol/água, em lugar de apenas água, que seria promotor da solubilidade de compostos hidrofóbicos, como é o caso do eugenol (Hossain et al., 2009). As restantes infusões surtiram resultados idênticos aos já verificados nos tratamentos sem adição de mediador ao banho, nada se podendo concluir.

Quanto à variação do tempo de funcionalização entre 2 e 16 h não se registam diferenças significativas e que permitam tirar qualquer conclusão (Anexo V).

- **Tratamentos de funcionalização com quitosano**

As Figuras 29 e 30 apresentam os resultados obtidos no tempo de absorção da gota pelas amostras de algodão consoante variação da concentração de quitosano. A Figura 29 engloba os resultados dos tratamentos de funcionalização onde não houve adição de mediador aos banhos de funcionalização, e a Figura 30 engloba os resultados dos tratamentos de funcionalização onde se procedeu à adição de 0,075 % *owf* de mediador aos banhos de funcionalização. Mais uma vez, para as funcionalizações com mediador, apenas se testaram duas das quatro concentrações inicialmente testadas de quitosano.

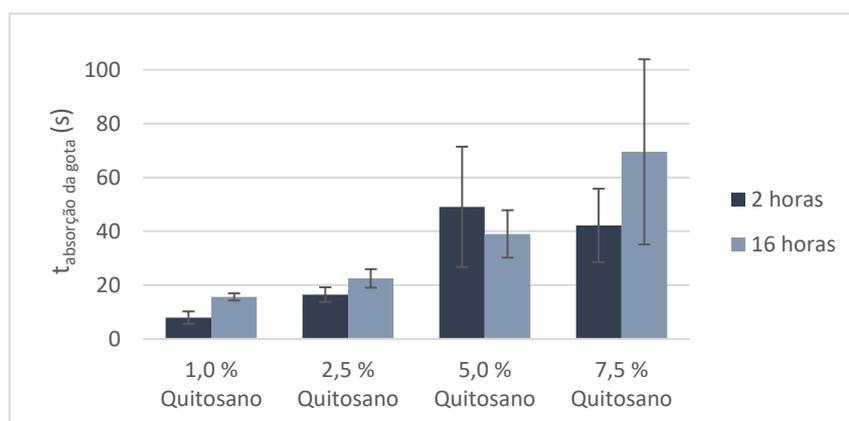


Figura 29 - Tempos de absorção da gota em amostras de tecido funcionalizadas com diferentes concentrações de quitosano, e sem adição de mediador ao banho de funcionalização.

Os resultados da Figura 29 mostraram, à exceção das amostras Q3, correspondentes a banhos com 5 % de quitosano, que um aumento do tempo de tratamento originou tempos de absorção da gota superiores, obtendo-se um resultado superior a 1 min para que a gota começasse a molhar o tecido. Adicionalmente, foi também evidente o efeito da concentração de quitosano aplicada, sendo que o aumento da mesma permitiu sempre uma melhoria na capacidade de repelência da água por parte do substrato funcionalizado.

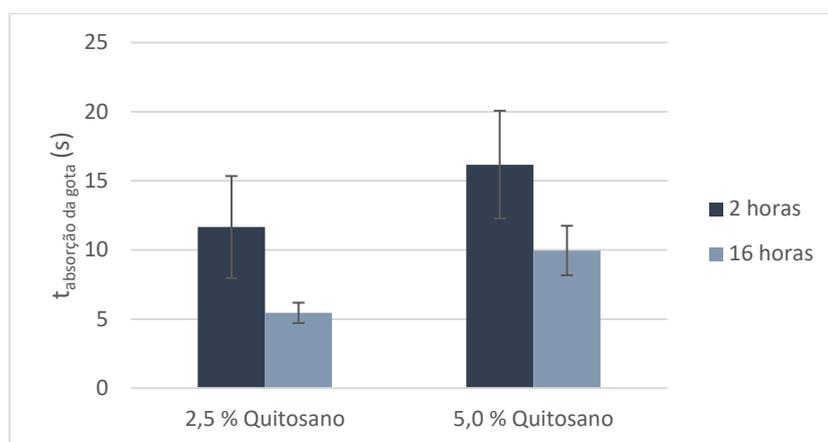


Figura 30 - Tempos de absorção da gota em amostras de tecido funcionalizadas com diferentes concentrações de quitosano, e com adição de 0,75 % owf de mediador ao banho de funcionalização.

Os resultados obtidos no processo de funcionalização com adição de mediador aos banhos, e que compõem a Figura 30, revelaram em termos de tempo de tratamento, o oposto das funcionalizações apenas com lacase e quitosano. Assim, um aumento do tempo de tratamento resultou numa diminuição da capacidade repelente do tecido. Ainda, a aplicação do mediador revelou-se limitadora da obtenção de propriedades repelentes, sendo que as amostras funcionalizadas com 2,5 e 5 % de quitosano sem mediador surtiram tempos de absorção da gota superiores.

Uma vez que se testaram concentrações de quitosano atípicos, não sendo comum aplicar-se valores superiores a 2 ou 3 %, a testagem de concentrações mais elevadas, além de não ser prático devido à dificuldade em formar solução, tornar-se-ia também inviável pois iria requerer uma grande quantidade de quitosano.

Pelos cálculos realizados no Anexo V, provou-se que as variações obtidas nos resultados de teste da gota são estatisticamente significativas, não se tratando de uma tendência.

- **Tratamentos de funcionalização em sistema ternário lacase/quitosano/infusão**

A ideia de funcionalização com sistema ternário baseou-se no estudo de Ni et al., realizado em 2021, que explicava a atuação da lacase na oxidação dos fenóis, e seguinte atuação do quitosano, sendo que as ligações covalentes formadas pelos compostos fenólicos promoveriam a hidrofobicidade dos tecidos (Ni et al., 2021).

No entanto, a funcionalização das amostras em sistema ternário resultou em tecidos com fraca uniformidade, podendo-se distinguir claramente dois aspetos diferentes na superfície das amostras. Assim, observou-se partes manchadas/tingidas, onde a gota era absorvida instantaneamente, e zonas sem tingimento, onde o tempo de absorção da gota foi superior na generalidade (Figura 52 do Anexo II).

Esta diferença na superfície das amostras resultou em leituras médias de tempos de absorção da gota com um desvio-padrão significativamente elevado, indicador da falta de uniformidade das amostras. Ainda assim, algumas amostras mostraram estar mais uniformes, apresentando desvios-padrão inferiores.

A Tabela 30 expõe os melhores resultados de capacidade de repelência à água obtidos nas amostras funcionalizadas com mistura de infusão e quitosano.

Tabela 30 – Valores mais elevados de tempos de absorção da gota obtidos em amostras funcionalizadas em sistema ternário lacase/quitosano/infusão

Amostra		t absorção da gota (s)
0,00 % <i>owf</i> <i>NewLite F 258</i>	4.2	23,87 ± 39,39
	24.2	> 300
	25.2	> 300
	30.2	244,52 ± 90,09
	35.2	73,06 ± 76,17
0,75 % <i>owf</i> <i>NewLite F 258</i>	9.4	52,09 ± 10,47
	10.4	153,98 ± 149,66
	24.4	27,75 ± 1,50
	25.4	21,83 ± 12,46

Relativamente à falta de uniformidade de algumas amostras, pode-se referir o resultado de 35.2 (amostra funcionalizada com 5 % de quitosano e 50 % de infusão de cravo-da-índia), que apresentou resultados díspares, observando-se uma zona em que a gota demorou 160,98 s a absorver na superfície do tecido, e uma zona em que a gota absorveu no tecido ao fim de apenas 27,01 s. Na amostra 4.2 (funcionalizada com 1 % de quitosano e 50 % de infusão de ameixas vermelhas) verificou-se que a gota tanto poderia demorar 69,35 s a iniciar absorção no tecido, como poderia ser absorvida instantaneamente. Nestas amostras, estas diferenças de tempo podem ser associadas a zonas que ficaram revestidas por apenas quitosano e zonas que se encontravam manchadas com a infusão, sendo que nestas últimas a gota absorvia no momento em que atingia a superfície do tecido. Zonas que não adquiriram cor, e estarão apenas revestidas por quitosano, revelaram em regra tempos de absorção da gota superiores a meio minuto, no caso das amostras referidas na Tabela 30.

É necessário referir que se conseguiu obter repelência à água nas amostras 24.2 e 25.2, funcionalizadas com quitosano e infusão de azeitonas pretas, sem utilização de mediador *NewLite F 258*. Ambas as amostras, ao contrário das restantes, apresentaram melhor uniformidade do acabamento, sendo que a gota demorou mais de 5 m a iniciar absorção pelo tecido, em vários pontos da sua extensão. As gotas apresentaram ainda um bom ângulo de contacto visual, como é possível observar na Figura 31.

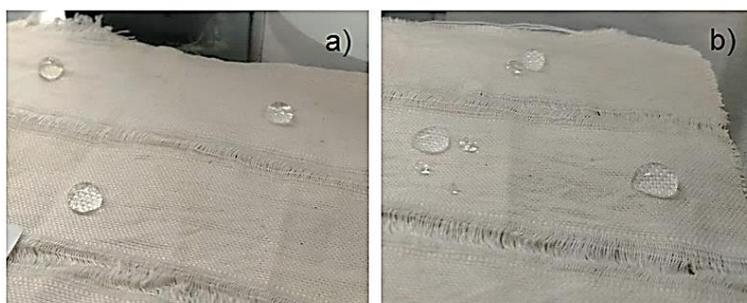


Figura 31 - Gotas na superfície das amostras 24.2 (a), e 25.2 (b).

Em todas as leituras realizadas foi possível observar que a gota manteve a sua forma inicial após iniciar a sua absorção no tecido. Perdurou à superfície das amostras em todos os testes de gota realizados durante mais que 5 min, não se tendo continuado a contagem ao fim desse tempo. Foi no entanto notável a diferença das gotas entre os dois tecidos, sendo que na amostra

24.2 as gotas se apresentavam mais esféricas, sugerindo uma maior capacidade de repelência da água por parte do tecido.

Com o intuito de explorar esta solução de funcionalização, preparou-se o mesmo banho para o mesmo tempo de tratamento, mas com adição de mediador. Os resultados obtidos, referidos na Tabela 30, revelaram uma diminuição considerável do tempo de absorção da gota, podendo-se concluir que o mediador atuou contrariamente ao pretendido, que seria manter ou melhorar a capacidade de repelência à água das amostras. A Figura 32 permite observar as gotas à superfície das amostras.

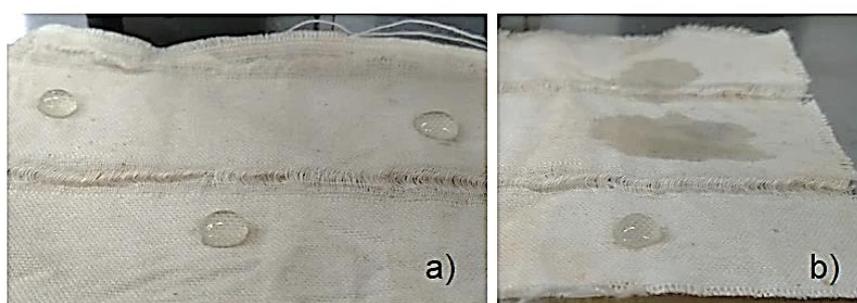


Figura 32 - Gotas na superfície das amostras 24.4 (a), e 25.4 (b).

Embora as gotas tenham apresentado bom ângulo de contacto no momento em que pousaram no tecido, não apresentaram a forma esférica revelada nas amostras testadas sem mediador, e foram absorvidas ao fim de aproximadamente meio minuto, espalhando-se facilmente após absorção.

As Tabelas 31 e 32 expõem os tempos de absorção da gota mais baixos que se obtiveram nas amostras funcionalizadas em sistema ternário.

Tabela 31 - Valores mais baixos de tempos de absorção da gota obtidos em amostras funcionalizadas em sistema ternário lacase/quitosano/infusão

Amostra		$t_{\text{ absorção da gota (s)}}$
0,00 % <i>owf</i> <i>NewLite F 258</i>	5.2	7,66 ± 3,56
	9.2	2,95 ± 1,24
	10.2	6,33 ± 6,46
	14.2	1,66 ± 0,80

Tabela 32 - Valores mais baixos de tempos de absorção da gota obtidos em amostras funcionalizadas em sistema ternário lacase/quitosano/infusão (cont.)

0,00 % <i>owf</i> <i>NewLite F 258</i>	15.2	7,23 ± 5,10
	19.2	7,43 ± 1,24
	20.2	4,68 ± 1,84
	29.2	5,53 ± 3,99
	34.2	16,59 ± 13,83
0,75 % <i>owf</i> <i>NewLite F 258</i>	34.4	8,03 ± 2,32
	35.4	2,13 ± 0,27

As amostras identificadas encontram-se em concordância com os resultados obtidos nas funcionalizações com apenas 50 % de infusão. Neste caso, todas as infusões à exceção da de azeitonas pretas, bem como 50 % da infusão de cravo-da-índia, quando aplicadas a 16 h de tratamento sem adição de mediador resultaram numa diminuição do tempo de absorção da gota.

É ainda necessário referir as amostras 5.2, 9.2, 14.2 e 15.2, que obtiveram pelos menos uma leitura do tempo de absorção da gota inferior a 1 s. Tal se pode associar ao facto de serem tratadas com infusões que apresentam elevada composição fenólica, infusões estas que resultaram numa grande quantidade de amostras hidrofílicas quando atuando sozinhas no banho de funcionalização. Uma vez que o quitosano não homogeneizava com as infusões aquando da preparação dos banhos de tratamento (exemplo na Figura 33), existe a possibilidade destas infusões terem resultado numa inibição da atuação do quitosano.

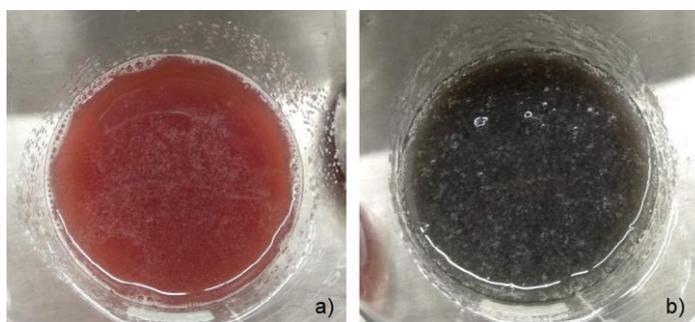


Figura 33 - Banhos de funcionalização com infusão de ameixas vermelhas e 1 % de quitosano (a), e 5 % de quitosano (b), antes de adição das amostras têxteis e ajuste do pH.

Todas as amostras testadas em sistema ternário de infusão/quitosano/lacase não obtiveram valores conclusivos para exploração adicional. O expectável seria ter-se obtido hidrofobicidade nas amostras o que, à exceção das amostras 24.2 e 25.2, não se verificou.

4.2.4 TINGIMENTO

Os testes colorimétricos a ser explorados neste subcapítulo correspondem apenas a amostras que passaram pelos tratamentos de funcionalização com as diferentes infusões. Não se irão abordar as amostras funcionalizadas com quitosano, uma vez que estas não adquiriram tingimentos uniformes, apresentando maioritariamente manchas, ou não aquisição de qualquer coloração. Por este motivo, a quantificação da intensidade de cor e da diferença absoluta de cor resultaria em leituras incoerentes com a realidade das amostras de algodão.

De cada amostra funcionalizada com diferentes concentrações de cada infusão e presença ou ausência de mediador no banho de funcionalização, obtiveram-se as coordenadas e intensidade de cor. Dos resultados obtidos criaram-se as Figura 34 e Figura 35, separando-se os dados para 2 e 16 h de tratamento, respetivamente.

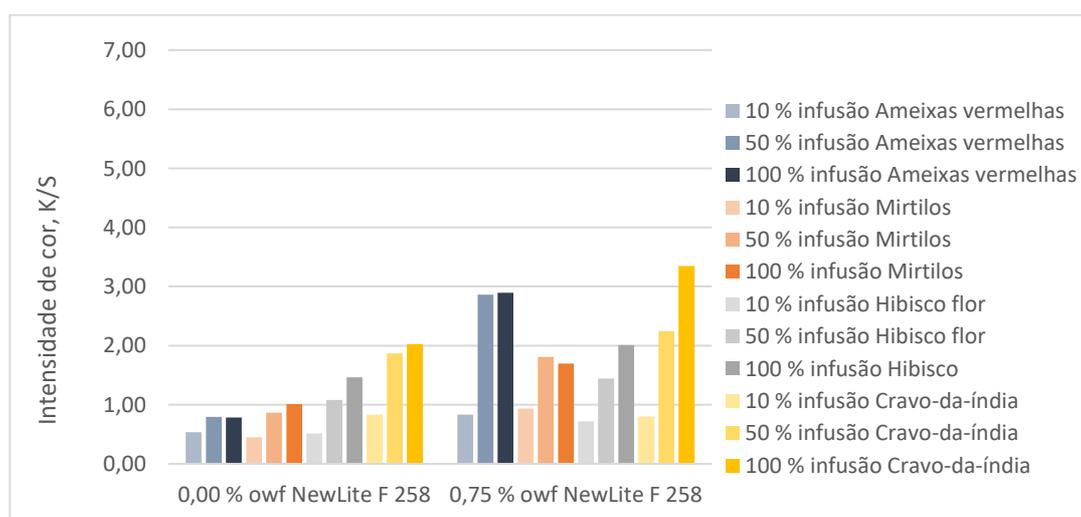


Figura 34 - Intensidade de cor, K/S, de amostras funcionalizadas com diferentes concentrações de cada infusão, com e sem adição de mediador, para 2 h de tratamento.

Para as 2 h de tratamento foi possível observar-se que a adição de mediador ao banho de funcionalização resultou na aquisição por parte das amostras de cores mais fortes. Nestes

ensaios, as amostras que melhor adquiriram cor foram as funcionalizadas com infusão de ameixas vermelhas e infusão de cravo-da-índia.

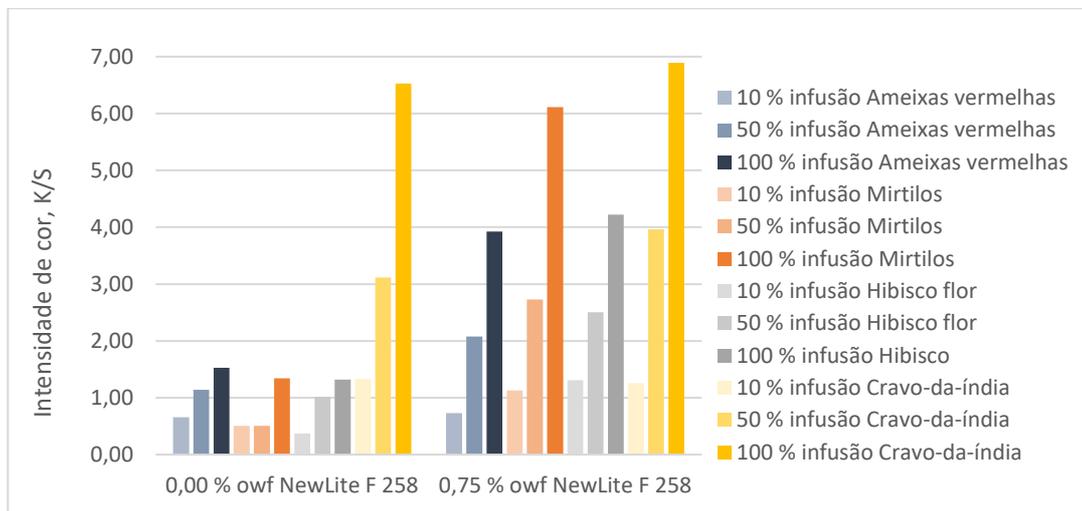


Figura 35 - Intensidade de cor, K/S, de amostras funcionalizadas com diferentes concentrações de cada infusão, com e sem adição de mediador, para 16 h de tratamento.

No tratamento que decorreu por 16 h, observou-se uma melhor atuação da infusão de cravo-da-índia, que forneceu ao tecido cores significativamente mais fortes que no processo de apenas 2 h. O mesmo se pode afirmar para os tratamentos de 16 h com adição de mediador ao banho de funcionalização, tendo-se obtido em todas as amostras valores de intensidade de cor significativamente superiores, sendo que a adição deste resultou numa clara influência na fixação da cor dos extratos naturais no tecido de algodão. Pode-se concluir que, no caso do tingimento, a aplicação de mediador nos banhos potenciou a ação da enzima na oxidação e polimerização dos compostos fenólicos na superfície das fibras, permitindo que estas adquirissem a pigmentação inerente dos produtos naturais.

Pela observação de ambas as figuras, e como já se esperava, foi possível notar-se que quanto maior a concentração de infusão aplicada ao tratamento, maior o K/S obtido na amostra. Adicionalmente, é necessário destacar os resultados obtidos nas amostras funcionalizadas com infusão de cravo-da-índia, que apresentou valores de K/S elevados em ambas as condições, principalmente quando se testou 100 % de infusão (6,53 sem mediador e 6,89 com mediador), tendo como dado de comparação o tingimento da amostra de *Bioscouring 3*, efetuado com corante reativo aquando do pré-tratamento, que apresentou um K/S de 6,26.

Na Figura 36 encontram-se os resultados obtidos de intensidade de cor das amostras funcionalizadas apenas com as infusões testadas sem adição de mediador (tomilho, azeitonas pretas e pó de café gasto) comparativamente com os resultados obtidos na funcionalização, também sem mediador, da infusão de mirtilos.

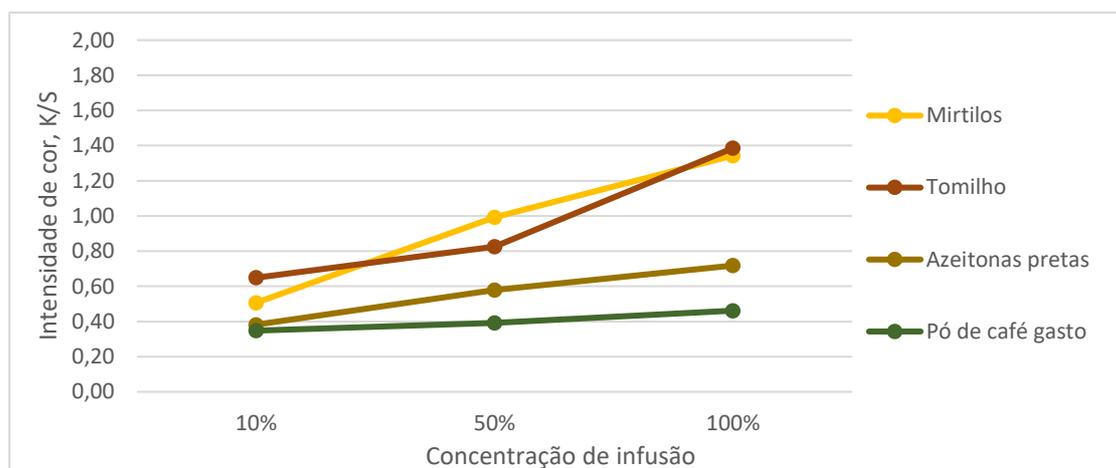


Figura 36 - Intensidade de cor, K/S, das amostras funcionalizadas com infusão de tomilho, azeitonas pretas e pó de café gasto, comparativamente com infusão de mirtilos, para 16 h de tratamento sem adição de mediador aos banhos de tratamento.

As amostras funcionalizadas com infusão de azeitonas pretas e de pó de café gasto resultaram em tingimentos fracos, com forças colorísticas fracas e diferenças absolutas de cor muito reduzidas (Anexo II). Em contrapartida, a funcionalização com infusão de tomilho, para 100 % de concentração de infusão, revelou resultados próximos dos obtidos nas amostras funcionalizadas com infusão de mirtilos e hibisco flor (observação da Figura 35).

No entanto, ao longo da realização dos ensaios, foi necessário recorrer-se ao ajuste do pH, resultando numa alteração da coloração dos banhos de funcionalização, mais notáveis no caso das infusões de cor vermelha e/ou arroxeadas, caso das infusões de ameixas vermelhas, mirtilos e hibisco flor. De um modo geral, os banhos de infusão que requeriam esta alteração adotavam uma versão mais envelhecida da cor original (exemplo na Figura 37). Apenas não foi necessário recorrer-se a este ajuste nos processos de funcionalização com infusão de cravo-da-índia.

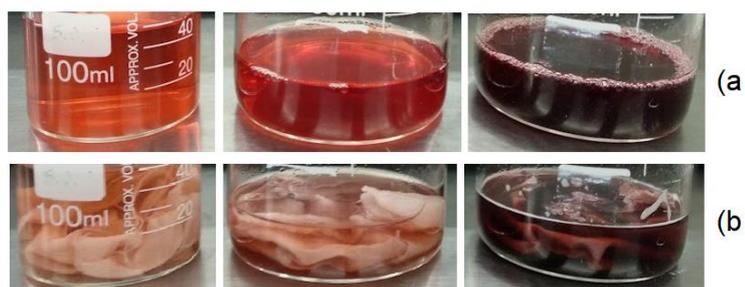


Figura 37 - Alteração na coloração dos banhos de funcionalização com infusão de hibisco flor, onde (a) corresponde à cor inicial e (b) corresponde à cor após adição de carbonato de sódio para obter pH no intervalo de atuação da lacase.

De igual modo, após adição da lacase nos banhos e após as amostras serem sujeitas a agitação e principalmente a aumento da temperatura, verificava-se nova alteração da coloração dos banhos, adquirindo de modo geral cores acastanhadas, com perda total das cores iniciais das infusões (exemplo na Figura 38).



Figura 38 - Alteração na coloração dos banhos de funcionalização com infusão de mirtilos, onde (a) corresponde à cor após ajuste do pH e (b) corresponde à cor após adição da enzima e passagem do tempo de tratamento com agitação e aumento da temperatura.

Um estudo realizado em 2011 constatou o mesmo acontecimento, onde a lacase, em reação com os compostos fenólicos, provocava a mudança de cor e escurecimento dos banhos, resultante da formação de hidroquinonas aquando da ação oxidativa da enzima (C. Guimarães et al., 2011). No entanto, a amostra 8.3 funcionalizada com 100 % de infusão de mirtilos e adição de mediador para 2 h de tratamento revelou uma melhor preservação da cor original da infusão, tendo-se obtido um tingimento mais arroxeado (Figura 46 do Anexo II).

4.2.5 PROTEÇÃO UV

Relativamente à capacidade das amostras em protegerem a pele contra a radiação UV proveniente do sol, os testes realizados segundo a norma europeia *EN:13758-1:2007*, destinada a avaliar a proteção UV de tecidos que compoñam peças de vestuário, revelaram resultados positivos e de acordo com o expectável segundo a literatura estudada sobre este assunto.

As amostras foram selecionadas segundo o critério de testar todas as funcionalizações com 100 % de infusão em cada condição aplicada, ou seja, com ou sem adição de mediador, e para 2 ou 16 h de tratamento. Na Figura 39 encontra-se a média dos resultados obtidos (de 4 leituras) relativos à capacidade de proteção UV de cada amostra funcionalizada e testada, incluindo uma amostra de controlo negativo e outra de controlo positivo.

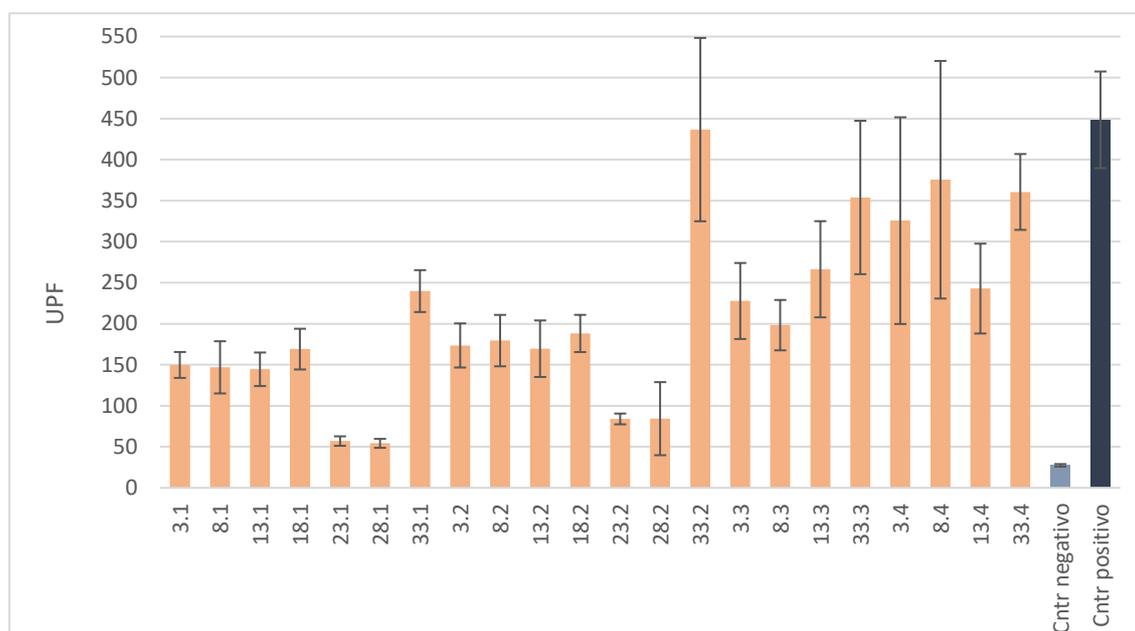


Figura 39 - Valor de UPF (médias de 4 leituras) das amostras funcionalizadas com diferentes infusões; de amostra tingida com corante reativo (controlo positivo); de amostra apenas pré-tratada por *Bioscoursing 3* (controlo negativo).

É de referir inicialmente que a amostra pré-tratada com mistura de pectinase e amilase (*"Bioscoursing 3"*), correspondente ao controlo negativo, apresentou um valor UPF de 26. Este resultado deve-se ao facto de a amostra de tecido não se encontrar tingida, apresentando uma intensidade de cor próxima de zero, tendo-se previsto para esta amostra a obtenção de um resultado UPF mais baixo. Como foi revisto no Capítulo 2, subcapítulo 2.3.3, um dos principais

fatores com considerável influência na proteção UV é a concentração de corante utilizada para tingir o tecido, de onde amostras tingidas com elevada concentração de corante resultam valores mais elevados de ΔE , e principalmente maior K/S, e valores de coordenada L* mais baixos, ou seja, com menor luminosidade. Por este motivo, a amostra escolhida para controlo positivo foi uma amostra inicialmente pré-tratada com mistura de enzimas e de seguida tingida com corante Remazol Vermelho RGB, inicialmente usada para aferir a eficácia do pré-tratamento através da leitura das coordenadas e intensidade de cor. O valor de UPF desta amostra de controlo positivo foi >50, com um UPF médio lido de $448,52 \pm 58,93$ sendo, de entre todas as amostras testadas, a que apresentou um maior fator de proteção UV, como esperado inicialmente.

O valor de UPF é ainda influenciado pelo encolhimento do tecido, resultado da sua exposição a tratamentos onde são sujeitos a condições de aumento de temperatura e subsequente secagem. Tendo este fator em consideração, poder-se-á hipotetizar que as amostras funcionalizadas foram sujeitas a estas condições mais do que uma vez, enquanto a amostra de controlo negativo apenas passou por uma etapa de pré-tratamento, apresentando provavelmente um menor encolhimento do tecido.

É de notar que, à exceção da amostra funcionalizada com infusão de cravo-da-índia sem mediador durante 16 h (amostra 33.2), os melhores resultados se centraram nas amostras funcionalizadas com 0,75 % owf de mediador durante 16 h (amostras do grupo 4). Isto pode-se dever ao facto de o mediador ter potenciado a atuação da lacase na oxidação e fixação dos compostos fenólicos à superfície das fibras têxteis.

A Tabela 33 expõe os resultados de valor UPF obtidos inferiores a 50, sendo um deles o da amostra de controlo negativo, já abordada.

Tabela 33 - Valores mais baixos de UPF médio obtidos na testagem da proteção UV

	UPF	UVB (%T)	UVA (%T)
Bsc 3	26	$2,96 \pm 0,20$	$7,19 \pm 0,30$
23.1	48	$1,44 \pm 0,17$	$3,52 \pm 0,35$
28.1	48	$1,50 \pm 0,16$	$3,89 \pm 0,31$

Assim, as amostras que obtiveram uma menor proteção UV, de entre as testadas, foram a amostra funcionalizada com 100 % de infusão de azeitonas pretas, e a amostra funcionalizada com 100 % de infusão de pó de café gasto. Este resultado encontra-se de acordo com o observado aquando da realização do método de reagente de Folin-Ciocalteu (4.2.1) e aquando dos testes colorimétricos de avaliação dos tingimentos obtidos (4.2.4), onde se concluiu que estas infusões continham o menor teor em compostos fenólicos de entre as sete realizadas, bem como apresentavam cores pouco intensas. Deste modo, as amostras funcionalizadas por estas infusões não adquiriram um tingimento com intensidade de cor considerável, não conseguindo assim obter capacidade de proteção UV por este meio.

4.2.6 PROPRIEDADE ANTIESTÁTICA

Utilizou-se como critério de seleção das amostras para o testes de resistência elétrica à superfície ensaios de teste da gota inferiores a 1 s, uma vez que foram as que revelaram maior hidrofiliidade e, por consequência, possuem melhor capacidade de absorção da humidade do ar, apresentando maior condutividade, menor resistência elétrica, e assim uma melhor capacidade antiestática.

Assim, os resultados das amostras que revelaram melhor capacidade antiestática, por meio da medição da resistividade elétrica, encontram-se descritos na Tabela 34, onde se encontram também os resultados obtidos no teste da gota, anteriormente realizado (4.2.3).

Tabela 34 – Resultados de resistividade elétrica obtidos na testagem da propriedade antiestática de amostras funcionalizadas e de uma amostra apenas pré-tratada por *Bioscouring 3* (controlo negativo)

Amostra	t médio de absorção da gota (s)	Resistividade elétrica (Ω)
Bsc 3	10,99 \pm 1,89	3,4176 \times 10 ⁹
3.3	0,46 \pm 0,05	3,7000 \times 10 ⁸
12.3	0,42 \pm 0,04	2,0304 \times 10 ⁸
13.3	0,23 \pm 0,01	1,8284 \times 10 ⁸
2.4	0,52 \pm 0,13	3,2052 \times 10 ⁸
3.4	0,33 \pm 0,12	1,9514 \times 10 ⁸
12.4	0,89 \pm 0,19	1,9276 \times 10 ⁸
13.4	0,27 \pm 0,04	1,6002 \times 10 ⁸

De um modo geral, notou-se uma melhoria no potencial antiestático das amostras funcionalizadas quando em comparação com o controlo negativo, podendo-se afirmar que os tratamentos de funcionalização aplicados promoveram uma diminuição da resistividade elétrica superficial nas amostras de algodão.

As amostras 13.3 e 13.4, funcionalizadas com 100 % de infusão de hibisco flor, com adição de mediador, para 2 e 16 h de tratamento, respetivamente, foram as que apresentaram os melhores resultados de entre todas as amostras testadas. Adicionalmente, pode-se concluir que as infusões de hibisco flor e de ameixas vermelhas facultaram às amostras um bom acabamento antiestático, segundo os critérios de avaliação facultados por W. D. Schindler & Hauser (Tabela 9).

Coincidentemente com o esperado, as amostras 13.3 e 13.4, com as melhores propriedades antiestáticas, foram as que apresentaram menores tempos de absorção da gota, podendo assim validar-se a ideia de que uma maior hidrofiliabilidade do tecido, resultante numa mais fácil absorção da humidade do ar, permite um aumento da condutividade elétrica e conseqüente capacidade de não acumulação e dissipação de cargas à superfície.

Poder-se-á também propôr que a simples exposição das amostras a banhos com aumento de temperatura e agitação por determinados períodos de tempo terá promovido a eliminação de impurezas ainda presentes na estrutura das fibras, aumentando assim a sua hidrofiliabilidade, que terá apresentado influência na aquisição desta propriedade em geral por parte das amostras testadas.

Os resultados obtidos nas restantes amostras, não especificados na Tabela 34, encontram-se descritos no Anexo VII.

4.2.7 ATIVIDADE ANTIMICROBIANA

Os resultados obtidos nos ensaios realizados para determinar a atividade antimicrobiana das amostras estão apresentados na Figura 40.

Foram sujeitas a testes qualitativos todas as amostras selecionadas para a determinação da atividade antimicrobiana. Assim, testou-se uma amostra de cada tratamento de funcionalização com 100 % de infusão, escolhendo-se para o efeito as que apresentaram melhor intensidade de

cor (amostras 3.4, 8.4, 13.4, 18.2, 23.2, 28.2 e 33.4). Selecionou-se também para este ensaios amostras funcionalizadas em sistema ternário, optando-se pelas de 1 % de quitosano e 50 % de cada infusão, uma vez que foram as que apresentaram maior uniformidade dos acabamentos em comparação com as amostras em que se aplicou 5 % de quitosano (amostras 4.4, 9.4, 14.4, 19.2, 24.2, 29.2 e 34.2). Por fim, testaram-se as amostras funcionalizadas apenas com quitosano, também nas condições em que revelaram melhores resultados de repelência à água (amostras Q1.2, Q2.2, Q3.2, Q4.2, Q2.3 e Q3.3). Querendo avaliar o efeito da adição de mediador ao banho de funcionalização, testaram-se ainda as amostras 8.2, 13.2 e 33.2. O controlo negativo dos ensaios correspondeu à amostra apenas pré-tratada por mistura de enzimas (“*Bioscouring 3*”).

Como se pode verificar por análise visual da Figura 40.A), não ocorreu a formação de halos de inibição contra a bactéria *E. coli* na área circundante de nenhum dos provetes testados. Assim, as infusões e o quitosano não conferiram capacidade antimicrobiana às amostras, observando-se um crescimento homogéneo da bactéria nas placas.

Nos testes quantitativos, com contagem de unidades formadoras de colónias, procedeu-se à testagem apenas das amostras Q1.2 e 33.4, esta última selecionada por ter sido funcionalizada com infusão de cravo-da-índia, que revelou um maior teor em compostos fenólicos de entre as sete infusões produzidas. O controlo correspondeu ao crescimento da *E. coli* sem influência de nenhum substrato têxtil.

De igual modo, os resultados obtidos neste método não revelaram atividade antimicrobiana dos provetes, obtendo-se um valor de viabilidade dos meios de crescimento da bactéria superiores a 100 % em ambas as amostras (Figura 40.B)), sendo que nenhum dos provetes promoveu a redução do número de unidades formadoras de colónias de *E. coli*. No Anexo VIII encontra-se um exemplo de cálculo.

Os tecidos compostos por fibras naturais tendem a servir como bons meios de propagação bacteriana uma vez que são tipicamente absorventes e apresentam estruturas com elevada área superficial. Por este motivo esperava-se obter resultados positivos de atividade antimicrobiana na amostra 24.2, que se revelou hidrofóbica.

A)



B)

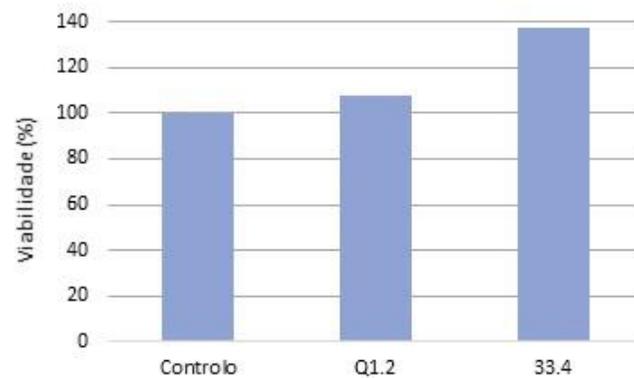


Figura 40 - Estudo da atividade antimicrobiana de amostras funcionalizadas, recorrendo-se ao método qualitativo, por presença/ausência de halos de inibição (A), e ao método quantitativo, por contagem de unidades formadoras de colónias (B).

Seria expectável ter-se obtido resultados positivos nas amostras funcionalizadas com quitosano, uma vez que se sabe que este possui propriedades antimicrobianas, inibindo o crescimento de bactérias (Abdel-Halim et al., 2010; Rinaudo, 2006). O mesmo se esperava das amostras funcionalizadas com as infusões, como por exemplo, de cravo-da-índia, hibisco flor e mirtilos, que apresentaram os melhores resultados de compostos fenólicos totais. A aplicação de flavonoides e ácidos fenólicos, ambos presentes nos produtos naturais utilizados para obtenção das infusões, tem sido alvo de estudo nas áreas biológica, médica e farmacêutica, uma vez que têm capacidade de conferir atividade antimicrobiana (Hong, 2015; Kim et al., 2018). A ausência desta capacidade nas amostras poderá resultar da ligação insuficiente ou não correta absorção de compostos fenólicos à superfície têxtil, apresentando assim uma concentração baixa de compostos bioativos com capacidade antimicrobiana, ou ainda da possível não adesão dos mesmos à superfície das amostras.

Adicionalmente, uma vez que neste estudo se realizaram extrações em meio aquoso, apenas se podem contabilizar compostos polares nas infusões, podendo não se ter obtido uma concentração em fenóis suficiente para conferir ao substrato têxtil atividade antimicrobiana contra a *E. coli*.

Os ensaios não foram realizados em duplicado, sendo de difícil reprodutibilidade, principalmente devido à falta de uniformidade das amostras, não se conseguindo obter provetes iguais, ou mesmo na obtenção do mesmo nível de contacto entre os provetes e o meio sólido das placas. Futuramente, seria interessante explorar mais estes testes, com a realização de novos ensaios e a testagem de outras bactérias. O processo de extração dos compostos fenólicos poderá também não ter sido o mais eficiente e deverá também ser alvo de avaliação adicional.

4.3 DURABILIDADE DOS ACABAMENTOS FUNCIONAIS

Realizaram-se apenas alguns testes aos substratos após as lavagens realizadas, com o intuito de tentar determinar qual a durabilidade dos acabamentos. Assim, amostras com maior hidrofobicidade foram testadas pelo teste da gota para aferir a durabilidade do acabamento de repelência à água, e amostras com elevada intensidade de cor foram testadas

colorimetricamente com o intuito de averiguar a solidez da cor perante lavagens e ainda durabilidade do acabamento de proteção UV.

Estes ensaios foram realizados com o intuito de simular a utilização destas amostras como têxteis funcionais por parte de consumidores, aferindo assim a viabilidade dos acabamentos e da sua utilização futura.

4.3.1 REPELÊNCIA À ÁGUA

A Tabela 35 expõe os resultados obtidos no teste da gota após apenas um ciclo de lavagem das amostras que obtiveram melhores propriedades de repelência à água aquando da funcionalização.

Tabela 35 - Durabilidade do acabamento de repelência à água: tempos de absorção da gota antes e depois de 1 ciclo de lavagem

	t_{inicial} de absorção da gota (s)	t_{final} de absorção da gota (s)
Q3.1	$49,07 \pm 22,36$	$10,14 \pm 1,92$
Q4.2	$69,50 \pm 34,39$	$20,37 \pm 2,58$
24.2	> 300	$29,83 \pm 6,07$
25.2	> 300	$16,02 \pm 6,10$
10.4	$153,98 \pm 149,65$	$11,72 \pm 5,62$

Com apenas um ciclo de lavagens observou-se a perda da capacidade repelente dos tecidos, registando-se uma diminuição significativa do tempo para o início de absorção da gota por parte dos tecidos. Com este resultado pode-se concluir que as ligações formadas entre os compostos fenólicos, e a fixação do quitosano, catalizados pela lacase, não foram suficientemente fortes para resistir a lavagens. Adicionalmente, o quitosano é conhecido pelas suas capacidades de formação de filmes, podendo-se hipotetizar que este apenas atuou nos tecidos funcionalizados na forma de um revestimento, não conferindo durabilidade aos acabamentos de repelência à água (Ni et al., 2021).

4.3.2 TINGIMENTO

Na testagem da solidez da cor foram realizados dois ciclos de lavagem, tendo-se procedido aos testes colorimétricos no fim de cada um dos ciclos. Os valores de intensidade de cor inicial e os valores lidos após cada lavagem encontram-se ilustrados na Figura 41.

Na Figura 42 estão ilustradas as diferenças absolutas de cor inicial e as obtidas ao fim de cada ciclo de lavagem, em relação com a amostra controlo apenas pré-tratada por *Bioscouring* 3.

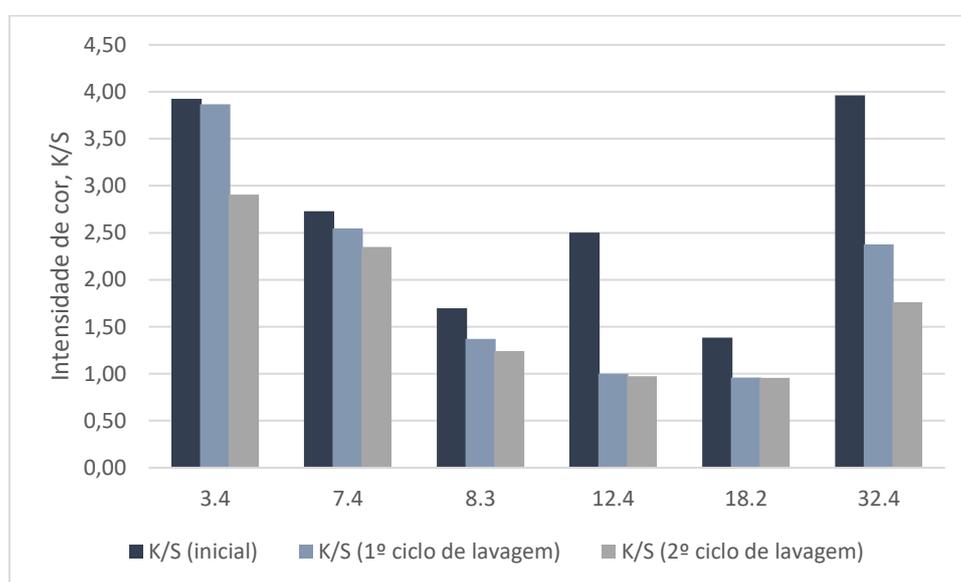


Figura 41 - Durabilidade dos acabamentos: Intensidade de cor, K/S, iniciais e após o 1º e o 2º ciclo de lavagens.

A Figura 41 mostrou uma diminuição da intensidade de cor após cada lavagem com detergente não fosfatado, sendo este decréscimo mais acentuado nas amostras 12.4, 18.2 e 32.4, funcionalizadas com infusão de hibisco flor, tomilho e cravo-da-índia respetivamente. Na amostra 3.4, funcionalizada com infusão de ameixas vermelhas, apenas se verificou uma diminuição acentuada do valor de K/S após a segunda lavagem.

Foi ainda observado que, embora se tenha perdido intensidade de cor após cada lavagem em geral, as amostras 3.4, 7.4 e 32.4 mantiveram valores superiores às restantes amostras testadas.

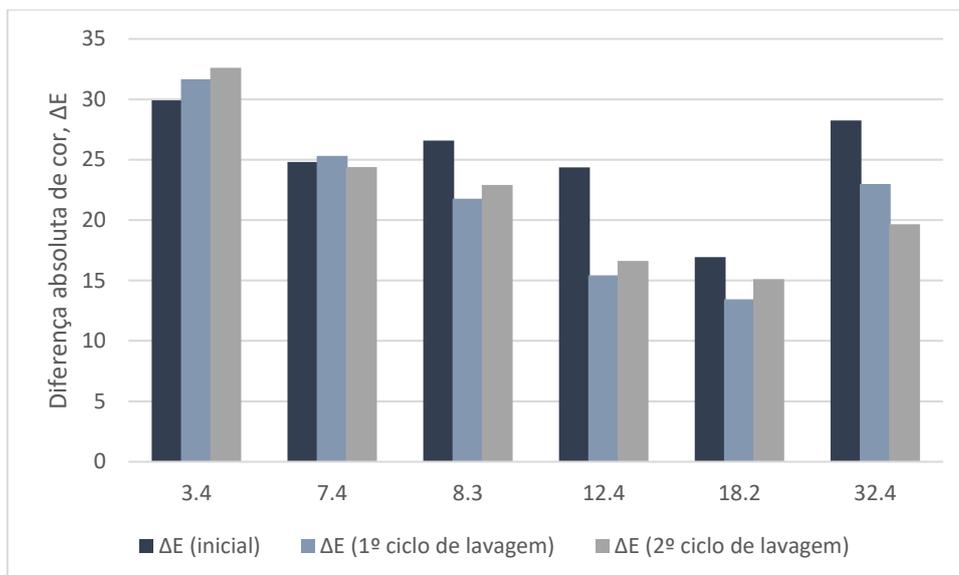


Figura 42 - Durabilidade dos acabamentos: Diferença absoluta de cor, ΔE , iniciais e após o 1º e o 2º ciclo de lavagens.

As diferenças de cor obtidas ao fim de cada lavagem variaram consoante a amostra testada. Verificou-se, na amostra 3.4, um aumento do ΔE , que pode estar relacionado com o aumento da luminosidade da amostra (coordenada L^*), justificado pela perda de coloração no tecido. Foram também visíveis alterações na coloração da amostra 8.3, que tinha originalmente preservado melhor a cor característica da infusão de mirtilos, tendo ao fim logo da primeira lavagem obtido uma versão mais envelhecida da coloração inicial. Esta alteração pode-se dever à oxidação dos compostos fenólicos, que não havia ocorrido aquando do tratamento de funcionalização. Nas restantes amostras, à exceção da 7.4, verificou-se uma diminuição da diferença absoluta de cor em relação à amostra apenas pré-tratada o que, em concordância com os resultados obtidos de intensidade de cor, implica a perda de ligações entre os compostos fenólicos e a superfície das fibras.

Uma vez que a capacidade de proteção UV está muito relacionada com a coloração forte dos tecidos, crê-se que após as lavagens e consequente perda de intensidade de cor das amostras, terá também o fator UPF diminuído. No entanto, visto que se obteve inicialmente valores muito elevados de proteção UV, os tecidos terão ainda um bom fator de proteção contra radiação ultravioleta.

CAPÍTULO 5 | CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES FUTURAS

Os resultados obtidos nesta dissertação revelaram-se interessantes e bastante promissores, uma vez que se conseguiu desenvolver processos enzimáticos de pré-tratamento e de funcionalização com resultados positivos.

Assim, foi possível conferir ao tecido de algodão um leque variado de propriedades funcionais com possível aplicação futura em várias áreas da indústria e do uso cotidiano. No entanto, os estudos desenvolvidos apresentam ainda um caráter muito preliminar, sendo interessante uma exploração mais pormenorizada de cada assunto abordado.

Ao nível do pré-tratamento enzimático, os resultados obtidos na avaliação da eficiência de cada condição testada não apresentaram coerência entre si. Ainda assim, de um modo geral, obteve-se o pretendido, ou seja, um tecido mais hidrofílico e, portanto, capaz de ser funcionalizado.

Nos testes de branqueamento enzimático, o ensaio mais promissor foi realizado com recurso à enzima celulase, com aplicação de um ativador de branqueamento (TAED) a 50 °C, tendo-se desenvolvido um método promissor que dispensa a utilização de químicos e a geração de efluentes ácidos ou básicos, conseguindo-se ainda conferir um bom grau de branco ao tecido.

Nos tratamentos de funcionalização conseguiu-se conferir um leque de propriedades funcionais às amostras. Assim, a aplicação de quitosano e infusão de azeitonas pretas resultou em repelência à água, sendo interessante a exploração mais aprofundada deste resultado. Ainda, a preparação de infusões com produtos de força intensa e, na maioria, avermelhados/acastanhados resultou em tingimentos fortes e consequente aquisição por parte das amostras de capacidades de proteção UV e propriedades antiestáticas, este último obtido essencialmente pelas amostras funcionalizadas com infusão de hibisco flor. A adição de mediador aos banhos de funcionalização apenas se revelou positivo na obtenção de um melhor tingimento, tendo sido prejudicial à obtenção de capacidade repelente por parte das amostras. Quanto à atividade antimicrobiana, não se obtiveram resultados positivos para nenhuma das amostras testadas, não tendo sido conferido ao tecido qualquer capacidade

inibitória do crescimento da bactéria *E. coli* em meio sólido (testes qualitativos) e em meio líquido (testes quantitativos).

Para todos os processos desenvolvidos, os reagentes complementares aos métodos enzimáticos foram utilizados em baixas quantidades, foi possível reduzir as temperaturas aplicadas aos processos, obter banhos com valores de *pH* mais próximos da neutralidade, e as enzimas a que se recorreu foram utilizadas em baixas concentrações, tendo-se obtido assim processos mais sustentáveis e conscientes, com resultados positivos na generalidade.

Os trabalhos desenvolvidos revelaram perspetivas futuras promissoras, devendo-se no entanto realizar trabalhos de investigação adicionais, incluindo:

- A otimização de variáveis dos processos desenvolvidos, nomeadamente, tempos de tratamento, valores de temperatura e concentrações de reagentes e enzimas, potenciando assim melhorias das propriedades em estudo;
- Testagem de uma maior variedade de produtos naturais, usando critérios de seleção mais direcionados a cada propriedade funcional pretendida;
- Realização de extrações com recurso a outras técnicas, como a utilização de uma maior concentração de soluto;
- Testagem do potencial antimicrobiano das amostras contra outros microrganismos. Assim, uma vez que apenas se testou a *E. coli*, bactéria gram-negativa, seria interessante averiguar a capacidade antimicrobiana dos tecidos contra uma bactéria gram-positiva, em exemplo a *S. aureus*;
- A exploração de outros modos de realização do processo de funcionalização desenvolvido com o intuito de melhorar a uniformidade dos acabamentos têxteis por toda a extensão das amostras de tecido (em exemplo, ancoragem dos compostos fenólicos, utilização de fixadores e agentes de ligação cruzada, e impregnação).

Apenas após se procederem a estes estudos complementares aqui recomendados e se obter consequentemente melhorias dos processos será interessante estudar a viabilidade de incorporação dos mesmos na indústria têxtil.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdel-Halim, E. S., Abdel-Mohdy, F. A., Al-Deyab, S. S., & El-Newehy, M. H. (2010). Chitosan and monochlorotriazinyl- β -cyclodextrin finishes improve antistatic properties of cotton/polyester blend and polyester fabrics. *Carbohydrate Polymers*, 82(1), 202–208. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.04.077>
- Agilent. (n.d.). *E. coli Cell Culture Concentration from OD600 Calculator*. <https://www.agilent.com/store/biocalculators/calcODBacterial.jsp>
- Ali, S., Chatha, S., Asgher, M., & Iqbal, H. M. N. (2017). *Enzyme-based solutions for textile processing and dye contaminant biodegradation — a review*. 14005–14018. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8998-1>
- Ammayappan, L., Nayak, L. K., Ray, D. P., Das, S., & Roy, A. K. (2013). Functional Finishing of Jute Textiles-An Overview in India. *Journal of Natural Fibers*, 10(4), 390–413. <https://doi.org/10.1080/15440478.2013.824849>
- An, W., Ma, J., Xu, Q., & Fan, Q. (2020). Flame retardant, antistatic cotton fabrics crafted by layer-by-layer assembly. *Cellulose*, 27(14), 8457–8469. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03356-7>
- Araújo, R., Casal, M., & Cavaco-Paulo, A. (2008). Application of enzymes for textile fibres processing. *Biocatalysis and Biotransformation*, 26(5), 332–349. <https://doi.org/10.1080/10242420802390457>
- Bai, R., Fan, X., Yu, Y., Wang, Q., Shen, J., & Yuan, J. (2019). Chitosan-templated bio-coloration of cotton fabrics via laccase-catalyzed polymerization of hydroquinone. *Engineering in Life Sciences*, August 2018, 1–12. <https://doi.org/10.1002/elsc.201800132>
- Blainski, A., Lopes, G. C., & De Mello, J. C. P. (2013). Application and analysis of the folin ciocalteu method for the determination of the total phenolic content from *limonium brasiliense* L. *Molecules*, 18(6), 6852–6865. <https://doi.org/10.3390/molecules18066852>
- Bocco, B. M. L. C. (2013). *O Efeito do ácido cafeico e do ácido ferúlico sobre a síndrome*

metabólica em camundongos.

- Buschle-Diller, G., Yang, X. D., & Yamamoto, R. (2001). Enzymatic Bleaching of Cotton Fabric with Glucose Oxidase. *Textile Research Journal*, 71(5), 388–394. <https://doi.org/10.1177/004051750107100504>
- Cassol, L., Rodrigues, E., & Zapata Noreña, C. P. (2019). Extracting phenolic compounds from *Hibiscus sabdariffa* L. calyx using microwave assisted extraction. *Industrial Crops and Products*, 133(August 2018), 168–177. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.03.023>
- Charoenprasert, S., & Mitchell, A. (2012). Factors influencing phenolic compounds in table olives (*Olea europaea*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(29), 7081–7095. <https://doi.org/10.1021/jf3017699>
- Colombi, B. L., De Cássia Siqueira Curto Valle, R., Borges Valle, J. A., & Andreus, J. (2021). Advances in sustainable enzymatic scouring of cotton textiles: Evaluation of different post-treatments to improve fabric wettability. *Cleaner Engineering and Technology*, 4. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100160>
- Cortés-Rojas, D. F., de Souza, C. R. F., & Oliveira, W. P. (2014). Clove (*Syzygium aromaticum*): A precious spice. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 4(2), 90–96. [https://doi.org/10.1016/S2221-1691\(14\)60215-X](https://doi.org/10.1016/S2221-1691(14)60215-X)
- Cristo, F. F. P. de. (2005). *A influência da Estrutura e da Cor na Protecção de Malhas aos Raios Ultravioletas* [Universidade do Minho]. <http://hdl.handle.net/1822/7620%0A>
- Cusola, O., Valls, C., Vidal, T., & Roncero, M. B. (2020). Elucidating the chemical nature of laccase-modified alkyl gallates. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 40(4), 39. <https://doi.org/10.1080/02773813.2020.1772823>
- Enjoy the Sun Safely - Textile Uv Protection. (2019). *Uvstandard801*, 12.
- Farah, A., & Donangelo, C. M. (2006). Phenolic compounds in coffee. *Brazilian Journal of Plant Physiology*, 18(1), 23–36. <https://doi.org/10.1590/S1677-04202006000100003>
- Ferreira, D. P., Cruz, J., & Figueiro, R. (2018). Surface modification of natural fibers in

- polymer composites. In *Green Composites for Automotive Applications*. Elsevier Ltd.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102177-4.00001-X>
- Gaffar Hossain, K. M., Díaz González, M., Monmany, J. M. D., & Tzanov, T. (2010). Effects of alkyl chain lengths of gallates upon enzymatic wool functionalisation. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 67(3–4), 231–235.
<https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2010.08.011>
- Garcia-Ubasart, J., Colom, J. F., Vila, C., Hernández, N. G., Blanca Roncero, M., & Vidal, T. (2012). A new procedure for the hydrophobization of cellulose fibre using laccase and a hydrophobic phenolic compound. *Bioresource Technology*, 112, 341–344.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.02.075>
- Giacomini, F. (2015). *Análise da alteração de tonalidade em tecidos tintos com corantes naturais submetidos ao teste de solidez da cor à lavagem*. August.
- Goldner, K., Michaelis, S. V., Neumüller, M., & Treutter, D. (2015). Phenolic contents in fruit juices of plums with different skin colors. *Journal of Applied Botany and Food Quality*, 88, 322–326. <https://doi.org/10.5073/JABFQ.2015.088.046>
- Guimarães, B. M. G. (2014). *Estudo das características físico-químicas de fibras têxteis vegetais de espécies de Malvaceae*. 167.
file:///C:/Users/Utilizador/Downloads/DissertacaoCorrigidaBARBARA (1).pdf
- Guimarães, C., Kim, S., Silva, C., & Cavaco-Paulo, A. (2011). In situ laccase-assisted overdyeing of denim using flavonoids. *Biotechnology Journal*, 6(10), 1272–1279.
<https://doi.org/10.1002/biot.201100201>
- Hong, K. H. (2015). Preparation and properties of phenolic compound/BTCA treated cotton fabrics for functional textile applications. *Cellulose*, 22(3), 2129–2136.
<https://doi.org/10.1007/s10570-015-0604-4>
- Hossain, K. M. G., González, M. D., Lozano, G. R., & Tzanov, T. (2009). Multifunctional modification of wool using an enzymatic process in aqueous-organic media. *Journal of Biotechnology*, 141(1–2), 58–63. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2009.02.011>

- HU, J. (Ed.). (2008). *Fabric testing* ©. Woodhead Publishing in Textiles.
- HunterLab. (2007). *CIE L * a * b * Color Scale*. 8(7), 1–4.
- Janiques, A. ., Leal, V. ., Moreira, N. ., Silva, A. ., & Mafra, D. (2013). Compostos fenólicos : possíveis aplicações na doença renal crônica. *J. Brazilian Soc. Food Nutr*, 38(3), 322–338.
- Kalia, S., Thakur, K., Kumar, A., & Celli, A. (2014). Laccase-assisted surface functionalization of lignocellulosics. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 102, 48–58. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2014.01.014>
- Keithley Application Note Series. (2001). Volume and Surface Resistivity Measurements of Insulating Materials Using the Model 6517A Electrometer / High Resistance Meter. *Test*, 314, 314. http://www.four-point-probes.com/volume_surface.pdf
- Kelly, B., Abidi, N., Ethridge, D., & Hequet, E. F. (2015). Fiber to fabric. *Cotton*, 57, 665–744. <https://doi.org/10.2134/agronmonogr57.2013.0031>
- Kim, S., Lee, H., Kim, J., Oliveira, F., Souto, P., Kim, H., & Nakamatsu, J. (2018). Laccase-mediated grafting of polyphenols onto cationized cotton fibers to impart UV protection and antioxidant activities. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(6), 1–11. <https://doi.org/10.1002/app.45801>
- Kim, S., Moldes, D., & Cavaco-paulo, A. (2007). *Laccases for enzymatic colouration of unbleached cotton*. 40, 1788–1793. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2007.01.002>
- Konczewicz, W., & Kozłowski, R. M. (2012). Enzymatic treatment of natural fibres. In *Handbook of natural fibres*. Woodhead Publishing Limited. <https://doi.org/10.1533/9780857095510.1.168>
- Kubo, I., Masuoka, N., Xiao, P., & Haraguchi, H. (2002). Antioxidant activity of dodecyl gallate. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(12), 3533–3539. <https://doi.org/10.1021/jf011250h>
- Le, K. (2018). Textile recycling technologies colouring and finishing methods. In *The University of British Columbia*.

sustain.ubc.ca/sites/sustain.ubc.ca/files/SustainabilityScholars/2018_Sustainability_Scholars/Reports/2018-25TextileRecycling Technologies%2C Colouring and Finishing Methods_Le.pdf

Määttänen, M., Asikainen, S., Kamppuri, T., Ilen, E., Niinimäki, K., Tanttu, M., & Harlin, A. (2019). Colour management in circular economy: decolourization of cotton waste. *Research Journal of Textile and Apparel*, 23(2), 134–152. <https://doi.org/10.1108/RJTA-10-2018-0058>

Malheiro, R., Sousa, A., Casal, S., Bento, A., & Pereira, J. A. (2011). Cultivar effect on the phenolic composition and antioxidant potential of stoned table olives. *Food and Chemical Toxicology*, 49(2), 450–457. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2010.11.023>

Marroques, J. C. (2020). *Aplicação De Enzimas Na Indústria Têxtil*.

Miljić, U., Puškaš, V., Cvejić Hogervorst, J., & Torović, L. (2017). Phenolic compounds, chromatic characteristics and antiradical activity of plum wines. *International Journal of Food Properties*, 20(2), 2022–2033. <https://doi.org/10.1080/10942912.2017.1361971>

Missão e Valores. (n.d.). Retrieved February 12, 2021, from <https://www.citeve.pt/artigo/missao>

Mokrzycki, W., & Tatol, M. (2011). Color difference Delta E - A survey. *Machine Graphics and Vision*, 20(4), 383–411.

Muzolf-Panek, M., & Stuper-Szablewska, K. (2021). Comprehensive study on the antioxidant capacity and phenolic profiles of black seed and other spices and herbs: effect of solvent and time of extraction. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 15(5), 4561–4574. <https://doi.org/10.1007/s11694-021-01028-z>

Negm, M., & Sanad, S. (2020). Cotton fibres, picking, ginning, spinning and weaving. In *Handbook of Natural Fibres: Volume 2: Processing and Applications*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818782-1.00001-8>

Ni, S., Liu, N., Fu, Y., Gao, H., & Qin, M. (2021). Laccase mediated phenol/chitosan treatment to improve the hydrophobicity of Kraft pulp. *Cellulose*, 28(7), 4397–4409.

<https://doi.org/10.1007/s10570-021-03766-1>

Opwis, K., Knittel, D., Schollmeyer, E., Dörfler, C., Bachus, H., Köppe, A., & Köppe, U. (2006). Combined use of enzymes in the pretreatment of cotton. *Melliand International*, 12(2), 130–135.

Palamutcu, S. (2017). Sustainable Textile Technologies. *Textile Science and Clothing Technology*, 1–22. https://doi.org/10.1007/978-981-10-2474-0_1

Palme, A. (2017). *Recycling of cotton textiles: characterization, pretreatment, and purification*. <http://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/246506/246506.pdf>

Pinho, E., Magalhães, L., Henriques, M., & Oliveira, R. (2011). Antimicrobial activity assessment of textiles: Standard methods comparison. *Ann Microbiol*, 61(3), 493–498. <https://doi.org/10.1007/s13213-010-0163-8>

Piribauer, B., & Bartl, A. (2019). Textile recycling processes, state of the art and current developments: A mini review. *Waste Management and Research*, 37(2), 112–119. <https://doi.org/10.1177/0734242X18819277>

Quartinello, F., Vecchiato, S., Weinberger, S., Kremenser, K., Skopek, L., Pellis, A., & Guebitz, G. M. (2018). Highly selective enzymatic recovery of building blocks from wool-cotton-polyester textile waste blends. *Polymers*, 10(10). <https://doi.org/10.3390/polym10101107>

Rajulapati, V., Dhillon, A., kumar Gali, K., Katiyar, V., & Goyal, A. (2020). Green bioprocess of degumming of jute fibers and bioscouring of cotton fabric by recombinant pectin methylesterase and pectate lyases from *Clostridium thermocellum*. *Process Biochemistry*, 92(October 2019), 93–104. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2020.02.024>

Ramón-Gonçalves, M., Gómez-Mejía, E., Rosales-Conrado, N., León-González, M. E., & Madrid, Y. (2019). Extraction, identification and quantification of polyphenols from spent coffee grounds by chromatographic methods and chemometric analyses. *Waste Management*, 96, 15–24. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.07.009>

Reis, C. Z., Fogolari, O., Oliveira, D., de Arruda Guelli Ulson de Souza, S. M., & de Souza, A. A.

- U. (2017). Bioscouring and bleaching of knitted cotton fabrics in one-step process using enzymatically generated hydrogen peroxide. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 95(11), 2048–2055. <https://doi.org/10.1002/cjce.22891>
- Rinaudo, M. (2006). Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 31(7), 603–632. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001>
- Santana, M. S. de, Machado, E. C. de L., Stamford, T. C. M., & Stamford, T. L. M. (2021). Propriedades Funcionais Do Eugenol E Sua Aplicação Em Alimentos. *Avanços Em Ciência e Tecnologia de Alimentos - Volume 4*, 59–73. <https://doi.org/10.37885/210303527>
- Schindler, W. D. ., & Hauser, P. J. (2004). Repellent Finishes. In *Chemical Finishing of Textiles*. (pp. 74–86). Woodhead Publishing Series in Textiles. <https://doi.org/10.1533/9781845690373.74>
- Schindler, W. D., & Hauser, P. J. (2004a). Antistatic finishes. In *Chemical Finishing of Textiles* (pp. 121–128). Woodhead Publishing Series in Textiles. <https://doi.org/10.1533/9781845690373.121>
- Schindler, W. D., & Hauser, P. J. (2004b). Chemical finishing processes. In *Chemical Finishing of Textiles* (pp. 7–28). <https://doi.org/10.1533/9781845690373.7>
- Schindler, W. D., & Hauser, P. J. (2004c). Ultraviolet protection finishes. In *Chemical Finishing of Textiles* (pp. 157–164). Woodhead Publishing Series in Textiles. <https://doi.org/10.1533/9781845690373.157>
- Schindler, W. D., & Hauser, P. J. (2006). Antimicrobial finishes. In *Chemical Finishing of Textiles* (Vol. 49, Issue 10, pp. 372–377). Woodhead Publishing Series in Textiles. <https://doi.org/10.1533/9781845690373.165>
- Segal, L., & Wakelyn, P. J. (1985). Cotton fibres. In *Handbook of natural fibres* (pp. 9–23). Woodhead Publishing Limited. <https://doi.org/10.1533/9780857095503.1.9>
- Sellappan, S., Akoh, C. C., & Krewer, G. (2002). Phenolic compounds and antioxidant capacity of Georgia-grown blueberries and blackberries. In *Journal of Agricultural and Food Chemistry* (Vol. 50, Issue 8, pp. 2432–2438). <https://doi.org/10.1021/jf011097r>

- Shen, J. (2019). Enzymatic treatment of wool and silk fibers. *Advances in Textile Biotechnology*, 77–105. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102632-8.00005-0>
- Silveira, M. R., Oster, A., Moura, C., Silva, E., Silva, L., & de Souza, A. (2018). *Protocolos para Avaliação das Características Físicas e Físico-Químicas, dos Compostos Bioativos e Atividade Antioxidante do Pedúnculo do Caju*. 43.
- Singh, S., & Khajuria, R. (2017). Penicillium enzymes for the textile industry. *New and Future Developments in Microbial Biotechnology and Bioengineering: Penicillium System Properties and Applications*, 201–215. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63501-3.00011-9>
- Sobre o Citeve*. (n.d.). Retrieved February 12, 2021, from https://www.citeve.pt/sobre_nos
- Soutinho, S. M. A. (2012). *Avaliação dos compostos fenólicos e da actividade antioxidante de frutos vermelhos produzidos em modo biológico*.
- Sulphonate, L. A. (2002). Human & Environmental Risk Assessment on ingredients of European household cleaning products - Tetracetylenediamine (TAED). *Environment Risk*, June, 1–81.
- Sun, S. S., Xing, T., & Tanga, R. C. (2015). Enzymatic dyeing and functional finishing of textile fibres with ferulic acid. *Indian Journal of Fibre and Textile Research*, 40(1), 62–69.
- Tavares, C. A. G. (2017). *Maximização Do Rendimento Colorístico No Processo De Branqueio Por Pad-Steam*. [Politécnico do Porto]. <http://hdl.handle.net/10400.22/11505>
- Usluoğlu, A., & Arabaci, G. (2015). Bio-Bleaching of Cotton / Polyamide Fabric with Different Enzyme System at Low Temperature. *Journal of Multidisciplinary Engineering Science and Technology*, 2(11), 3280–3284.
- Vieira, E. F. S., Cestari, A. R., Chagas, R. A., & Cortes, G. K. D. R. (2014). Obtenção e caracterização de matriz apropriada para sistemas de liberação prolongada-estudos de liberação dos herbicidas atrazina e diuron. *Química Nova*, 37(3), 398–403. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140074>

- W. Hapsari, B., Manikharda, & Setyaningsih, W. (2021). Methodologies in the Analysis of Phenolic Compounds in Roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.): Composition, Biological Activity, and Beneficial Effects on Human Health. *Horticulturae*, 41.
- Wakelyn, P. J. (2006). Cotton Fiber Chemistry and Technology. In *Cotton Fiber Chemistry and Technology*. <https://doi.org/10.1201/9781420045888>
- Wang, C., Lv, J., Ren, Y., Zhou, Q., Chen, J., Zhi, T., Lu, Z., Gao, D., Ma, Z., & Jin, L. (2016). Cotton fabric with plasma pretreatment and ZnO/Carboxymethyl chitosan composite finishing for durable UV resistance and antibacterial property. *Carbohydrate Polymers*, 138, 106–113. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.11.046>
- Wang, Y. (2006). Recycling in textiles. In *Recycling in Textiles: A Volume in Woodhead Publishing Series in Textiles*. <https://doi.org/10.1533/9781845691424>
- Xu, C. C., Wang, B., Pu, Y. Q., Tao, J. S., & Zhang, T. (2017). Advances in extraction and analysis of phenolic compounds from plant materials. *Chinese Journal of Natural Medicines*, 15(10), 721–731. [https://doi.org/10.1016/S1875-5364\(17\)30103-6](https://doi.org/10.1016/S1875-5364(17)30103-6)
- Zhao, X., Fu, J., Wang, H., Ribeiro, A., & Cavaco-Paulo, A. (2017). Enzymatic coating of cotton with poly (ethylene glutarate). *Process Biochemistry*, 59, 91–96. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2016.07.022>
- Zille, A. (2005). Laccase Reactions for Textile Applications. In *Uminho*.

ANEXOS

ANEXO I - LISTA DE EQUIPAMENTOS

Tabela 36 - Lista dos equipamentos utilizados ao longo da realização do trabalho de dissertação

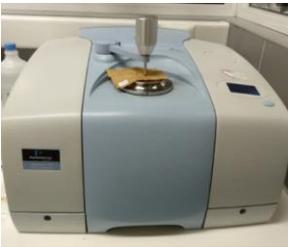
Equipamento		Nome técnico
Mathis		<i>Mathis LABOMAT BFA24 90503</i>
Secadeira		<i>W. Mathis, DHE 51991</i>
Espectrofotômetro FT-IR		<i>Spectrum 100 FT-IR Spectrometer</i>
Espectrofotômetro UV-Vis		<i>Spectrophotometer UV-2600 i</i>
Banho-maria		<i>OLS Aqua Pro (Grant)</i>

Tabela 37 - Lista dos equipamentos utilizados ao longo da realização do trabalho de dissertação (cont.)

Equipamento		Nome técnico
Foulard		<i>HVF 27291</i>
Colorímetro		<i>Spectraflash ® SF450</i>
Analisador de Transmitância UV		<i>Labsphere UV-2000S</i>
Picoamperímetro/Fonte de tensão		<i>KEITHLEY 6489</i>
Acessório de teste de resistividade		<i>KEITHLEY 8009</i>

Tabela 38- Lista dos equipamentos utilizados ao longo da realização do trabalho de dissertação (cont.)

Equipamento		Nome técnico
Balança digital		<i>Kern 474-32</i>
Placa de aquecimento e agitação		<i>Velp F.AO59</i>
Câmara de fluxo laminar	-	<i>Braun</i>
Câmara de esterilização (autoclave)	-	<i>Uniclave 99</i>

ANEXO II - AMOSTRAS



Figura 43 - Amostras tingidas com corante vermelho reativo para avaliação dos pré-tratamentos.

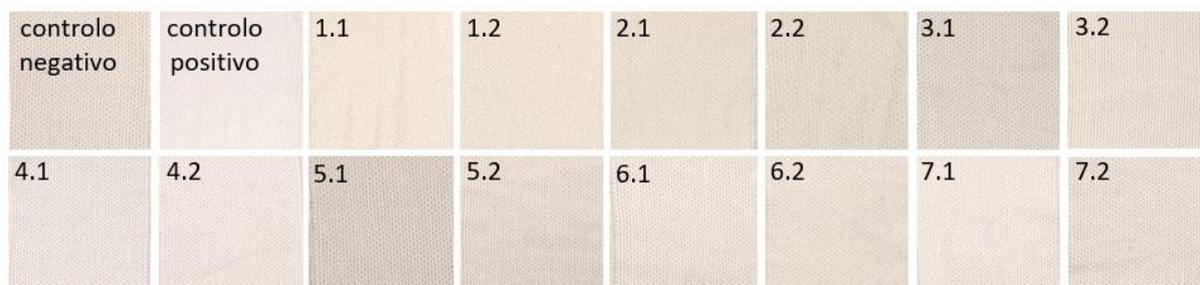


Figura 44 - Amostras branqueadas enzimaticamente (1.1 até 7.2); amostra apenas pré-tratada por "Bioscouring 3" (controlo negativo); amostras branqueada quimicamente (controlo positivo).



Figura 45 - Amostras funcionalizadas com 10, 50 e 100 % de infusão de ameixas vermelhas.



Figura 46 - Amostras funcionalizadas com 10, 50 e 100 % de infusão de mirtilos.



Figura 47 - Amostras funcionalizadas com 10, 50 e 100 % de infusão de hibisco flor.



Figura 48 - Amostras funcionalizadas com 10, 50 e 100 % de infusão de tomilho.



Figura 49 - Amostras funcionalizadas com 10, 50 e 100 % de infusão de azeitonas pretas.



Figura 50 - Amostras funcionalizadas com 10, 50 e 100 % de infusão de pó de café gasto.

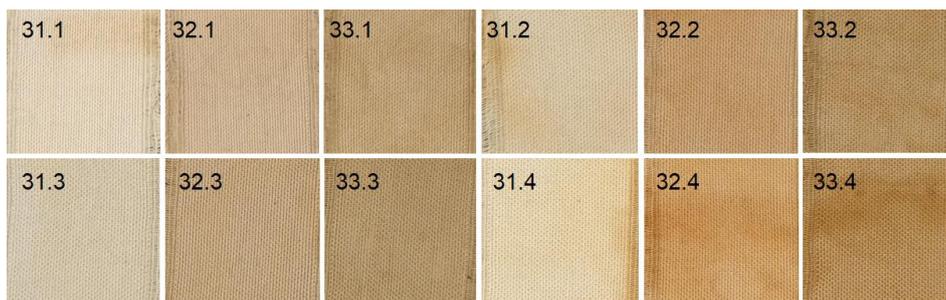


Figura 51 - Amostras funcionalizadas com 10, 50 e 100 % de infusão de cravo-da-índia.

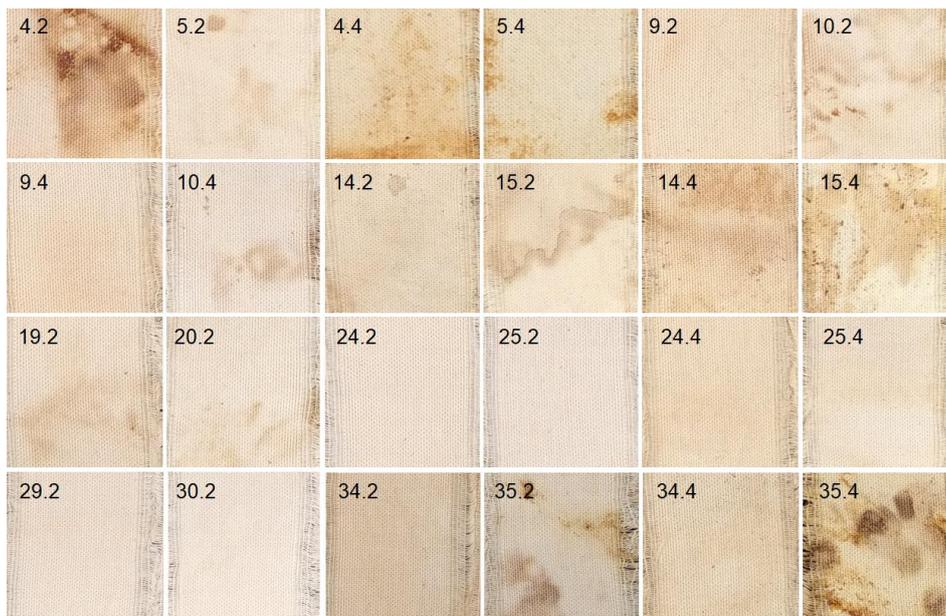


Figura 52 - Amostra funcionalizadas em sistema ternário com 1 e 5 % de quitosano + 50 % de cada infusão.

ANEXO III - BRANQUEAMENTO

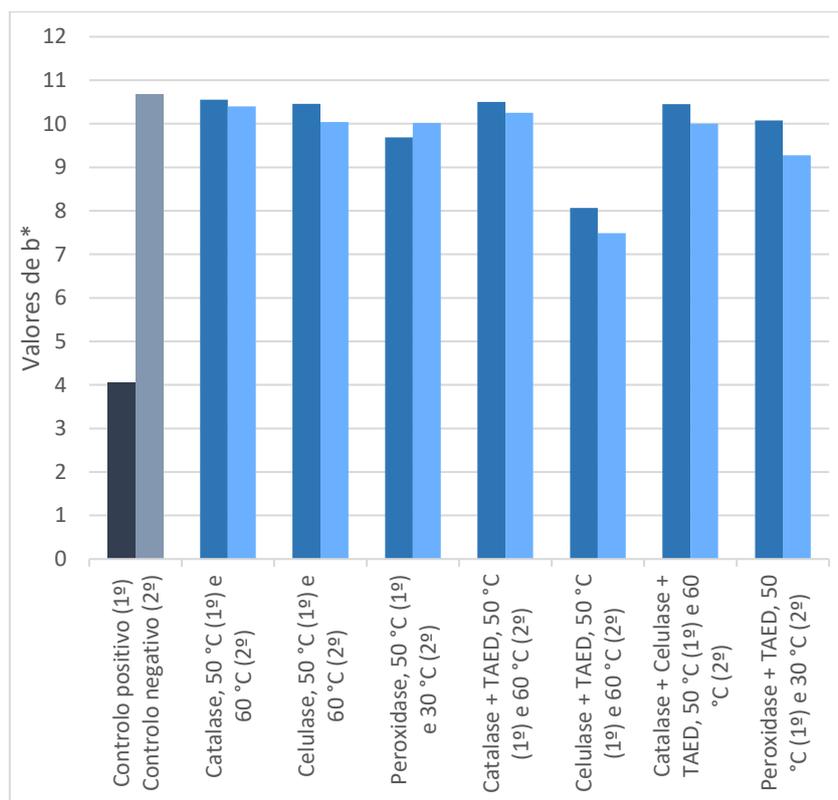


Figura 53- Valores de coordenada b* obtidos nas amostras branqueadas (controlo negativo corresponde a uma amostra apenas pré-tratada por *Bioscouring 3*, sem processo de branqueamento; controlo positivo corresponde a uma amostra branqueada quimicamente).

ANEXO IV - COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS

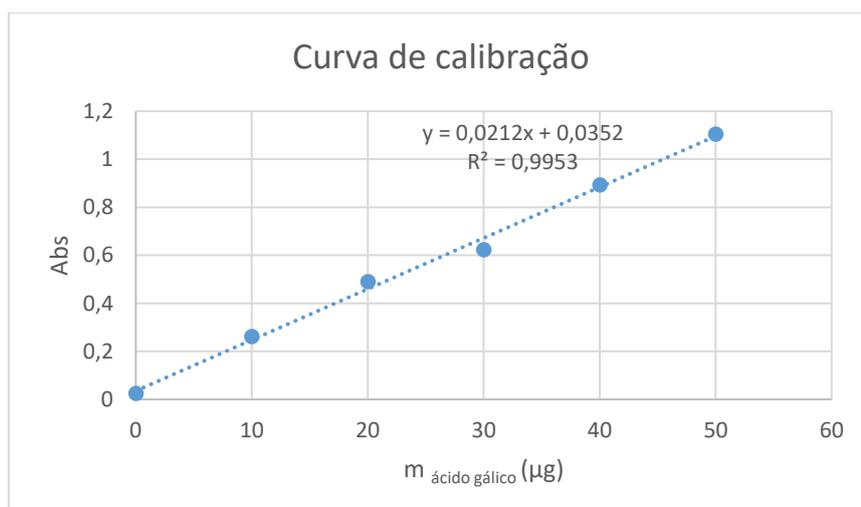


Figura 54 - Curva de calibração com ácido gálico para quantificação dos compostos fenólicos pelo método de Folin-Ciocalteu.

Para a curva de calibração, respeitaram-se as quantidades e ordem apresentadas na Tabela 25.

ANEXO V - TESTE DA GOTA

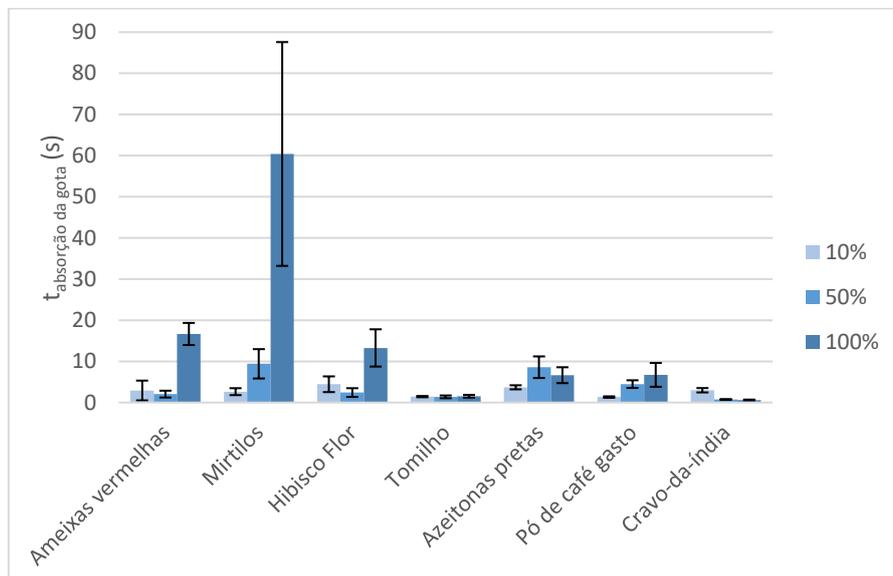


Figura 55 - Tempos de absorção da gota em amostras de tecido funcionalizadas com diferentes concentrações de cada infusão testada, e sem adição de mediador ao banho de funcionalização, para 2 h de tratamento.

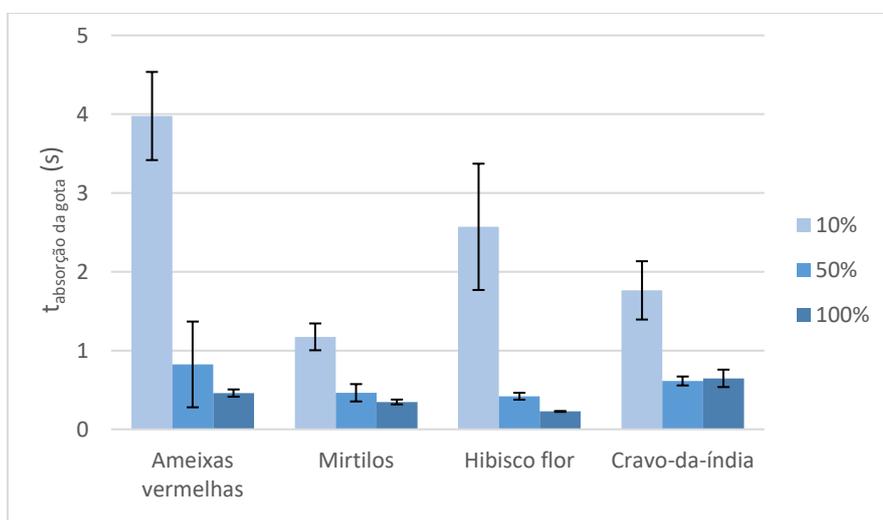


Figura 56 - Tempos de absorção da gota em amostras de tecido funcionalizadas com diferentes concentrações de cada infusão testada, e com adição de mediador ao banho de funcionalização, para 2 h de tratamento.

Anova: factor único

Figura 16

SUMÁRIO				
Grupos	Contagem	Soma	Média	Variância
Coluna 1	3	1,74	0,58	0,0151
Coluna 2	3	124,9	41,63333333	2,479233333
Coluna 3	3	41,41	13,80333333	5,998633333
Coluna 4	3	32,97	10,99	3,5824

ANOVA						
Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	2767,528833	3	922,5096111	305,5839666	1,37E-08	4,066181
Dentro de grupos	24,15073333	8	3,018841667			
Total	2791,679567	11				

Anova: factor único

Figura 29

SUMÁRIO				
Grupos	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	3	23,78	7,926667	5,244633
Linha 2	3	49,4	16,46667	7,388033
Linha 3	3	147,21	49,07	499,9872
Linha 4	3	126,54	42,18	185,7667

ANOVA						
Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	3532,966	3	1177,655	6,745006	0,013941	4,066181
Dentro de grupos	1396,773	8	174,5966			
Total	4929,739	11				

Anova: factor único

Figura 30

SUMÁRIO				
Grupos	Contagem	Soma	Média	Variância
Linha 1	3	34,96	11,65333	13,62653
Linha 2	3	48,52	16,17333	15,18743

ANOVA						
Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	valor P	F crítico
Entre grupos	30,6456	1	30,6456	2,127135	0,218464	7,708647
Dentro de grupos	57,62793	4	14,40698			
Total	88,27353	5				

Figura 57 - Testes de significância estatística: determinação do fator F dos resultados das Figuras 16, 29 e 30.

ANEXO VI - PROTEÇÃO UV

Labsphere Transmittance Analyzer UPF Report

Sample: 33.4
Description:
Operator:
Client:
Comment:
Date: 18-10-2021 17:19:15
Unit serial number: 0325132289
Solar Irradiance Profile: Albuquerque, NM
Test Method: EN:13758-1:2007
Wavelength Range: 290-400 nm

	UPF	T(UVA)	T(UVB)
Number of Scans:	4	4	4
Mean:	360,61	0,33%	0,26%
STD:	46,23	0,03%	0,03%
COV:	12,82%	10,21%	12,64%

Sample UPF: >50

Scan	UPF	Critical Wavelength
Location 1	427,29	388
Location 2	343,16	388
Location 3	350,95	388
Location 4	321,02	389

Figura 58 - Exemplo de relatório emitido pelo programa Labsphere com os resultados de proteção UV.

ANEXO VII - PROPRIEDADE ANTIESTÁTICA

Tabela 39 - Restantes resultados de resistividade elétrica obtidos na testagem da propriedade antiestática de amostras funcionalizadas

Amostra	t médio de absorção da gota (s)	Resistividade elétrica (Ω)
32.1	0,74 \pm 0,09	4,2830 $\times 10^9$
33.1	0,61 \pm 0,11	3,0974 $\times 10^9$
3.2	0,86 \pm 0,20	5,3484 $\times 10^9$
13.2	0,78 \pm 0,17	1,3524 $\times 10^9$
18.2	0,92 \pm 0,17	2,9606 $\times 10^8$
2.3	0,82 \pm 0,54	9,6728 $\times 10^8$
7.3	0,46 \pm 0,11	4,4620 $\times 10^9$
8.3	0,35 \pm 0,03	6,9884 $\times 10^8$
32.3	0,61 \pm 0,06	7,8690 $\times 10^8$
33.3	0,65 \pm 0,11	6,2741 $\times 10^8$
7.4	0,38 \pm 0,04	6,0070 $\times 10^8$
8.4	0,34 \pm 0,02	4,2203 $\times 10^8$
14.4	0,72 \pm 0,36	5,3159 $\times 10^8$
15.4	0,65 \pm 0,40	5,5434 $\times 10^8$
32.4	0,84 \pm 0,06	8,9608 $\times 10^8$
33.4	0,76 \pm 0,29	5,2344 $\times 10^8$

ANEXO VIII - ATIVIDADE ANTIMICROBIANA

Exemplo de cálculo – Teste quantitativo de determinação da atividade antimicrobiana na amostra 33.4:

Amostra controlo: $CFU_{10^{-5}} = 634$; $D.O._{600} = 0,5265$

Amostra 33.4: $CFU_{10^{-5}} = 778$; $D.O._{600} = 0,4714$

Normalizando a $D.O.$: $Viabilidade (\%) = \frac{\frac{778}{0,4714}}{\frac{634}{0,5265}} \times 100 = 137,10$