



CENTRO DE CIÊNCIA E
TECNOLOGIA TÊXTIL

Universidade do Minho
Escola de Engenharia

A Biotecnologia Aplicada aos Materiais Têxteis

Andrea Zille, PhD, Investigador Auxiliar

2C2T – Centro de Ciência e Tecnologia Têxtil, Universidade do Minho
Campus de Azurém, 4800-058 Guimarães, Portugal

e-mail: azille@2c2t.uminho.pt



A Biotecnologia



- A **BIOTECNOLOGIA** define-se como “O uso integrado da bioquímica, da microbiologia e da engenharia na aplicação de microrganismos, células cultivadas animais ou vegetais ou parte delas na indústria, na saúde e nos processos relativos ao meio ambiente”.

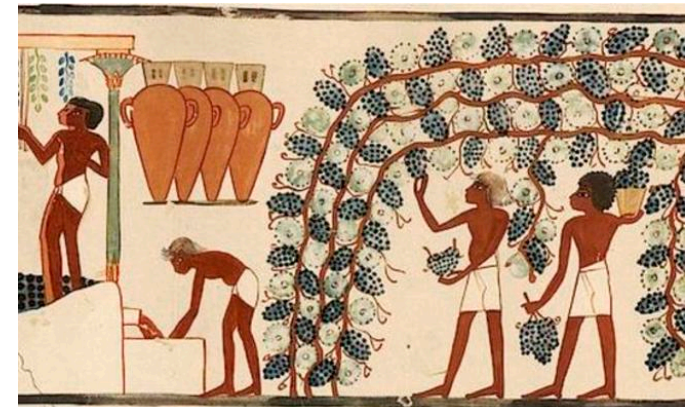
EFB - European Federation of Biotechnology (1988)



A Biotecnologia



- O uso da Biotecnologia teve o seu início com os processos de fermentação cuja origem se confunde com a própria história da humanidade.
- Baseava-se em conhecimentos empíricos, ignorando a existência dos microrganismos ou das leis da hereditariedade.





A Biotecnologia

- Os primeiros passos na direção da Biotecnologia moderna foram dados a partir de 1857. Louis Pasteur provou que a fermentação alcoólica era causada por fungos.
- Em 1917, Chaim Weizmann foi o primeiro a utilizar uma cultura microbiana pura para um processo industrial (produção de acetona a partir do amido de milho).
- Em 1928, Alexander Fleming descobriu a penicilina dando início à era dos antibióticos.



A Biotecnologia



- O marco que separa a Biotecnologia tradicional e a Biotecnologia moderna situa-se entre 1971-73 quando Paul Berg descobre a técnicas de recombinação do ADN e Herbert Boyer e Stanley Cohen conseguem inserir um gene de sapo africano no DNA de uma bactéria inaugurado de facto a era da engenharia genética.
- Na passagem de uma Biotecnologia de laboratório a uma Biotecnologia industrial, a Engenharia Genética ocupa um lugar de destaque como tecnologia inovadora.



A Biotecnologia no Têxtil

- A Biotecnologia, no contexto dos materiais têxteis, refere-se principalmente aos têxteis processados por catálise enzimática, a gestão biológica dos seus efluentes, e para dispositivos biológicos aplicados em substratos têxteis.





A Biotecnologia no Têxtil



- Já há 2000 anos micróbios eram utilizados como auxiliares na maceração das fibras (retting).
- No início do século XX extratos de malte de cevada contendo a enzima amilase eram utilizados como agentes de descolagem (desizing).
- Em 1917 foi isolada a primeira amilase bacteriana que rapidamente se tornou a referência para o uso industrial.
- Nos anos 50 a Novo Nordisk começou a produção em massa de amilase a partir do *Bacillus subtilis*.



A Biotecnologia no Têxtil

- É interessante notar que as amilases foram os únicos enzimas aplicados nos têxteis por pelo menos 70 anos.
- Só nos anos 80 as celulases foram introduzidas com sucessos nos processos de biopolimento e para produzir a aparência “stone-washed” nos tecidos celulósicos.
- Nos anos 90 foram introduzidas as catálases para a degradação do peróxido de hidrogénio depois do branqueamento reduzindo o consumo de água.
- Desde então variadas enzimas foram progressivamente introduzidas em diferentes processos têxteis.



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

A Biotecnologia no Têxtil



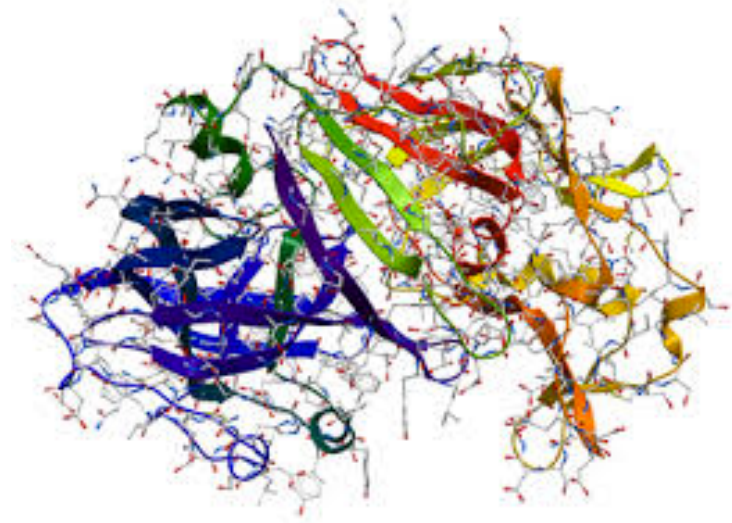
CENTRO DE CIÊNCIA E
TECNOLOGIA TÊXTIL

Mas o que são as Enzimas?



As Enzimas

- As enzimas são proteínas globulares com atividade catalítica.
- Controlam a velocidade das reações químicas no interior das células: a vida era impossível na sua ausência!





As Enzimas



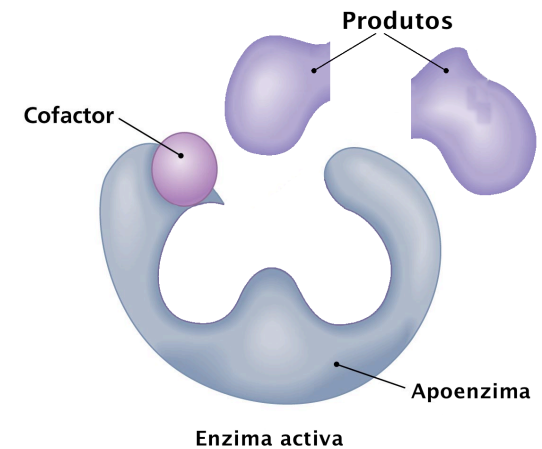
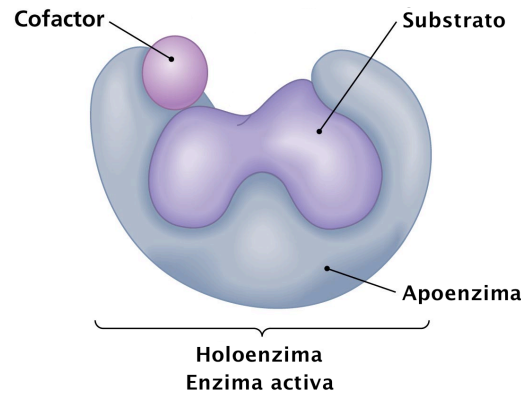
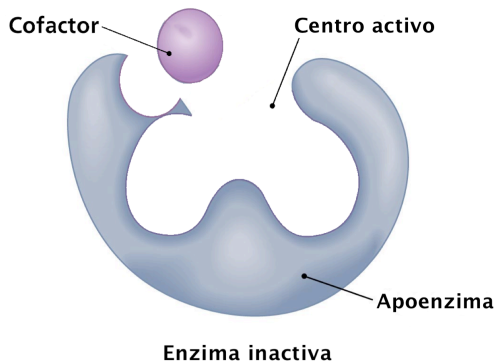
- As reações catalisadas enzimaticamente dão-se geralmente em condições relativamente suaves:
 - Temperaturas geralmente muito abaixo dos 100 °C
 - Pressão atmosférica
 - pH próxima da neutralidade.
- As reações catalisadas enzimaticamente raramente dão origem a produtos secundários.



As Enzimas



- Em termos químicos as enzimas são polipéptidos. Porém, algumas para serem ativas, além da parte proteica (apoenzima), necessitam de partes não proteicas (cofator). Neste caso fala-se de holoenzimas.





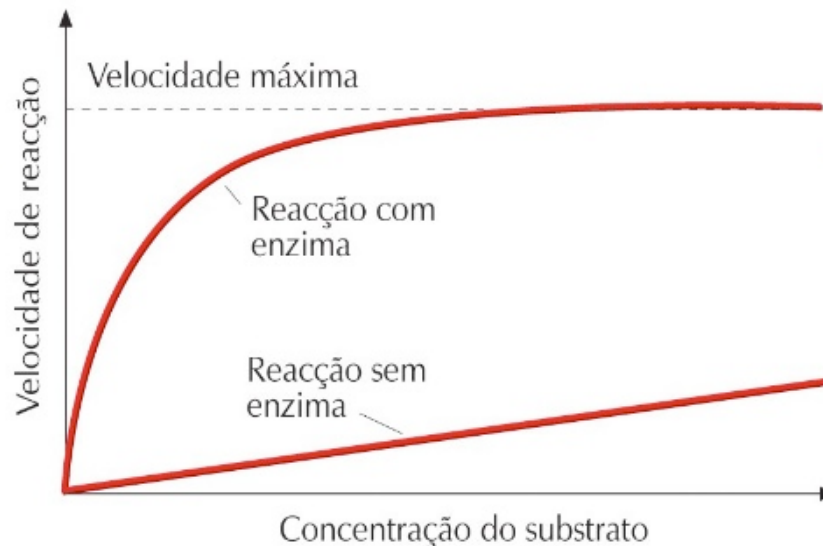
As Enzimas

- Os cofactores podem ser:
- **Iões metálicos** – Fe^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , etc. Que atuam geralmente no centro ativo da enzima.
- **Moléculas orgânicas complexas**, neste caso fala-se de **coenzima**.
- **Moléculas orgânicas**, ligadas permanentemente a parte proteica, neste caso fala-se de **grupos prostéticos**.



As Enzimas

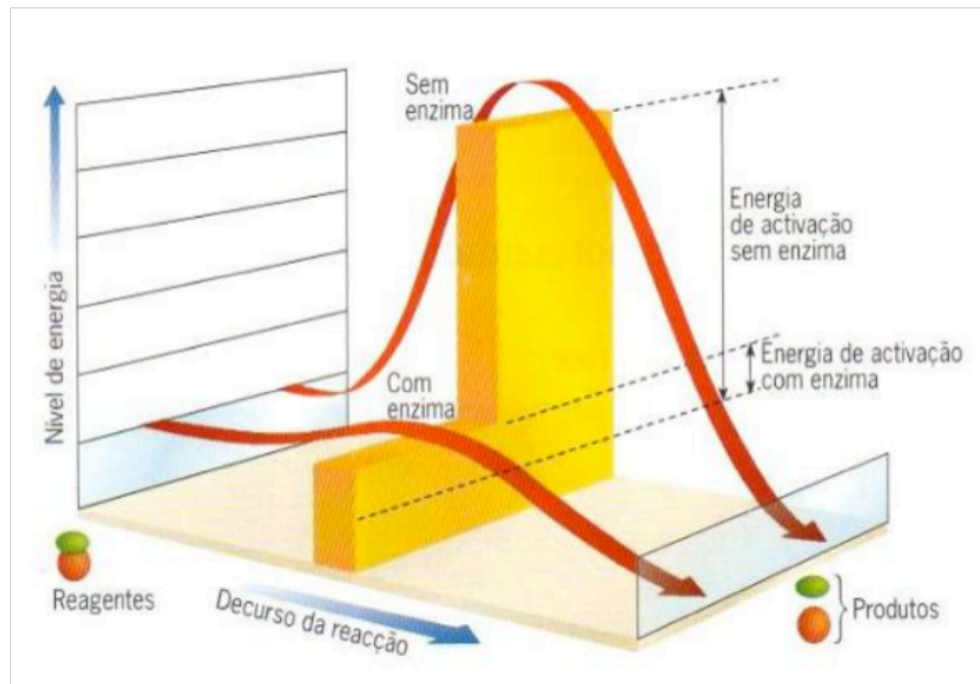
- As enzimas são catalisadores biológicos extremamente eficientes, aceleram em media **milhões de vezes** a velocidade de reação, sem no entanto participar nem como reagente nem como produto.





As Enzimas

- As enzimas diminuem a energia de ativação das reações sem alterar o ΔG total. As enzimas coordenam os reagentes, facilitando a sua conversão em produtos.





Classificação das Enzimas



Classe enzimática	Tipo reação
1. OXIDORREDUTASES	$A-H_2 + B \rightarrow BH_2 + A$
2. TRANSFERASES	$A-B + C \rightarrow A-C + B$
3. HIDROLASES	$AB + H_2O \rightarrow AOH + BH$
4. LIASES	$A-B \rightarrow A + B$
5. ISOMERASES	$A-B \rightarrow B-A$
6. LIGASES	$A-b + C \rightarrow A-C + b$



Enzimas nos detergentes

- Maior uso industrial das enzimas. Apenas protéases e amilases são normalmente utilizadas.
- Enzimas psicrófilos capazes de trabalhar de forma eficaz em água fria
- Mais recentemente foram introduzidos outros enzimas:
 - Celulases para remover borbotos no algodão
 - Lipases para a remoção das manchas de gordura.
 - Mananase para a remoção da goma de guar, um agente estabilizador alimentar.



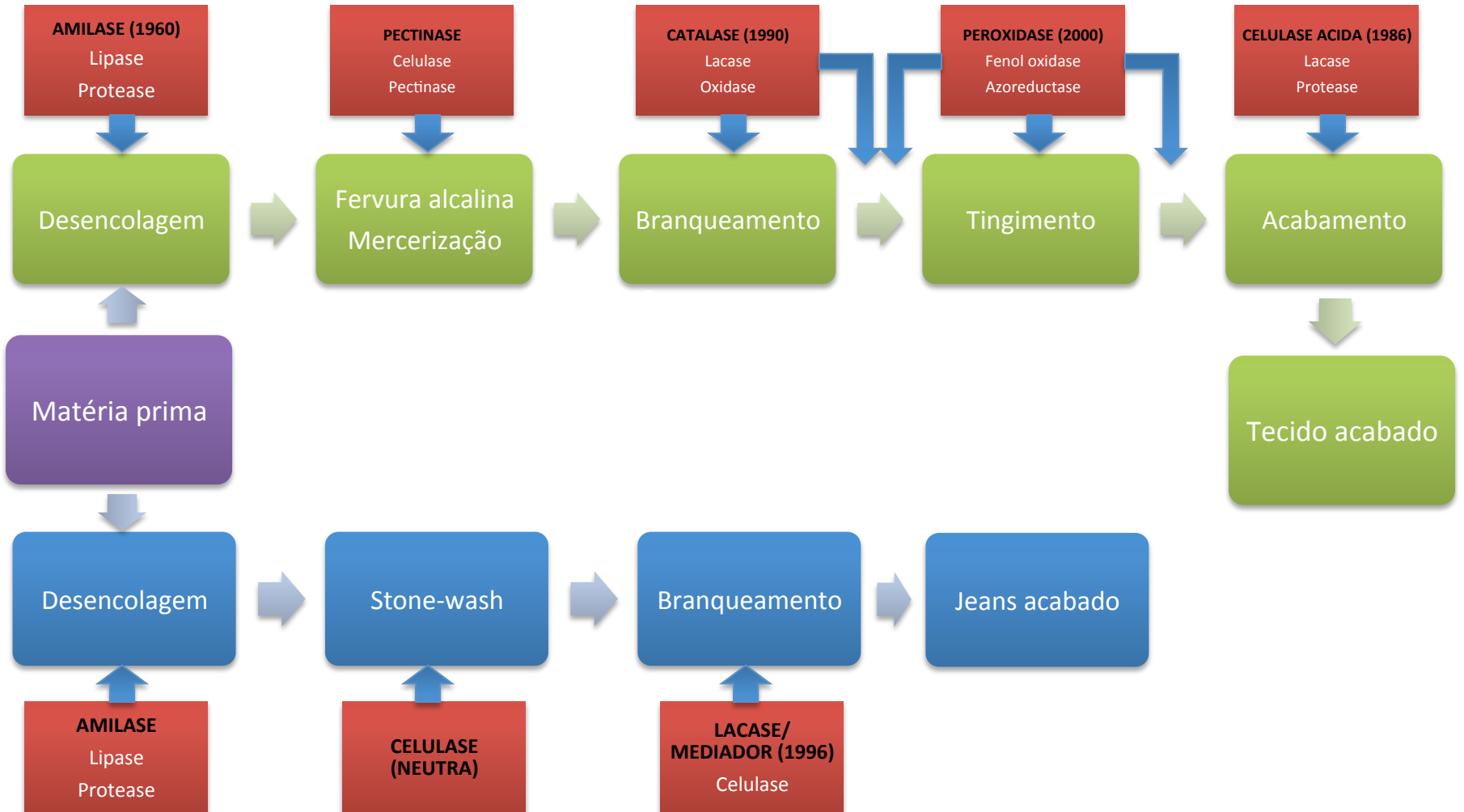
Universidade do Minho
Escola de Engenharia

As Enzimas na Indústria Têxtil



CENTRO DE CIÊNCIA E
TECNOLOGIA TÊXTIL

As Enzimas na Indústria Têxtil





Enzimas nos Processos Têxteis

Enzima	Substrato	Aplicação
Hidrólases		
Amilase	Amido	Desencolagem amido
Celulase	Celulosa	(i) Biopolimento; (ii) Bioacabamento; (iii) Carbonização da lã
Pectinase	Pectina	Substituição fervura alcalina algodão
Catalase	Peroxido	Decomposição In situ do peróxido
Protéase	Proteínas	Antiencolhimento lã e desencolagem seda
Lípase	Gorduras	Desencolagem; aumento hidrofobicidade do PET
Oxidoreductases		
Lacase e Peroxidase	Cromóforos e pigmentos	(i) Biodegradação efluentes tingimento; (ii) Biobranqueamento da lignina; (iii) Biobranqueamento do índigo em denim
Glucose oxidase	Pigmentos	Geração In situ de H ₂ O ₂ e biobranqueamento do algodão



Enzimas nos Processos Têxteis



Processo	Convencional	Enzimático (exemplos)
Desencolagem	NaOH pH=10 T=90°C	Amilase pH=7.2 T=60°C
Mercerização	NaOH pH=10 T=90°C	Pectinase pH=7.2 T=60°C
Branqueamento (remoção excesso de peróxido)	Uso excessivo de água	Catalase pH=7.2 T=40°C
Tingimento (remoção excesso de corante)	Uso excessivo de água	Peroxidase
Polimento	-	Celulase pH=7.2 T=60°C



Universidade do Minho
Escola de Engenharia



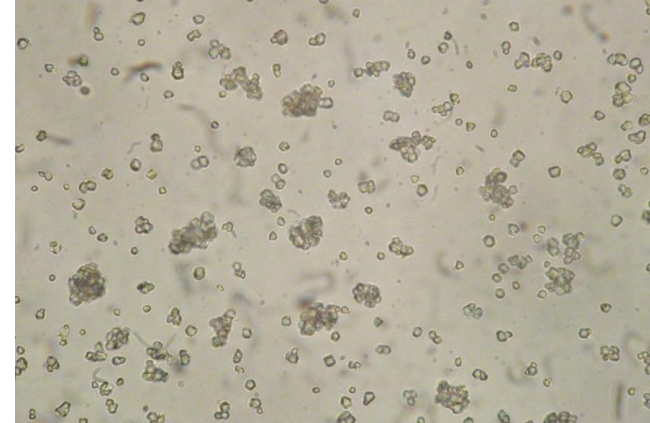
Amilase



Amilase



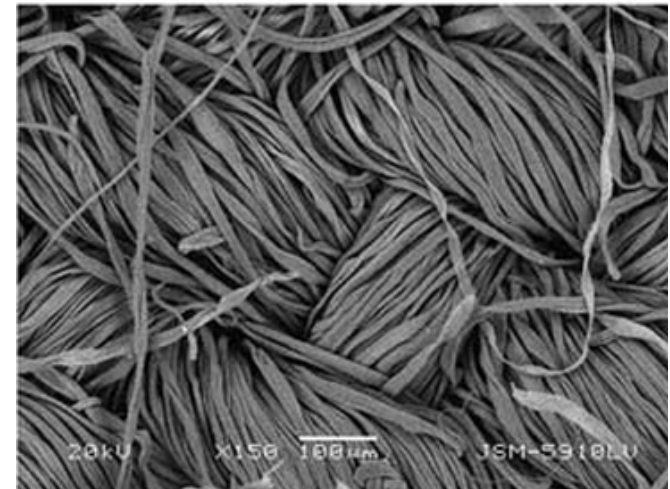
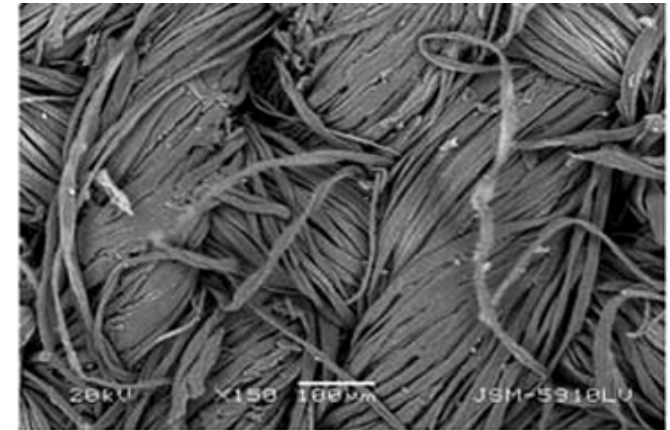
- Na fabricação dos tecidos de algodão ou de misturas, os fios de urdidura são revestidos com substâncias adesivas a base de amido para proteger os fios do desgaste durante a tecelagem.
- Após a tecelagem, o amido e os produtos não-naturais da celulosa presentes no algodão devem ser retirados (**desencolagem**) a fim de preparar o tecido para o tingimento e acabamento.





Amilase

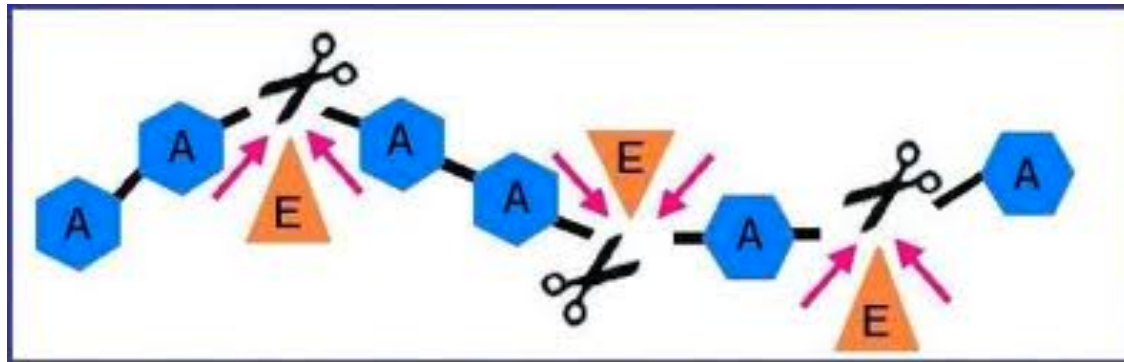
- A descolagem é feita com agentes ácidos, alcalinos ou de oxidação a altas temperaturas podendo levar a imperfeições no tingimento, e degradação das fibras de algodão.
- A amilase devido à sua alta eficiência e especificidade consegue remover completamente o amido sem quaisquer efeito nocivo sobre o tecido e sem poluição secundária.





Amilase

- As alfa-amilases catalisam a hidrólises de forma aleatória no interior da molécula do amido produzindo dextrinas solúveis progressivamente mais pequenas.



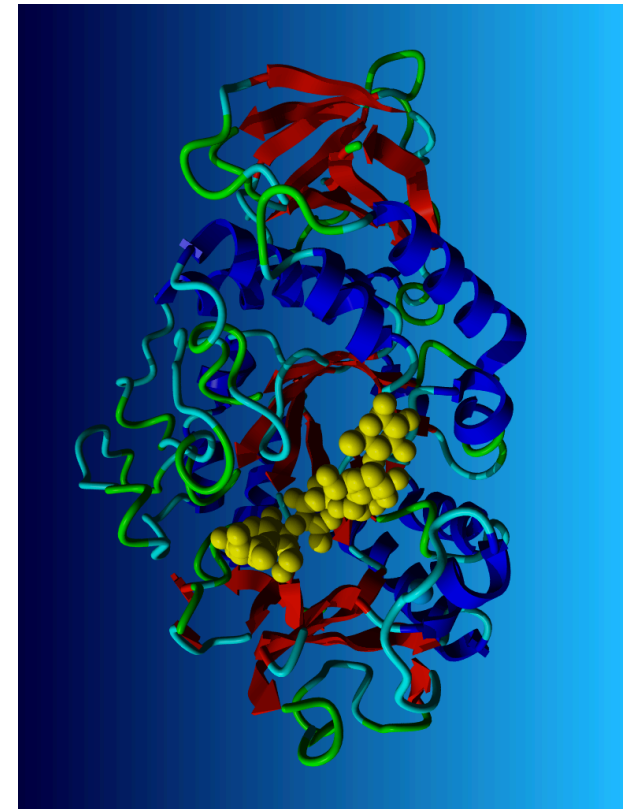
- A alfa-amilase fúngica é uma multi-enzima capaz de quebrar também moléculas de gordura e proteínas.



Amilase



- As mais comuns usadas no sector industrial são produzidas a partir de fungos filamentosos e bactérias.
- A amilase regular pode se aplicada entre pH 5.5 e 7.0 e entre 25 e 55°C.
- Amilases de alta temperatura podem ser aplicadas acima de 95 °C e até em processos pad-steam.





Universidade do Minho
Escola de Engenharia

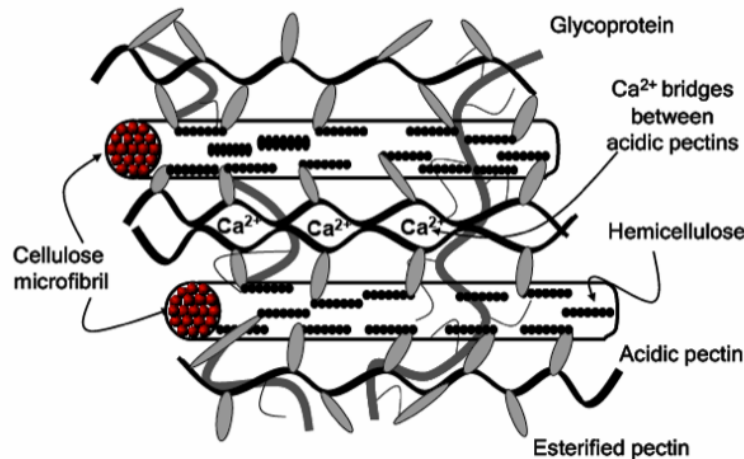


Pectinase



Pectinase

- O algodão não tratado contém várias impurezas como ceras, pectinas, hemicelulosa e sais minerais presentes na cutícula e na parede celular primária das fibras



- Responsáveis pelas propriedades hidrofóbicas do algodão cru e interferem com os processos de tingimento e acabamento.



Pectinase

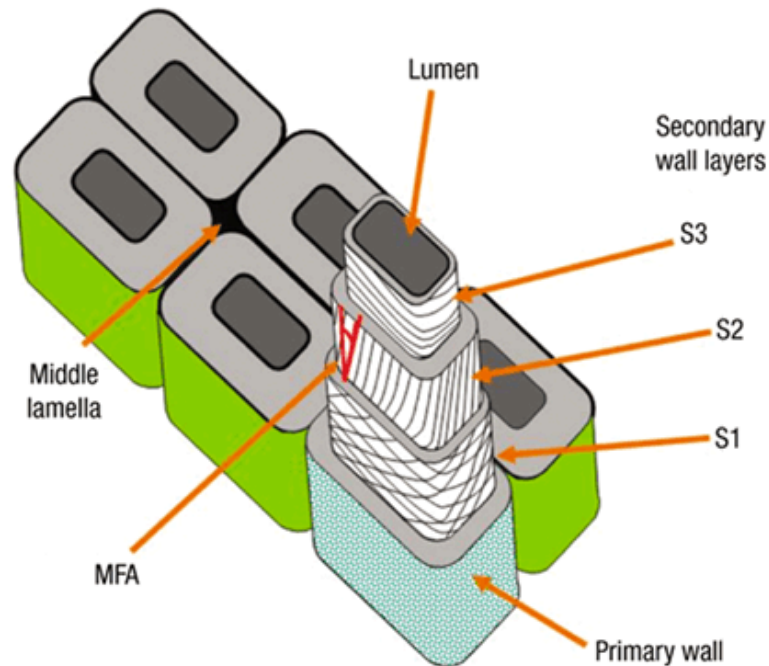
- A remoção deste compostos por **fervura alcalina (scouring)** melhora a molhabilidade do tecido permitindo melhor penetração e uniformidade dos corantes.
- São normalmente utilizadas bases fortes como o hidróxido de sódio que podem provocar em ambiente oxidativo redução de força, perda de peso do tecido e efluentes com um alto teor de COD, BOD e sal.





Pectinase

- As **pectinases** atuam exclusivamente na parede celular primária deixando intacta a estrutura da celulosa.



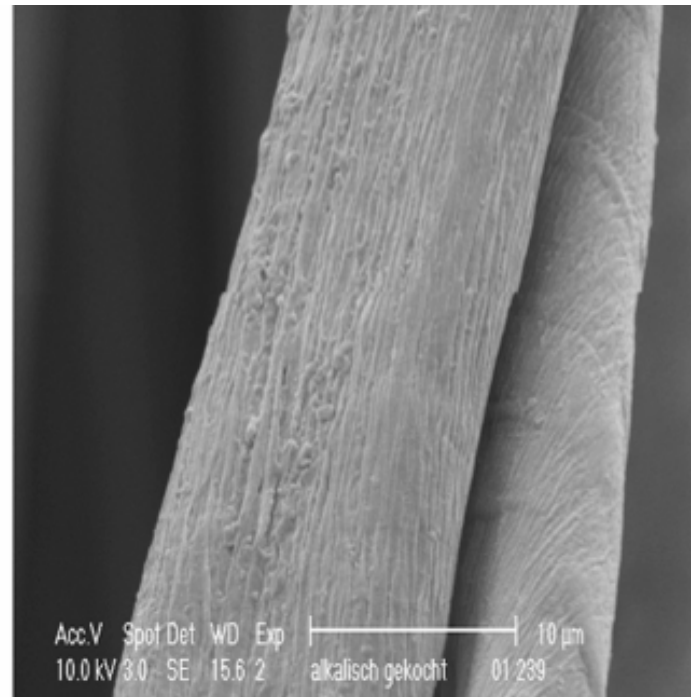
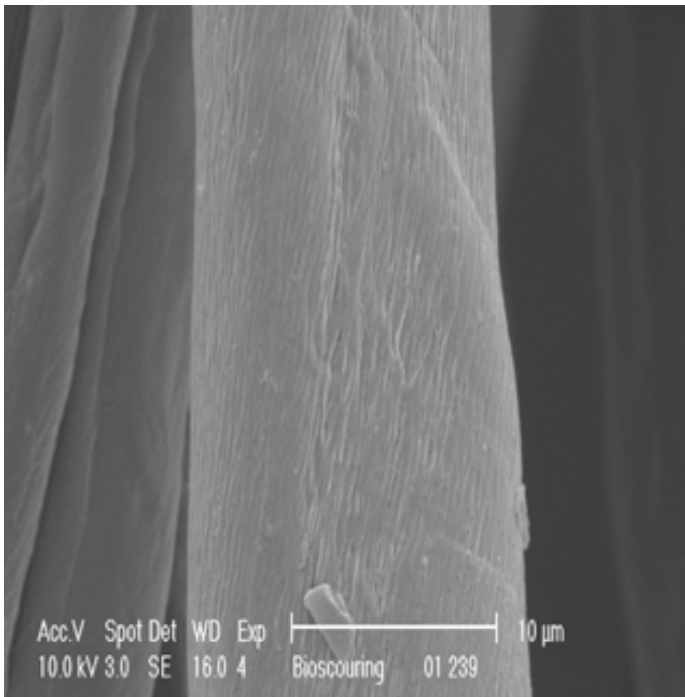
- Novozyme produz Scourzyme[®] L uma pectinase alcalina



Pectinase



- Os tecidos mantêm a sua resistência e a perda de peso é reduzida.
- Aumenta a suavidade das fibras.





Pectinase

- Processo de lavagem enzimática (**bioscouring**) tem um certo número de potenciais vantagens sobre lavagem tradicional:

Tradicional	Enzimático
2 – 5 g/l NaOH 100%	Pectinase
30 – 60 min at 100°C	55-60°C e fase rápida a 85 °C
Enxaguamento abundante	Enxaguamento leve
pH alcalino	pH neutro
Neutralização antes do tingimento	Não necessita neutralização

- Apesar destas vantagens, ainda não foi aplicada à escala industrial devido a falta de enzimas mais estáveis a altas temperaturas e as condições alcalinas.



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

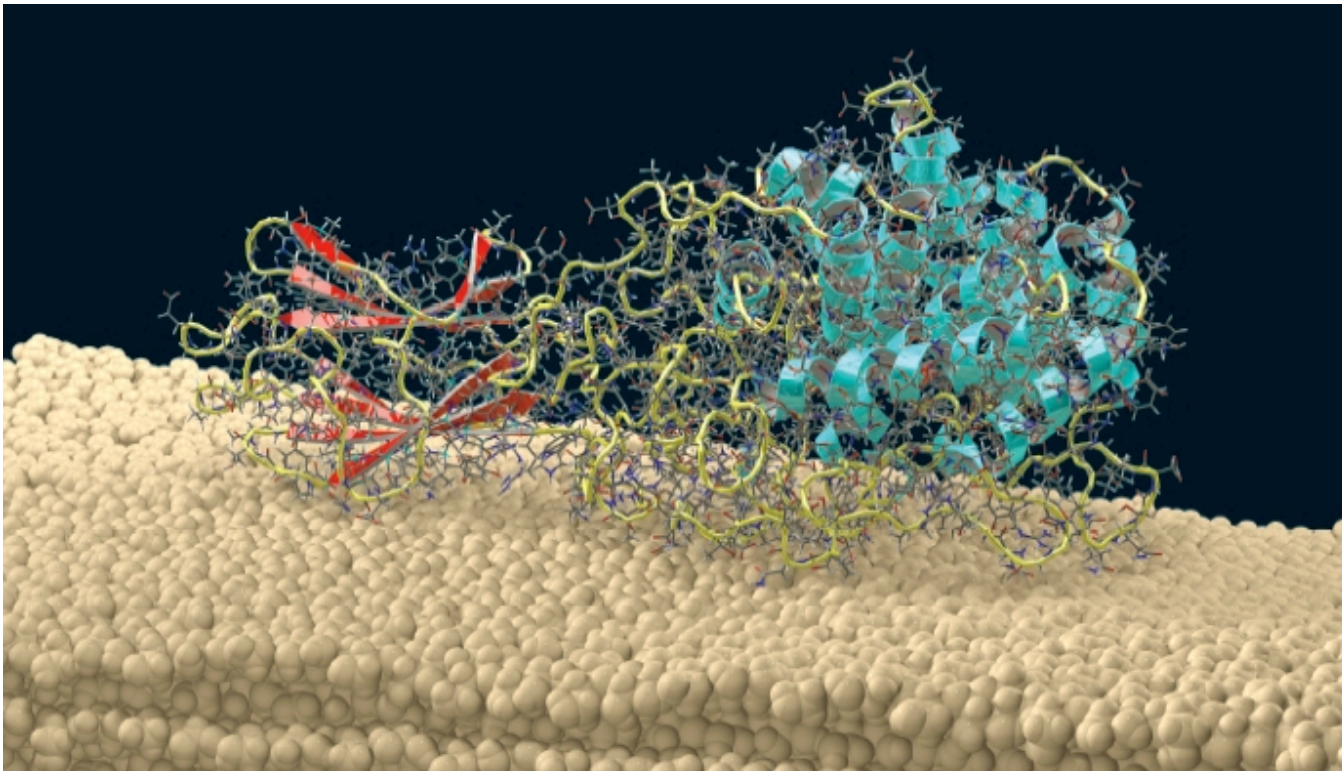


Celulase



Celulase

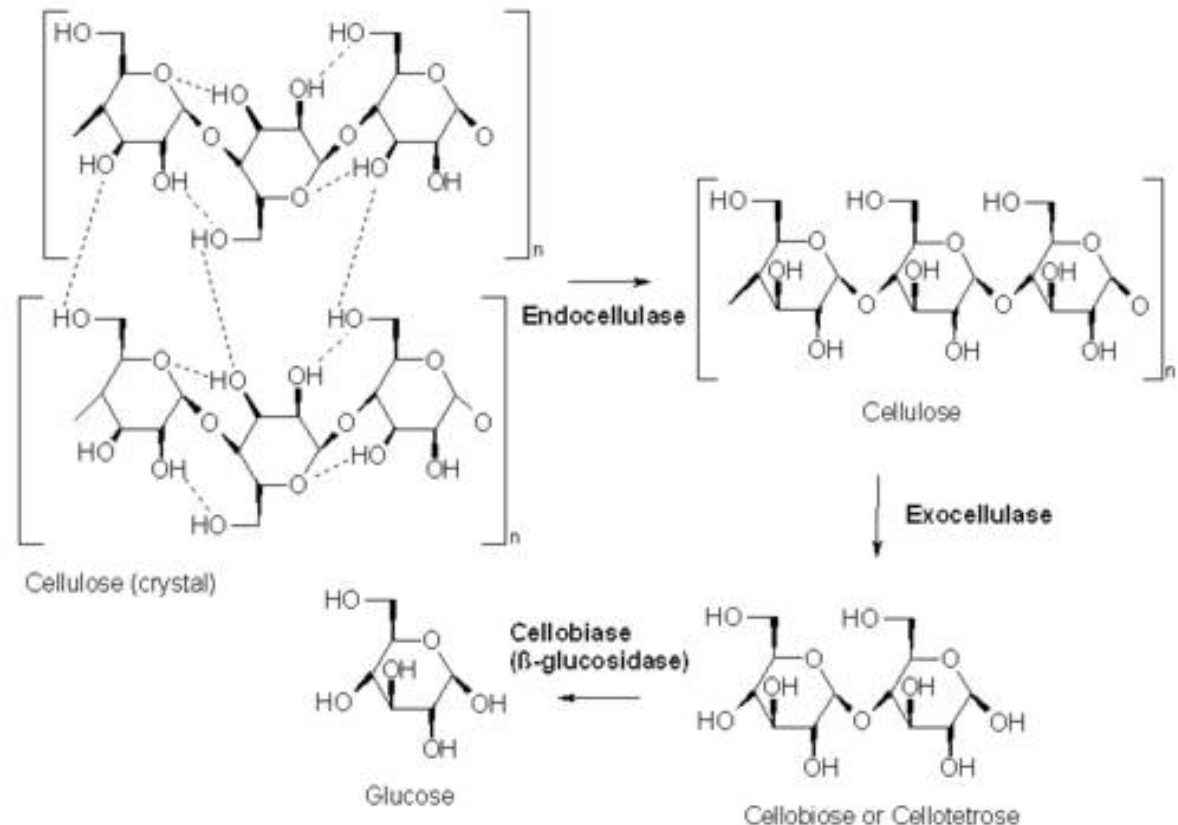
- As **celulases** são enzimas hidrolíticas que catalisam a quebra da celulosa para oligossacarídeos e em ultimo a glicose.





Celulase

- As celulasas são um sistema sinérgico combinando pelo menos três tipos de enzimas: **endoglucanase**, **exocelulase** e **cellobiases**.





Celulase

- As celulasas são ativas em uma faixa de temperatura de 30 a 60°C.
- Em termo de pH, elas são classificadas como:
 - **Ácidas** (pH 4,5-5,5): ativa em algodão. Baixa estabilidade. Usadas na lavagen do denim.
 - **Neutras** (pH 6,6-7): mais lentas mas mais estáveis. Menos problema de back staining. Utilizada no biostoning
 - **Alcalinas** (pH 9-10): normalmente utilizadas nos detergentes



Celulase

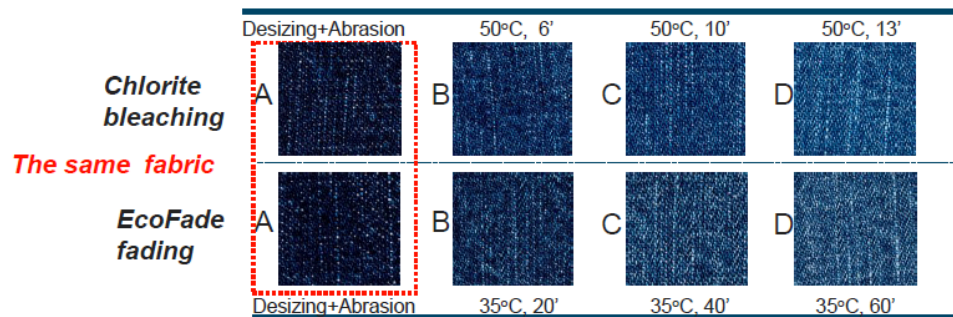
A aplicação das celulases no processamento têxtil começou no final de 1980 com o acabamento dos denim (remoção índigo). Atualmente são também utilizados para:

- **Mercerização**: limitadas pelas condições alcalinas
- **Scouring**: como coadjuvante em conjugação com pectinases, protéases e lípases no algodão, fibras de caule e lã
- **Biopolimento**: remoção da microfibras superficiais
- **Lavagens**: nos detergentes
- **Biostoning**: em substituição das pedra-pomes
- **Carbonização**: na remoção do algodão do poliéster



Celulase

- O Denim é submetido a lavagens com pedrapomes removendo o índigo na superfície do algodão.
- As celulases podem substituir o uso das pedras com menos danos as fibras, as máquinas e ao meio ambiente.

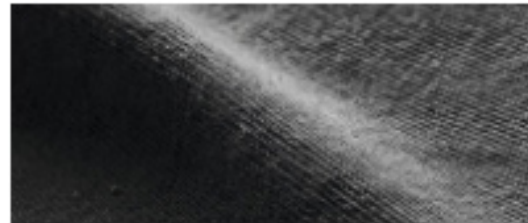




Celulase

- O algodão pode ser melhorado por um tratamento enzimático chamado **'biopolishing'**. As celulases hidrolisam as microfibrilas da superfície do algodão que são mais suscetíveis ao ataque enzimático.

- Menor propensão a formação de borboto
- Maior suavidade ao toque
- Cores mais brilhantes



Bioblashed cotton textile



Nonbioblashed cotton textile



Treated fabric (no dead cotton)

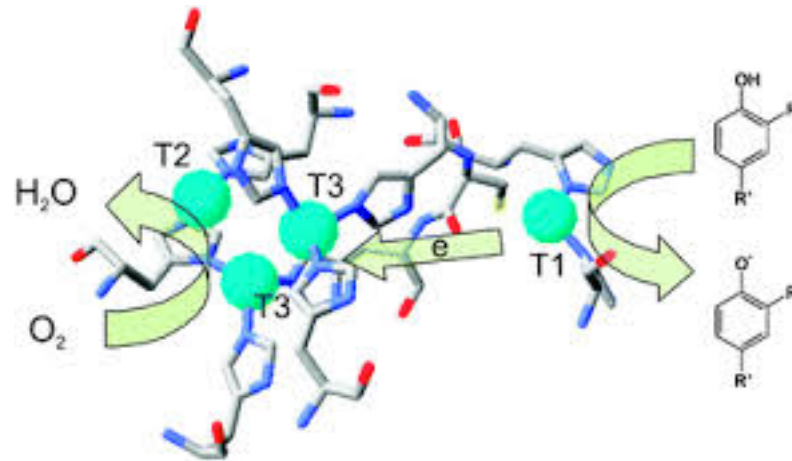


Nontreated fabric (dead cotton)



Lacase

As lacases são enzimas extracelulares multicobre que utilizam oxigénio molecular para oxidar fenóis e outros compostos aromáticos e não aromáticos por um mecanismo de reação radicalica.



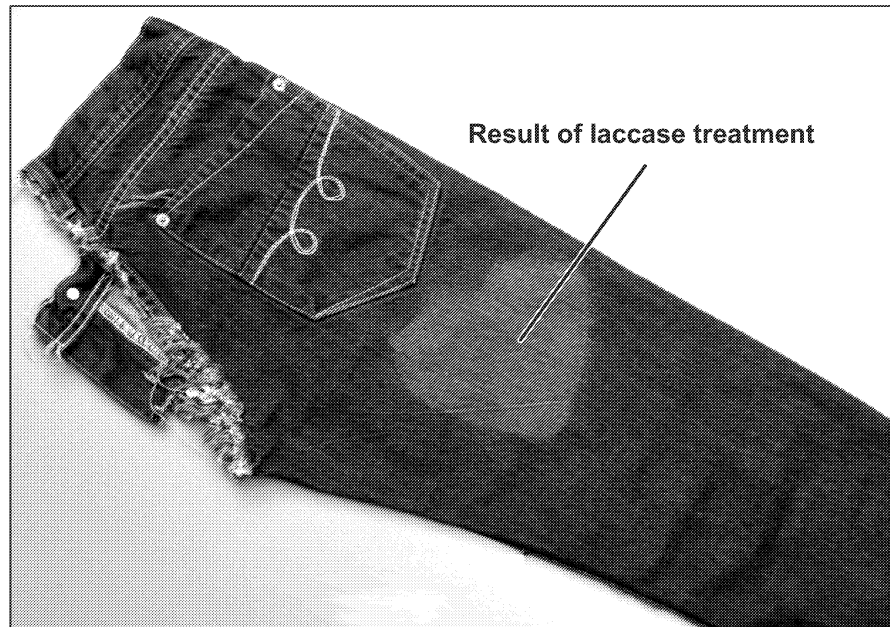
A gama de substratos com que as lacases podem reagir é muito ampla, mostrando uma surpreendente baixa especificidade.



Laccase



Já utilizadas industrialmente no branqueamento do denim
(DeniLite[®], Novozyme e Zylite[®], Zytex)





Denim

- A produção do Denim já utiliza vários enzimas na sua produção e acabamento.





Universidade do Minho
Escola de Engenharia



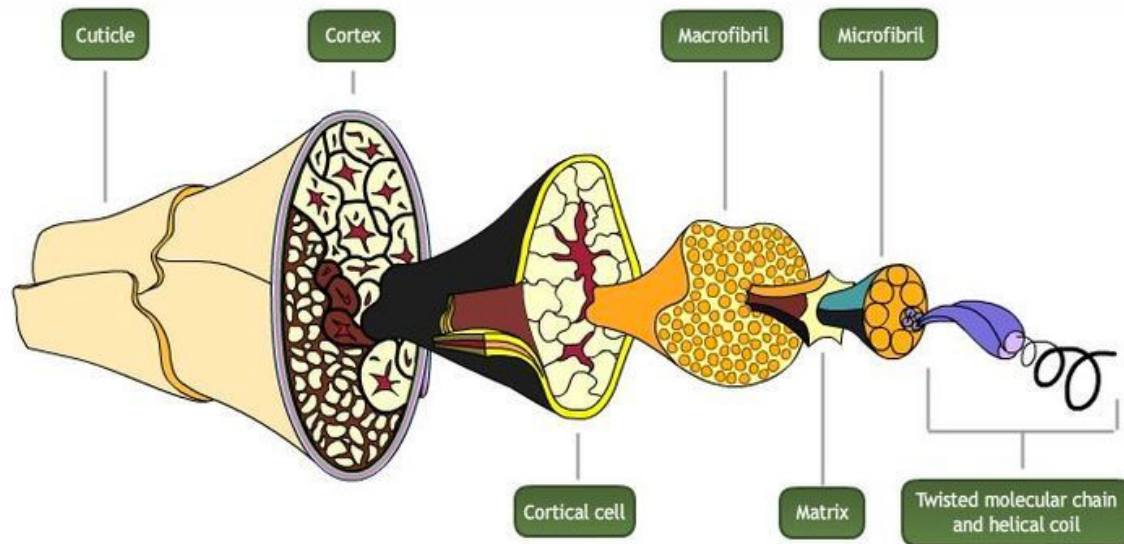
CENTRO DE CIÊNCIA E
TECNOLOGIA TÊXTIL

Serine Protease



Serine Protease

- Lã é uma complexa fibra animal composta essencialmente de três camadas que são: a cutícula, o córtex, e a medula.



- A lã é hidrofóbica devido aos ácidos gordos e impurezas hidrofóbicas como as ceras presentes na sua superfície



Serine Protease

- Para a remoção destas impurezas são normalmente utilizados processos químicos como a lavagem alcalina com carbonato de sódio ou acida com ácido sulfúrico (carbonização) e pré-tratamentos com permanganato de potássio, sulfito de sódio ou peróxido de hidrogénio.





Serine Protease

- Os tecidos de lã nos processamentos húmidos tem a tendência em encolher.
- O processo químico comercial **anti-encolhimento** mais eficaz é o cloro-Hercosett. Embora eficaz tem algumas desvantagens importantes:
 - Durabilidade limitada
 - Má qualidade ao toque
 - Amarelecimento das fibras
 - Dificuldades no tingimento
 - Elevado impacto ambiental



Serine Protease

- O pré-tratamento enzimático (subtilisina) das fibras da lã melhora as propriedades anti-encolhimento, a remoção das impurezas e a afinidade ao tingimento.

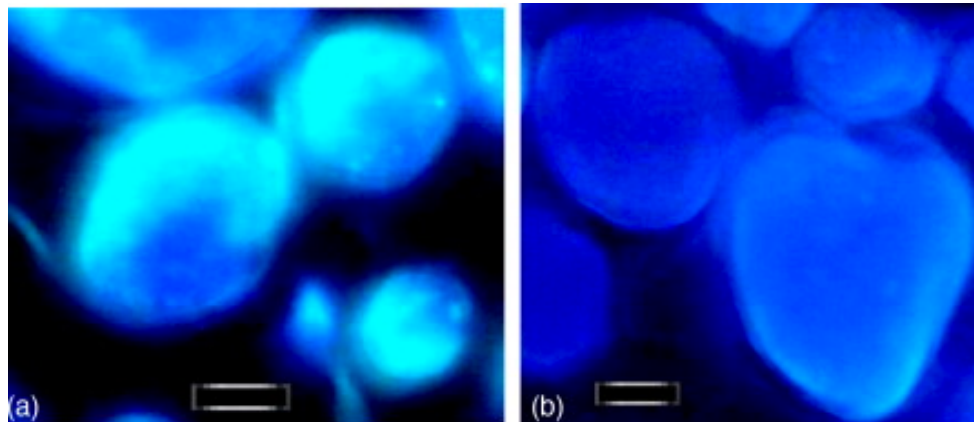




Serine Protease



- O pequeno tamanho desta enzima pode permitir entrada no córtex da fibra e provocar a destruição do interior da estrutura de lã.
- O aumento do tamanho da enzima por reticulação ou ligação a polímeros sintéticos podem reduzir a penetração da enzima.





Universidade do Minho
Escola de Engenharia

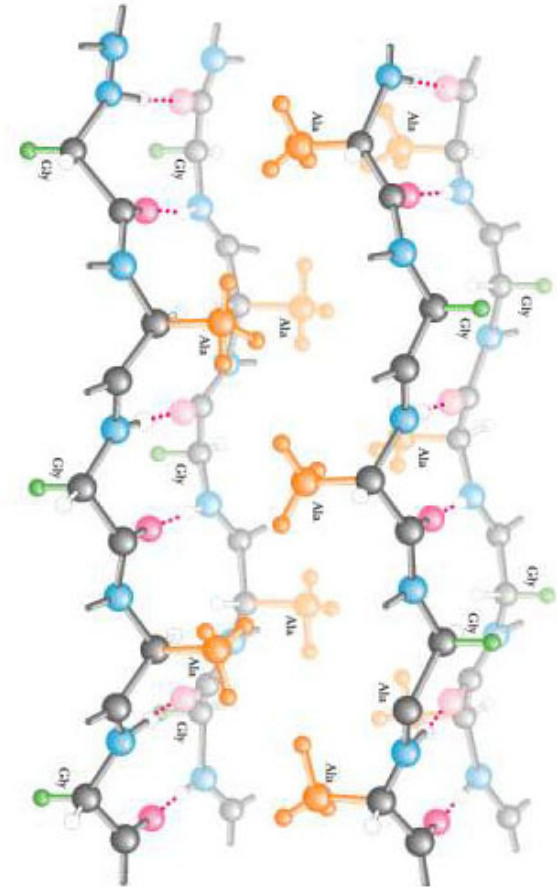


Cysteine Protease



Cisteine Protease

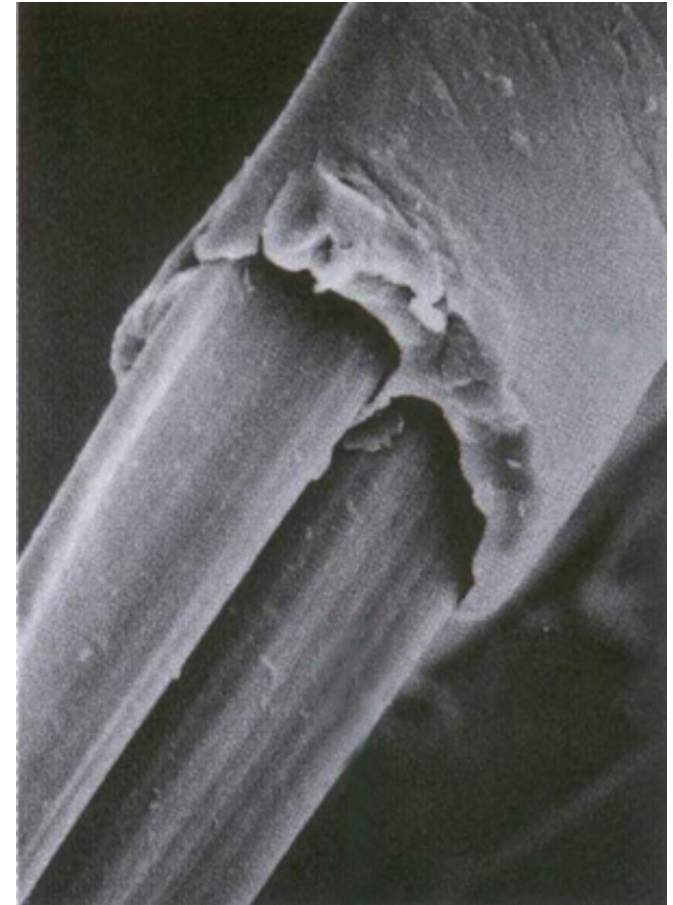
- A diferença principal entre a seda (β -queratina) e a lã (queratina- α) é que na seda os aminoácidos, glicina, alanina e serina são bastante pequenos e sem cadeias laterais.
- Quando combinados em conjunto não formam hélices mas folhas empilhadas com a glicina visível em apenas um dos lados.





Cisteine Protease

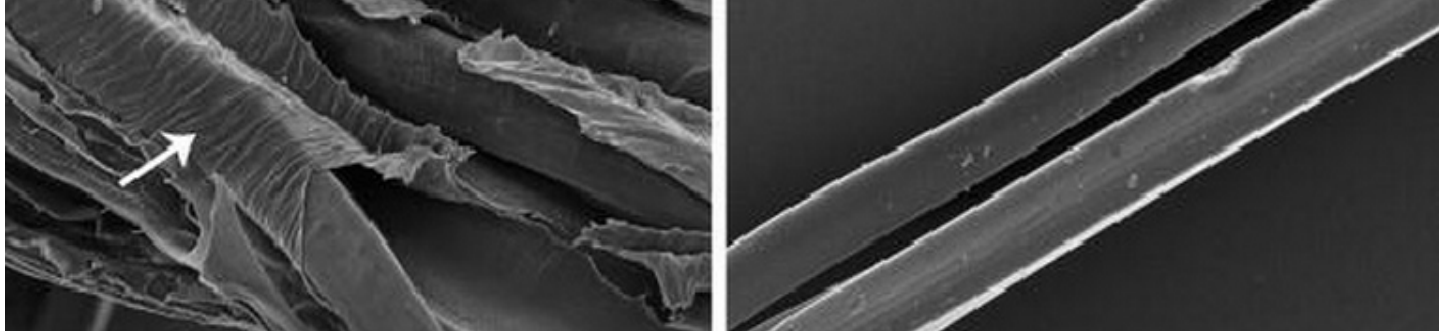
- O filamento produzido pelo bicho-da-seda é constituído por dois microfilamentos de fibroína e estes são envolvidos por uma goma denominada sericina.
- A sericina está presente na seda crua em uma proporção compreendida entre 20% a 25% do peso total.





Cisteine Protease

- A sericina deve ser removida da fibra da seda para torná-la mais macia, brilhante e com uma aparência mais branca além de aumentar a hidrofiliidade melhorando branqueamento e tingimento.

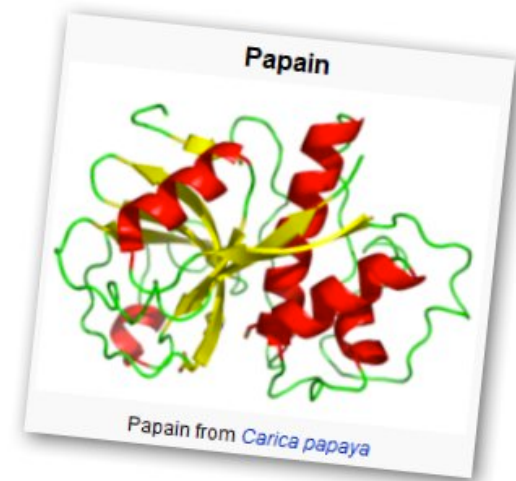


- A Desencolagem industrial é tipicamente realizada numa solução contendo sabão alcalino que pode afectar a estrutura de fibrina.



Cisteine Protease

- As **proteases** são utilizadas a muitos anos na China para a desencolagem da seda.
- A **papaína** é uma **endopeptidases**. È a cisteine-protease melhor conhecida e estudada.



- Ela foi isolada em 1879 a partir dos frutos de *Carica papaya*.

Cisteine Protease



- Geralmente, a papaína pode clivar várias ligações peptídicas tendo uma ampla especificidade.
- Portanto, as protéases de cisteína necessitam de um ambiente redutivo e ácido para ser ativas. Mas, a reação é lenta e agressiva para a fibroína.
- A Clariant comercializa uma protease alcalina bacteriana (alcalase) que pode hidrolisar completamente a sericina em uma hora a 60 °C e pH 9.





Universidade do Minho
Escola de Engenharia



Catalase



Catalase



- Na indústria têxtil, o branqueamento com H_2O_2 é realizado após a descolagem antes do tingimento.

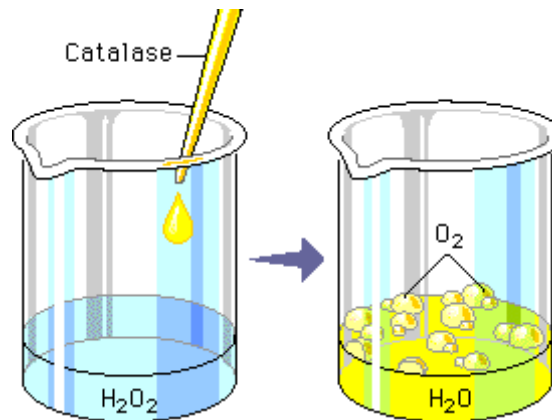


- A catalase pode ser utilizada para decompor o excesso de peróxido eliminando a necessidade de um agente redutor reduzindo a água de lavagem.



Catalase

- As catalases, mais corretamente hidroperoxidases, catalisam a degradação de H_2O_2 a H_2O e O_2 .
- Têm temperaturas ótimas entre 20-50 °C e pH neutro.
- Podem ser immobilizadas para baixar ulteriormente os custos.





**CENTRO DE CIÊNCIA E
TECNOLOGIA TÊXTIL**



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Investigação desenvolvida no nosso centro de investigação



Universidade do Minho
Escola de Engenharia



Tratamento Enzimático das Fibras Sintéticas

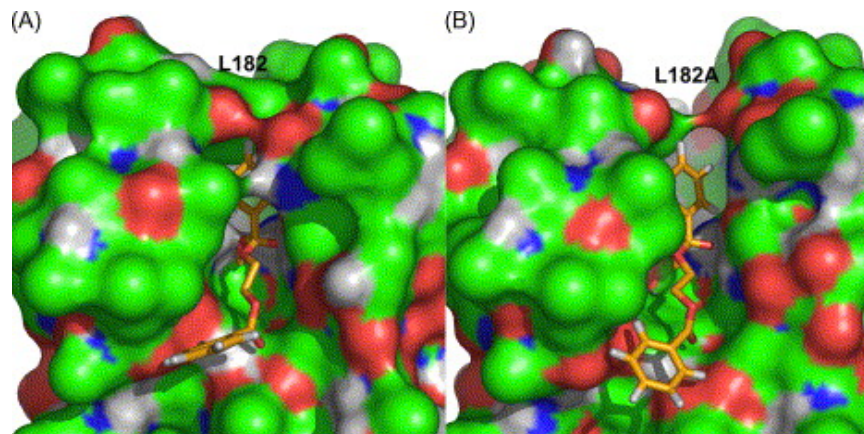


- As fibras sintéticas representam quase 50% do mercado das fibras têxteis em todo o mundo.
- As fibras sintéticas compartilham desvantagens comuns, tais como alta hidrofobicidade e cristalinidade, que afetam o conforto e o processamento das fibras.
- Atualmente, os tratamentos com hidróxido de sódio são usados para aumentar a hidrofilicidade e melhorar a flexibilidade das fibras.



Lipase/esterase

- As cutinases são esterases extracelulares que catalisam a hidrólise de ligações éster na cutina, uma poliéster natural estrutural da cutícula das plantas.
- Podem degradar o polyester. Sendo substrato não-natural as taxas de atividade são bastante baixas. Introdução de enzimas OGM.





Lipase/esterase



- As cutinases revelaram-se as melhores no polyester (PET) demonstrando melhoramentos na molhabilidade, propriedades absorventes, desbotamento e descolagem



Journal of Biotechnology

Volume 128, Issue 4, 10 March 2007, Pages 849–857



Tailoring cutinase activity towards polyethylene terephthalate and polyamide 6,6 fibers

Rita Araújo^{a, b, 1}, Carla Silva^{a, 1}, Alexandre O'Neill^{a, 1}, Nuno Micaelo^c, Georg Guebitz^d, Cláudio M. Soares^c, Margarida Casal^b, Artur Cavaco-Paulo^a  

[Show more](#)

DOI: 10.1016/j.jbiotec.2006.12.028

Rapid Communication

Cutinase—A new tool for biomodification of synthetic fibers

Carla Manuela Silva¹, Filipa Carneiro¹,
Alexandre O'Neill¹, Luís P. Fonseca²,
Joaquim S. M. Cabral², Georg Guebitz³
and Artur Cavaco-Paulo^{1,*}

Article first published online: 22 APR 2005

DOI: 10.1002/pola.20684

Copyright © 2005 Wiley Periodicals, Inc.

Issue



Journal of Polymer Science
Part A: Polymer Chemistry
Volume 43, Issue 11, pages
2448–2450, 1 June 2005



Nitrilase

- A natureza hidrofóbica de tecidos poliacrilonitrila (PAN) confere propriedades indesejável, resultando em um difícil processo de tingimento.
- Hidrólise química de fibras PAN na superfície geralmente leva ao amarelecimento irreversível de fibras.
- Nitrilase foi a primeira enzima hidrolase nitrílica descrita cerca de 40 anos atrás. Converte o indole 3-acetonitrilo para indole 3-acético.



Nitrilase

- A superfície do PAN foi biomodificada por nitrilase aumentando a adsorção do corante.



Journal of Biotechnology

Volume 129, Issue 1, 30 March 2007, Pages 62–68

Enzyme Technology and Biocatalysis



Surface hydrolysis of polyacrylonitrile with nitrile hydrolysing enzymes from *Micrococcus luteus* BST20

Gudrun Fischer-Colbrie^a, Teresa Matamá^b, Sonja Heumann^a, Ludmila Martinkova^c, Artur Cavaco Paulo^b, Georg Guebitz^a,  

[Show more](#)

DOI: 10.1016/j.jbiotec.2006.11.018

Research Article

Using a nitrilase for the surface modification of acrylic fibres

Teresa Matamá, Filipa Carneiro, Cristina Caparrós, Georg M. Guebitz and Artur Cavaco-Paulo Professor*

Article first published online: 13 DEC 2006

DOI: 10.1002/biot.200600068

Copyright © 2007 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Issue



Biotechnology Journal
Special Issue: Textile Biotech
Volume 2, Issue 3, pages 353–360, March 2007



Universidade do Minho
Escola de Engenharia



CENTRO DE CIÊNCIA E
TECNOLOGIA TÊXTIL

Tratamento Enzimático dos Efluentes Têxteis



- A biodegradação dos efluentes têxteis com lacase revelou-se uma alternativa ambientalmente atrativa.

The screenshot shows the article page for "Degradation of Azo Dyes by *Trametes villosa* Laccase over Long Periods of Oxidative Conditions" in the journal *Applied and Environmental Microbiology*. The authors listed are Andrea Zille, Barbara Górnacka, Astrid Rehorek, and Artur Cavaco-Paulo. The article is from September 2003, Volume 25, Issue 17, pages 1473-1477. The title of the article is "Immobilized laccase for decolourization of Reactive Black 5 dyeing effluent". A "Download PDF (120 KB)" button is visible at the bottom of the article preview.





Lacase

- A capacidade da lacase de catalisar a polimerização de variados compostos foi utilizada como um processo alternativo de tingimento "in situ".



Enzyme and Microbial Technology

Volume 40, Issue 7, 1 June 2007, Pages 1782–1787

Selected papers from the 4th International Conference on Textile Biotechnology INTB06



Enzymatic polymerization on the surface of functionalized cellulose fibers

S.Y. Kim^a, A. Zille^a, M. Murkovic^b, G. Güebitz^c, A. Cavaco-Paulo^a  

[Show more](#)

DOI: 10.1016/j.enzmictec.2007.01.001

[Get rights and content](#)

Effect of some process parameters in enzymatic dyeing of wool

Tzanko Tzanov, Carla Joana Silva, Andrea Zille, Jovita Oliveira, Artur Cavaco-Paulo

 [Download PDF \(281 KB\)](#)





CENTRO DE CIÊNCIA E
TECNOLOGIA TÊXTIL

Obrigado pela sua atenção!

