



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Carla Isabel Faria Correia

**Utilização de extratos vegetais para
obtenção de cores diversas em
substratos têxteis não naturais**



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Carla Isabel Faria Correia

**Utilização de extratos vegetais para
obtenção de cores diversas em
substratos têxteis não naturais**

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

Trabalho Efetuado sob a orientação do
Professor Doutor Miguel Gama
e da
Doutora Carla Silva

DECLARAÇÃO

Nome: Carla Isabel Faria Correia

Endereço eletrónico: carlafariacorreia@gmail.com **Telefone:** 912991384

Número do Bilhete de Identidade: 13900058

Título da dissertação: Utilização de extratos vegetais para obtenção de cores diversas em substratos têxteis não naturais

Orientadores: Professor Doutor Miguel Gama
Doutora Carla Silva

Ano de conclusão: 2014

Designação do Mestrado: Mestrado Integrado em Engenharia Biológica: Ramo Tecnologia Química e Alimentar

DE ACORDO COM A LEGISLAÇÃO EM VIGOR, NÃO É PERMITIDA A
REPRODUÇÃO DE QUALQUER PARTE DESTA DISSERTAÇÃO

Universidade do Minho, ___/___/_____

Assinatura:

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço aos meus orientadores, Professor Doutor Miguel Gama e Doutora Carla Silva, por toda a ajuda e conselhos prestados. Sem a sua ajuda, não seria possível a concretização deste projeto.

Ao CeNTI que possibilitou o meu estágio e a realização deste projeto.

A todas as pessoas do CeNTI que me auxiliaram no laboratório, principalmente a Ana Cardoso e a Andreia Monteiro que sempre tiveram paciência para ajudar quando era necessário.

Agradeço ao CITEVE, particularmente ao Engenheiro Morgado e ao Sr. Manuel por todas as explicações e disponibilidade.

Aos meus amigos que estiveram comigo no estágio, Sara e Pedro, obrigada por toda a ajuda prestada e pelos bons momentos passados durante o estágio.

Aos meus amigos, Tânia, Rita, Vítor, Pedro, Filipa e João, que sempre aturaram os meus desabafos e que sempre me fizeram rir quando vontade não havia.

Aos meus amigos de curso, Soprão, Dimitry, Roscas, Capuchinho, Azulinha, Izzie, Mal amado e 13, muito obrigada pela amizade e os grandes momentos vividos durante estes 5 anos, que venham mais 5 na vossa companhia.

Por fim agradeço aos meus pais, a minha irmã e a minha avó por sempre me terem apoiado nesta fase, seja nos bons como nos maus momentos, obrigada por me encorajarem a não desistir e seguir sempre em frente.

RESUMO

O setor do tingimento da indústria têxtil é responsável pela produção de grandes quantidades de poluição, maioritariamente poluição aquática, devido à libertação dos efluentes em rios. Para além do impacto no meio ambiente causado por este setor, também são consumidas grandes quantidades de recursos, como energia e água.

O objetivo deste projeto centrou-se na otimização de um processo de coloração com extratos naturais e enzima lacase, em que os efluentes gerados ao longo do processo de tingimento possuem uma menor carga poluente.

Numa fase inicial não foram utilizados extratos naturais, mas sim compostos sintéticos, como o mediador 1 e o precursor 1, com o objetivo de otimizar o processo de coloração para o lyocell.

Pelo facto do lyocell ser bastante inerte, foi necessária a aplicação de pré-tratamentos neste. Sendo que de todos os pré-tratamentos testados no lyocell, só a cationização e a funcionalização com quitosano revelaram resultados positivos, tendo sido obtidos substratos têxteis tingidos com cores escuras.

Ao longo do processo utilizaram-se 5 tipos diferentes de enzimas lacases: enzima líquida, enzima sólida 1, enzima sólida 2, enzima sólida 3 e enzima sólida 4, com as respetivas atividades enzimáticas de 33, 87, 53, 450 e 117 U/mL. Apesar da enzima sólida 3 possuir a atividade enzimática mais alta, esta não é adequada para uso industrial, devido ao seu alto custo de obtenção, tendo-se optado pela utilização da enzima sólida 4.

Para a realização do processo de coloração, utilizaram-se 3 tipos de equipamentos, o banho termostaticado, MATHIS e o Jet. Destes 3 o que apresentou melhores resultados foi o Jet, no ensaio realizado a 40°C durante 140min com a enzima sólida 4.

Posteriormente testou-se o processo de coloração com extratos naturais e enzima sólida 4, tendo-se obtido resultados interessantes com vinho tinto de origem caseira.

PALAVRAS-CHAVE

Coloração, Ecológica, Lacases, Lyocell

ABSTRACT

The dyeing sector of the textile industry is responsible for the production of large amounts of pollution, mainly water pollution, due to the release of effluents into rivers. In addition to the impact on the environment caused by this sector, are also consumed large amounts of resources such as energy and water.

The objective of this project focused on the optimization of a process of coloration with natural extracts and laccase enzymes, in which the effluents generated during the dyeing process have lower toxicity.

In an initial stage were not used natural extracts, but synthetic compounds, such as the mediator 1 and precursor 1, in order to optimize the coloration process of lyocell.

Because lyocell is somewhat an inert substrate, was necessary the application of pretreatments. Of all the pretreatments tested in lyocell, only the cationization and the functionalization with chitosan showed positive results.

In the process were used 5 different types of laccase enzymes: liquid enzyme, solid enzyme 1, solid enzyme 2, solid enzyme 3 and solid enzyme 4, with the respective enzyme activities of 33, 87, 53, 450 and 117 U/mL. Although the solid enzyme 3 possess the highest enzyme activity, it is not suitable for industrial use, due to the high cost of acquisition. Because of this, it was decided in the using of the solid enzyme 4.

For the realization of the coloration process, it was used 3 types of equipment, thermostat bath, MATHIS and Jet. Of these 3, the one that showed the best results was the Jet, when used at 40°C for 140min with the solid enzyme 4.

Later was tested the coloration process with natural extracts and solid enzyme 4, where the best results were obtained with homemade red wine.

KEYWORDS

Coloration, Ecological, Laccases, Lyocell

ÍNDICE

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	v
Abstract.....	vii
Índice de Figuras.....	xv
Índice de Tabelas.....	xix
Índice de Equações.....	xxi
Índice de abreviaturas.....	xxiii
1. Capítulo 1 Introdução.....	1
1.1 Indústria Têxtil.....	1
1.2 Fibras não naturais.....	2
1.2.1 Fibras sintéticas.....	2
1.2.2 Fibras artificiais.....	3
1.3 Processos convencionais de tingimento de lyocell.....	4
1.3.1 Tingimento com corantes reativos.....	5
1.4 Tingimento com corantes naturais.....	6
1.4.1 Classificação dos corantes naturais.....	7
1.4.2 Vantagens e desvantagens da utilização de corantes naturais.....	11
1.4.3 Bio coloração com corantes naturais.....	11
1.5 Caracterização das cores.....	16
1.5.1 CIELAB.....	16
1.5.2 UV-Vis.....	17
1.5.3 Equipamentos para medição das coordenadas de cor.....	21
1.5.4 Solidez da cor.....	22
1.6 Pré tratamentos para substratos têxteis não naturais.....	22
1.6.1 Tratamento com plasma.....	23
1.6.2 Branqueamento.....	23
1.6.3 Caustificação.....	23
1.6.4 Funcionalização com quitosano.....	24
1.6.5 Cationização.....	24

1.6.6	Funcionalização dos substratos têxteis.....	25
2.	Capítulo 2 Materiais e Métodos	27
2.1	Coloração de lyocell com diferentes lacases. Determinação da atividade enzimática das enzimas utilizadas	27
2.1.1	Processo de coloração com as várias enzimas	27
2.1.2	Determinação da atividade enzimática das várias enzimas.....	28
2.2	Coloração de lyocell com enzima líquida.....	28
2.3	Coloração de lyocell previamente sujeito a um tratamento com plasma químico de oxigênio	29
2.4	Coloração de lyocell previamente sujeito a um tratamento de caustificação com 60g/L de NaOH	29
2.5	Coloração de lyocell previamente sujeito a um tratamento de caustificação com 300g/L de NaOH	30
2.6	Coloração de lyocell com auxílio do composto glutaraldeído	30
2.6.1	Tingimento em banho termostatizado, com adição de 1% e 2% de glutaraldeído depois de 1h do início do processo de coloração	30
2.6.2	Tingimento na MATHIS, com adição de 1% e 2% de glutaraldeído no início do processo de coloração	31
2.6.3	Tingimento em banho termostatizado, com e sem adição de 1% glutaraldeído. Glutaraldeído adicionado no início do procedimento e 1h após o início do processo de tingimento	31
2.7	Coloração de lyocell previamente funcionalizado com 1% de quitosano. Ensaio com enzima líquida.....	31
2.8	Coloração de lyocell previamente funcionalizado com 1% de quitosano. Ensaio com enzima sólida 1	32
2.9	Coloração de lyocell previamente sujeito a diferentes tratamentos com plasma químico de azoto. Utilização de maior potência e maior tempo de exposição.....	32
2.10	Coloração de lyocell previamente cationizado por foulardagem e esgotamento. Ensaio com enzima líquida.....	33
2.11	Coloração de lyocell previamente cationizado por foulardagem e esgotamento. Ensaio com enzima sólida 1	33

2.12	Coloração de lyocell com diferentes condições de processo. Alteração do pH e temperatura	34
2.13	Coloração de lyocell na MATHIS, com diferentes concentrações de indosol, quitosano e enzima	34
2.13.1	Processo de coloração	34
2.13.2	Solidez à lavagem.....	35
2.14	Coloração de algodão meio branco no JET	36
2.14.1	Temperatura de 60°C e 180min de processo de tingimento.....	36
2.14.2	Temperatura de 60°C e 140min de processo de tingimento.....	37
2.14.3	Temperatura de 40°C e 140min de processo de tingimento.....	37
2.14.4	Solidez à lavagem.....	37
2.15	Coloração de algodão meio branco na MATHIS	38
2.15.1	Cationização	38
2.15.2	Quitosano	39
2.16	Testes de solidez à lavagem do quitosano com o método do Acid Orange.....	40
2.16.1	Preparação das amostras.....	40
2.16.2	Taxa de expressão	42
2.16.3	Processo de lavagem das amostras.....	42
2.16.4	Curva de Calibração	43
2.16.5	Doseamento do quitosano	44
2.17	Tingimento de lyocell meio branco com corante reativo	44
2.18	Ensaio de tingimento de lã branqueada com extratos naturais	45
2.18.1	Branqueamento da lã.....	45
2.18.2	Coloração de lã branqueada com extratos naturais	45
2.18.3	Solidez à lavagem.....	47
2.19	Medição da força colorística.....	47
3.	Capítulo 3 Resultados e Discussão	49
3.1	Estudo da atividade enzimática e comportamento no processo de coloração de diferentes enzimas	49
3.1.1	Atividade enzimática.....	49

3.1.2	Ensaio de coloração de lyocell	50
3.2	Efeito da utilização da enzima líquida na coloração de lyocell.....	52
3.2.1	Processo de coloração	52
3.2.2	Efeito da lavagem após a coloração na permanência da cor	52
3.3	Efeito da utilização de plasma químico de oxigênio na coloração de lyocell	53
3.4	Efeito da caustificação na coloração de lyocell.....	54
3.5	Ensaio com glutaraldeído.....	56
3.5.1	Efeito da concentração de glutaraldeído na coloração de lyocell	56
3.5.2	Efeito do tempo de adição de glutaraldeído na coloração de lyocell	57
3.5.3	Efeito da diferença entre a utilização da MATHIS e banho termostático na coloração de lyocell	58
3.6	Ensaio de coloração de lyocell funcionalizado com 1% quitosano	59
3.6.1	Com enzima líquida	59
3.6.2	Com enzima sólida 1	61
3.7	Ensaio com plasma químico de azoto	63
3.8	Estudo do efeito da cationização na coloração de lyocell	64
3.8.1	Com enzima líquida	64
3.8.2	Com enzima sólida 1	66
3.9	Estudo do efeito da mudança de algumas condições de processo na coloração de lyocell.....	67
3.10	Estudo do efeito da mudança de concentração de enzima, quitosano e indosol	68
3.11	Estudo do efeito do tingimento de lyocell meio branco com corante reativo	71
3.12	Estudo do efeito do Jet na coloração de algodão meio branco	72
3.12.1	Temperatura de 60°C e 180min de processo de tingimento.....	72
3.12.2	Temperatura de 60°C e 140min de processo de tingimento.....	74
3.12.3	Temperatura de 40°C e 140min de processo de tingimento.....	76
3.13	Estudo do efeito de coloração de algodão meio branco na MATHIS	79
3.13.1	Funcionalizado com 3%Indosol	79
3.13.2	Funcionalizado com 1%Quitosano.....	81
3.14	Ensaio de solidez à lavagem do quitosano com o método do Acid Orange	83

3.15	Estudo do efeito do tingimento de lã branqueada com extratos naturais	83
4.	Conclusão e Recomendações Futuras	87
	Referências Bibliográficas	89
	Anexo 1 - Curvas de Calibração	93
	Anexo 2 – Exemplos de Cálculo	95

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Evolução do consumo de fibras têxteis, em milhões de toneladas. Adaptado de (Shui & Plastina, 2013).	2
Figura 2 - Produção mundial de fibras sintéticas em 2004. Adaptado de (Kin-fan & Manchong, 2006).....	3
Figura 3 - Equação química da formação de água a partir de hidrogénio e oxigénio, com o auxílio da lacase. Adaptado de (Morozova, Shumakovich, Shleev, & Yaropolov, 2007).....	12
Figura 4 – Centros de cobre da lacase. Reproduzido de (Fu, Nyanhongo, Gubitz, Cavaco-Paulo, & Kim, 2012).	12
Figura 5 – Transformação do catecol em o-benzoquinona. Reproduzido de (Polak & Jarosz-Wilkolazka, 2012).	13
Figura 6 - – Oxidação e trimerização do indol em 2,2-bis (3'-indolyl) indoxyl com o auxílio da lacase e o mediador TEMPO. Adaptado de (Polak & Jarosz-Wilkolazka, 2012).....	14
Figura 7 - Reação entre o catecol e 2,5-diaminobenzenesulfonic acid (DABSA). Reproduzido de (Polak & Jarosz-Wilkolazka, 2012).	15
Figura 8 - Compostos colorados obtidos a partir da combinação de vários precursores e com auxílio de uma lacase. Reproduzido de (Jarosz-Wilkolazka & Polak, 2011).	15
Figura 9 - Espaço de cor CIELAB. Adaptado de (Broadbent, 2001).....	17
Figura 10 - Espectro eletromagnético. Adaptado de (Owen, 2000).....	18
Figura 11 -Relação existente entre a cor observada pelo ser humano e a cor absorvida pelo objeto. Adaptado de (Owen, 2000).	18
Figura 12 - Transição dos elétrões na espectroscopia ultravioleta/visível. Adaptado de (Faust, 1997).....	19
Figura 13 - Esquema do funcionamento de um espectrofotómetro UV-vis. Adaptado de (Faust, 1997).....	20
Figura 14 - Gráfico das absorvâncias, obtido a partir de um espectrofotómetro de UV-vis. Adaptado de (Faust, 1997).	20
Figura 15 - Estrutura química do quitosano e da celulose. Adaptado de (Alvarenga, 2011)...	24
Figura 16- Equipamento Foulard. Reproduzido de (Shan, 2010).	25
Figura 17 - Força colorística dos substratos têxteis tingidos com diferentes enzimas.....	51

Figura 18 - Cor dos banhos de tingimento. À esquerda encontra-se a cor do banho depois da utilização do pré-tratamento de caustificação e à direita encontra-se a cor do banho em condições normais.	55
Figura 19 - Cor do banho de coloração em que se adicionou 1% de glutaraldeído no início do tingimento.....	58
Figura 20 - Resultados do ensaio de coloração de lyocell cru sem quitosano e lyocell cru com 1% de quitosano, respetivamente.	60
Figura 21 - Banho de coloração do lyocell cru com 1% de quitosano e do lyocell cru sem quitosano, respetivamente.	61
Figura 22 - Força colorística do lyocell cru e meio branco funcionalizados com 1% de quitosano e controlo. Ensaio com enzima sólida 1.	62
Figura 23 - Força colorística do lyocell meio branco e cru sujeito a diferentes tipos de tratamentos com plasma químico de azoto	64
Figura 24 - Força colorística do lyocell cru e lyocell meio branco funcionalizados por foulardagem e esgotamento com indosol. Ensaio com enzima líquida.....	65
Figura 25 - Força colorística do lyocell cru e meio branco funcionalizados por foulardagem e esgotamento com indosol. Ensaio com enzima sólida 1.	67
Figura 26 - Resultados de coloração na MATHIS de lyocell meio branco funcionalizado com 0,5% quitosano, 1% quitosano, 1% Indosol, 2% Indosol, 3% Indosol e 1% quitosano (0,25g/L de enzima), respetivamente da esquerda para a direita.	69
Figura 27 - Força colorística obtida para as amostras de lyocell meio branco funcionalizadas com 1% quitosano e 3% indosol, sujeitas a um estudo de solidez à lavagem.	70
Figura 28 - Força colorística obtida para as amostras de algodão meio branco tingidas no jet a 60°C durante 180min, sujeitas a um estudo de solidez à lavagem.....	73
Figura 29 - Absorvância, a 465nm, ao longo do tempo do banho de coloração. Ensaio no jet a 60°C durante 140min.	75
Figura 30 - Força colorística obtida para as amostras de algodão meio branco tingidas no jet a 60°C durante 140min, sujeitas a um estudo de solidez à lavagem a 40°C.....	75
Figura 31 - Absorvância, a 550nm, ao longo do tempo do banho de coloração. Ensaio no jet a 40°C durante 140min.	77
Figura 32 - Força colorística obtida para as amostras de algodão meio branco tingidas no jet a 40°C durante 140min, sujeitas a um estudo de solidez à lavagem a 40°C.....	78
Figura 33 - Resultados do ensaio de coloração na MATHIS de algodão meio branco cationizado com 3% indosol.	79

Figura 34 - Absorvância, a 550nm, ao longo do tempo do banho de coloração. Ensaio de coloração de algodão cationizado, na MATHIS a 40°C durante 140min.	80
Figura 35 - Força colorística ao longo do tempo. Ensaio de coloração de algodão cationizado, na MATHIS a 40°C durante 140min.	81
Figura 36 - Resultados do ensaio de coloração na MATHIS de algodão meio branco funcionalizado com 1% quitosano	82
Figura 37 - Absorvância, a 550nm, ao longo do tempo do banho de coloração. Ensaio de coloração de algodão funcionalizado com 1% quitosano, na MATHIS a 40°C durante 140min.	82
Figura 38 - Força colorística ao longo do tempo. Ensaio de coloração de algodão funcionalizado com quitosano, na MATHIS a 40°C durante 140min.	83
Figura 39 – Resultados do ensaio de coloração de lã branqueada com chá verde e vinho tinto de origem caseira.....	84
Figura 40 - Resultados do ensaio de coloração de lã branqueada com vinho verde da adega de ponte da barca e açafião.	85
Figura 41 – Curva de calibração obtida para a enzima líquida.	93
Figura 42 – Curva de calibração obtida para a enzima sólida 1.....	93
Figura 43 – Curva de calibração obtida para a enzima sólida 2.....	94
Figura 44 – Curva de calibração obtida para a enzima sólida 3.....	94
Figura 45 – Curva de calibração obtida para a enzima sólida 4.....	94

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Valores da carga superficial e total para o algodão, viscose e lyocell, determinados a partir da adsorção polielectrolítica. Adaptado de (Lidija, Laine, Stenius, Stana-Kleinschek, Ribitsch, & Dolecek, 2004).....	5
Tabela 2 – Exemplos de corantes de origem vegetal e sua origem. Adaptado de (Kumbasar, 2011).....	8
Tabela 3 – Classificação de corantes de acordo com a sua constituição química. Adaptado de (Kumbasar, 2011) (Vankar, 2000)	9
Tabela 4 – Classificação de corantes de acordo com a aplicação. Adaptado de (Kumbasar, 2011) (Hunger, 2003) (Shore, 2002).....	10
Tabela 5 - Volumes e concentrações dos compostos utilizados para a preparação do banho de coloração	27
Tabela 6 – Volumes e concentrações dos compostos utilizados para a preparação do banho de coloração	29
Tabela 7 - Tabela com os valores de potência e velocidade utilizados em cada ensaio realizado no plasma químico de azoto	32
Tabela 8 - Tipos de pré-tratamento empregues e respetiva concentração de enzima utilizada	35
Tabela 9 - Volumes e concentrações dos compostos utilizados para a preparação do banho de coloração	35
Tabela 10 - Volumes e concentrações dos compostos utilizados para a preparação do banho de coloração	36
Tabela 11 - Volumes e concentrações dos compostos utilizados para a preparação do banho de coloração	39
Tabela 12 - Quantidades empregues de volume de banho, detergente ECE e carbonato de cálcio em cada ciclo de lavagem.	43
Tabela 13 – Substratos têxteis não tingidos	49
Tabela 14 – Atividade enzimática, estado, aplicação e fator de diluição para cada uma das enzimas em estudo	50
Tabela 15 - Resultados do ensaio de coloração de lyocell cru e meio branco com diferentes enzimas.....	50
Tabela 16 - Ensaio de coloração com a enzima líquida.....	52

Tabela 17 - Efeito da lavagem com água corrente na permanência da cor nos substratos têxteis	53
Tabela 18 - Ensaio de tingimento com pré-tratamento com plasma químico de oxigênio	53
Tabela 19 - Efeito da caustificação com 60g/L de NaOH em lyocell cru e meio branco	54
Tabela 20 - Efeito da caustificação com 300g/L de NaOH em lyocell cru e meio branco	55
Tabela 21 - Resultados da coloração de lyocell no banho termostatizado com 1 e 2% de glutaraldeído.....	56
Tabela 22 - Resultados do processo de coloração de lyocell com glutaraldeído adicionado no início do banho termostatizado e uma hora depois	57
Tabela 23 - Resultado do ensaio realizado na MATHIS e no banho termostatizado com 1% de glutaraldeído adicionado no início do tingimento.....	59
Tabela 24 – Valores de K/S do lyocell cru sem quitosano e lyocell cru com 1% quitosano. Ensaio com enzima líquida	60
Tabela 25 - Resultados do ensaio de coloração de lyocell cru e lyocell meio branco funcionalizados com 1% quitosano e controlo.....	62
Tabela 26 - Resultados da coloração de lyocell meio branco e cru sujeito a vários pré-tratamentos com plasma químico de azoto	63
Tabela 27 - Resultados da coloração de lyocell cru e lyocell meio branco funcionalizados com indosol por foulardagem e esgotamento. Ensaio com enzima líquida	65
Tabela 28 - Resultados da coloração de lyocell cru e lyocell meio branco funcionalizados com indosol por foulardagem e esgotamento. Ensaio com enzima sólida 1.....	66
Tabela 29 - Resultados de coloração de lyocell cru e meio branco com enzima sólida 1, onde se alterou algumas condições de processo	68
Tabela 30 - Resultados do ensaio de solidez à lavagem de lyocell meio branco funcionalizado com 1% quitosano e 3% indosol	70
Tabela 31 - Resultados do ensaio de tingimento de lyocell cru com um corante reativo	71
Tabela 32 - Resultados do processo de coloração no jet de algodão meio branco a 60°C durante 180min.....	72
Tabela 33 - Resultados do processo de coloração no jet de algodão meio branco a 60°C durante 140min.....	74
Tabela 34 - Resultados do processo de coloração no jet de algodão meio branco a 40°C durante 140min.....	76

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Equação para a determinação da atividade enzimática pelo método da oxidação do ABTS.....	16
Equação 2 – Equação para determinação do K/S.....	21
Equação 3 – Equação simplificada da atividade enzimática.....	95

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

%R	Fator de refletância	J	Joule
°C	Graus Celcius	K/S	Força colorística
a*	Gradiente vermelho-verde	L	Litros
ABTS	Ácido 2,2'-azino-bis (3- etibenzliazolina-6- sulfónico)	L*	Luminosidade da cor
Alc.	Alcalinizada	LAC	Lacase
b*	Gradiente amarelo-azul	m	Metro
CeNTI	Centro de nanotecnologia e materiais técnicos funcionais e inteligentes	M	Massa molar
CITEVE	Centro Tecnológico Têxtil e Vestuário	Met	Metionina
Cys	Cisteína	MHz	MegaHertz
DABSA	Ácido Diaminobenzenosulfónico	Min	Minutos
EC	Enzyme Comission	mol	Mole
Ens.	Ensaboada	NHA	Hidroxiacetanilida
g	Gramas	nm	Nanómetros
h	Horas	NMMO	N-óxido de N- metilmorfolina
HBT	Hidroxibenzotriazol	rpm	Rotações por minuto
His	Histidina	TEMPO	2,2,6,6- tetrametilpiperidina-1-oxil
Hz	Hertz	Ting.	Tingida
ISO	International Organization for Standardization	U	Unidades de atividade enzimática
		UV-Vis	Ultravioleta-visível
		VIO	Ácido violúrico
		W	Watt

1. CAPÍTULO 1 | INTRODUÇÃO

O objetivo principal deste projeto centra-se na otimização de um processo de coloração ecológico de substratos têxteis não naturais, como o lyocell.

Os objetivos específicos consistiam:

- Melhoria da afinidade dos substratos têxteis para o corante, a partir da aplicação de pré-tratamentos;
- Utilização de diferentes extratos naturais na coloração dos substratos de modo a obter uma variada paleta de cores;
- Caracterização das cores obtidas por espectrofotometria de UV-vis e por espectrofotômetro de coordenadas de cor;
- Avaliação do efeito do tempo do processo na intensidade das cores obtidas;
- Otimização do processo de forma a este poder ser aplicado à escala industrial.

1.1 Indústria Têxtil

Em 2013 cerca de 1,63% das exportações mundiais pertenciam à indústria têxtil (World Trade Organization, 2013). Esta indústria é caracterizada pela grande quantidade de água e produtos químicos necessários para a realização de vários processos de produção. Em média são gastos 200L de água na produção de 1kg de têxtil, o que suscita preocupações com os níveis de poluição associados a esta atividade.

Apesar da indústria têxtil provocar também poluição no solo e no ar, a mais preocupante é a poluição da água, devido às descargas que são realizadas nos rios, sem qualquer tipo de tratamento prévio.

Apesar dos esforços que têm sido realizados, como sejam a implementação de leis para a diminuição das emissões de compostos para o meio ambiente, nem todas as empresas colocam em prática estas regras, preferindo pagar o valor das multas em vez de implementar processos de tratamento dos efluentes (Parvathi , Maruthavanan , & Prakash , 2009).

Atualmente têm sido descobertos novos métodos para a diminuição destes problemas, como a utilização de enzimas que diminuem a quantidade de corante nos efluentes, substratos têxteis que não necessitam de grandes volumes de água para a sua produção e tingimento, entre outros.

1.2 Fibras não naturais

A categoria de fibra não natural engloba todas as fibras que são produzidas por mão humana, como as fibras sintéticas e fibras artificiais. As fibras artificiais são fibras produzidas pelo Homem, porém utilizando como matéria-prima polímeros naturais de origem celulósica, que são regenerados dando origem a novas fibras. As mais comuns são a viscose, o acetato, o lyocell e o modal.

Apesar das fibras como o lyocell serem produzidas a partir de celulose obtida a partir de polpa de madeira de árvores, estas fibras não são consideradas naturais, pois a sua obtenção requer a utilização de compostos químicos (Woodings, 2001).

1.2.1 Fibras sintéticas

As fibras sintéticas são caracterizadas por serem produzidas a partir de reações químicas entre compostos extraídos do petróleo e outros componentes.

Desde o aparecimento da primeira fibra sintética que a produção e venda deste tipo de fibras têm vindo a aumentar, tendo ultrapassado a produção de fibras naturais, como pode ser observado na Figura 1, onde está representado o consumo mundial de fibras de 1992 até 2010.

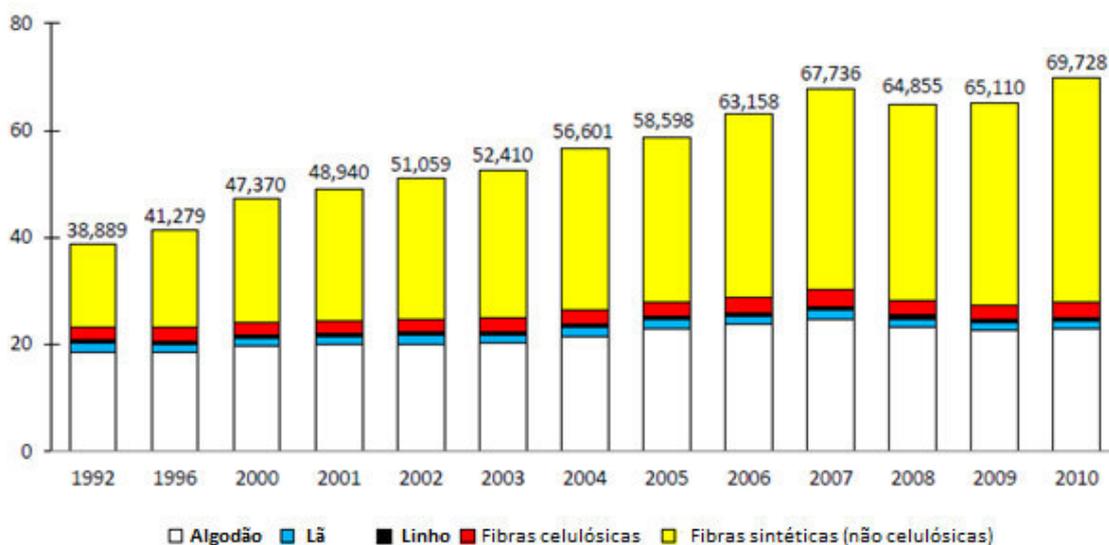


Figura 1 – Evolução do consumo de fibras têxteis, em milhões de toneladas. Adaptado de (Shui & Plastina, 2013).

Apesar de a comercialização das fibras sintéticas já existir há mais de um século, só no início do século 21 é que estas fibras ultrapassaram o mercado de vendas das fibras naturais. Este aumento nas vendas está relacionado com a evolução da tecnologia, o que leva a que os preços de venda das fibras sintéticas sejam mais competitivos que os preços de venda das fibras naturais (Hardin, 1990).

Para além de possuírem um preço mais competitivo, as fibras sintéticas possuem uma série de outras vantagens em relação às naturais, como maior resistência a danos e a nódoas, são fáceis de lavar e a sua produção implica menor quantidade de água e energia utilizada, pelo que a poluição associada às fibras sintéticas é menor que a associada às fibras naturais (Deshpande, 2001).

Desde o início da produção de rayon, têm sido descobertas outras fibras sintéticas.

Atualmente a fibra sintética mais produzida é o poliéster, seguida pelo nylon e o acrílico, como pode ser observado na Figura 2.

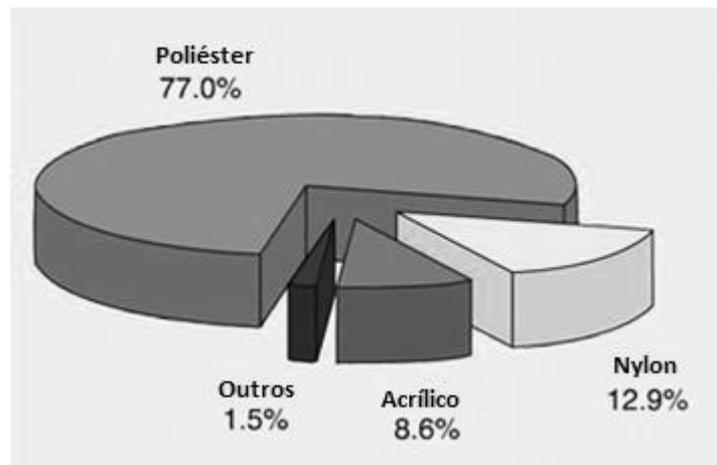


Figura 2 - Produção mundial de fibras sintéticas em 2004. Adaptado de (Kin-fan & Man-chong, 2006).

1.2.2 Fibras artificiais

O primeiro processo bem-sucedido para a produção de uma fibra sintética foi descoberto por C.F.Cross, E.J.Bevan e C.Beadle em 1892. Esta fibra inicialmente era conhecida como viscose, tendo sido alterado o nome posteriormente para rayon. Apesar da descoberta do método de produção do rayon datar o ano de 1892, só no início do século 20 é que se iniciou a sua produção (Woodings, 2001).

Estas fibras são criadas artificialmente a partir de compostos já existentes na natureza. Dentro deste grupo temos a viscose, o rayon e o lyocell.

Destes três tipos de fibras de celulose regenerada a menos prejudicial para o meio ambiente é o lyocell, pois os compostos químicos utilizados na sua produção possuem menor carga poluente (Woodings, 2001).

1.2.2.1 Lyocell

O lyocell é uma fibra celulósica regenerada composta por 100% celulose, produzida a partir de polpa de madeira (Woodings, 2001). Foi desenvolvida por Courtaulds e Lenzing. A palavra “lyocell” vem do verbo grego *lyein* que significa “para dissolver”. O lyocell desenvolvido por Courtaulds é também conhecido como Tencel (Broadbent, 2001).

A produção de fibras de base celulósica, como o rayon, acarreta uma série de problemas, pois para se produzir este tipo de fibras é necessária a utilização de solventes, que são bastante tóxicos para o meio ambiente. De modo a resolver este problema, foram desenvolvidos vários solventes substitutos, tais como o N-óxido de N-metilmorfolina, também conhecido como NMMO (Borbély, 2008).

A partir da utilização do NMMO é possível produzir lyocell sem gerar os problemas ambientais associados à produção de fibras de base celulósica, pois este solvente pode ser quase totalmente recuperado (99,5%) no final da sua utilização. Para além da elevada taxa de recuperação, o NMMO não é um composto tóxico (Mak, Yuen, Ku, & Kan, 2006).

Ao contrário do que acontece na produção de fibras celulósicas, no processo de produção de lyocell a celulose é dissolvida diretamente no solvente sem ser necessária a formação de um composto intermédio (Woodings, 2001).

No processo de obtenção de lyocell, a polpa de madeira é colocada em contacto com o NMMO a uma temperatura entre os 90 e 120°C, de modo a formar uma solução de viscosidade. Depois esta solução é filtrada e extrudida para um banho de água. No final obtém-se a fibra de lyocell. O efluente criado durante a produção de lyocell é mínimo e não tóxico (Mak, Yuen, Ku, & Kan, 2006).

1.3 Processos convencionais de tingimento de lyocell

Possuindo uma estrutura química igual à do algodão, só diferindo no comprimento das moléculas de celulose (Mak, Yuen, Ku, & Kan, 2006), o lyocell pode ser tingido pelos mesmos métodos de tingimento utilizados no algodão (Woodings, 2001).

As fibras têxteis celulósicas podem ser tingidas a partir de diferentes tipos de corantes, nomeadamente os diretos, de cuba, azoicos e sulfúricos. Atualmente os corantes mais utilizados para a coloração de fibras têxteis celulósicas são os reativos, pois os restantes ou possuem um custo mais elevado ou apresentam menor resistência às lavagens e à luz solar (Clark, 2011).

Nem todos os corantes utilizados no algodão têm o mesmo comportamento quando utilizados no lyocell, pois apesar destas duas fibras serem compostas por celulose, o algodão possui mais grupos carboxilo disponíveis, resultando numa carga superficial mais alta do que a observada no lyocell (Tabela 1). A carga de um substrato têxtil está dependente do número de grupos carboxilo e hidroxilo presentes, sendo que quantos mais existirem mais eficiente será a fixação do corante ao têxtil (Lidija, Laine, Stenius, Stana-Kleinschek, Ribitsch, & Dolecek, 2004).

Tabela 1 – Valores da carga superficial e total para o algodão, viscose e lyocell, determinados a partir da adsorção polielectrolítica. Adaptado de (Lidija, Laine, Stenius, Stana-Kleinschek, Ribitsch, & Dolecek, 2004)

Substrato têxtil	Carga superficial (mmol/kg)	Carga total (mmol/kg)
Algodão	18,5±1,7	25±1,5
Viscose	4,7±0,4	24±1,4
Lyocell	3,5±0,04	15±0,9

1.3.1 Tingimento com corantes reativos

Os corantes reativos são relativamente novos, tendo surgido nos anos 50. Como está implícito no seu nome, os corantes reativos reagem quimicamente com os substratos têxteis formando ligações covalentes. Estes corantes permitem a obtenção de novas cores, são de fácil aplicação e bastante resistentes às lavagens e luz.

Estes corantes são bastante diferentes dos outros tipos de corantes utilizados na indústria têxtil, pois ligam-se às fibras através de ligações covalentes. A energia necessária para quebrar uma ligação covalente está entre 70-200 kJ/mol, o que explica a boa solidez da cor.

Existem diferentes métodos de tingimento com corantes reativos como:

- Sistema batch-wise, ou descontínuo;
- Sistema pad-batch, ou semi-contínuo;
- Sistema contínuo.

No processo de tingimento de substratos têxteis celulósicos com corantes reativos, normalmente é adicionado um composto eletrólito ao banho de tingimento, de forma a aumentar a fixação do corante. Quando as fibras celulósicas se encontram em água pura a sua carga é negativa, e como os corantes reativos são aniônicos, vão ocorrer forças de repulsão entre o substrato têxtil e o corante. Adicionando um composto eletrólito, como o sal, é possível diminuir drasticamente este efeito, conhecido como potencial de Donnan, facilitando assim o contacto entre têxtil e corante.

O composto eletrólito só é adicionado algum tempo após o início do processo de tingimento, de modo a permitir que o corante se desloque para o interior das fibras (Clark, 2011).

1.4 Tingimento com corantes naturais

Atualmente quase todos os tecidos são tingidos. O tingimento é um processo que dá valor ao tecido e torna-o mais agradável (Deshmukh & Bhat, 2011).

O tingimento já é realizado desde tempos antigos, sendo realizado com o auxílio de corantes de origem natural, como flores e minerais. Porém, com o desenvolvimento da tecnologia e o aparecimento de novos compostos, o tingimento tem vindo cada vez mais a ser realizado com corantes sintéticos, pois para além de serem mais económicos, estes são mais estáveis do que os corantes naturais. Apesar das diversas vantagens dos corantes sintéticos, estes são bastante nocivos para o meio ambiente, pois são obtidos a partir de materiais de origem petroquímica. Embora o processo de tingimento seja maioritariamente realizado com corantes sintéticos, tem havido um crescimento da utilização dos corantes naturais. Este crescimento deve-se à consciencialização e preocupação com o meio ambiente que tem aumentado nos últimos anos (Kumbasar, 2011).

1.4.1 Classificação dos corantes naturais

Os corantes naturais inicialmente eram classificados por ordem alfabética dos seus nomes botânicos. Atualmente são classificados com base em diferentes características como a composição química, cor e origem (Kumbasar, 2011).

Algumas das classificações utilizadas para classificar os corantes naturais encontram-se descritas no ponto 1.4.1.1 até ao 1.4.1.6.

1.4.1.1 Classificação de acordo com a presença de compostos mordentes

Muitos corantes necessitam da presença de um composto mordente para se poderem fixar ao substrato têxtil. Estes compostos têm como função auxiliar o processo de tingimento, criando ligações entre o corante o têxtil, aumentando a eficácia do tingimento e a solidez à lavagem. Em geral um composto mordente é um sal metálico, mas também existem compostos naturais que possuem capacidade mordente, como os taninos.

Corantes que necessitam da presença de compostos mordentes são denominados de corantes adjetivos. O corante obtido a partir da planta *Haematoxylum campechianum* é um exemplo de um corante adjetivo.

Os corantes que não necessitam do composto mordente são designados de corantes substantivos. O índigo é um corante que não necessita de composto mordente para tingir os substratos têxteis (Kumbasar, 2011).

1.4.1.2 Classificação de acordo com a especificidade do composto mordente

Se na presença de diferentes tipos de compostos mordentes o corante mantiver sempre a mesma cor, este é monogenético.

Quando na utilização de diferentes compostos mordentes o corante apresentar diferentes cores, este é um corante poligenético. A alizarina é um exemplo de um corante poligenético, pois alterando os compostos mordentes utilizados, esta pode apresentar cor vermelha, púrpura ou castanha (Kumbasar, 2011) (Bechtold & Mussak, 2009).

1.4.1.3 Classificação de acordo com a cor predominante do corante

Uma das classificações mais utilizada é a distribuição dos corantes de acordo com a sua cor predominante. As cores utilizadas para classificar os corantes são o vermelho, laranja, amarelo, verde, azul, castanho e preto. As restantes cores existentes são variações ou

combinações destas. Na natureza as cores mais predominantes são o amarelo e o vermelho (Kumbasar, 2011).

1.4.1.4 Classificação de acordo com a origem do corante

Os corantes naturais são também divididos de acordo com a sua fonte de origem, existindo assim corantes naturais vegetais, minerais ou animais. Para além desta divisão, os corantes de origem vegetal possuem uma subdivisão própria, dependendo do local da planta de onde estes são extraídos, como pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2 – Exemplos de corantes de origem vegetal e sua origem. Adaptado de (Kumbasar, 2011)

Origem	Exemplos
Raízes	Turmérico e alizarina
Casca/Ramos	Madeira de sândalo
Folhas	Índigo, henna e eucalipto
Flores	Dália
Sementes/Fruta	Romã

1.4.1.5 Classificação de acordo com a constituição química do corante

Com base na constituição química dos corantes, foi criada uma nova classificação dos corantes, sendo estes divididos como esquematizado na Tabela 3.

Tabela 3 – Classificação de corantes de acordo com a sua constituição química. Adaptado de (Kumbasar, 2011) (Vankar, 2000)

Classificação	Descrição
Indigóides	Os corantes deste grupo são os responsáveis pela coloração azul e roxa. Como exemplo de corantes deste grupo temos o índigo e o púrpura de Tiro.
Antraquinonas	Podem ser obtidos tanto a partir de plantas, minerais como insetos. Possuem boa resistência à luz solar mas necessitam de quase sempre da presença de um composto mordente. Neste grupo temos corantes como a cochonilha e o kermes.
α-Naftoquinona	São corantes usualmente dispersivos. Geralmente conferem aos tecidos tons laranja. Um dos corantes mais conhecidos deste grupo é a henna, obtida a partir da <i>Lawsonia inermis</i> .
Flavonoides	Dentro deste grupo existem as flavonas, isoflavonas, chalconas e auronas, que estão responsáveis por conferir a cor amarela. A <i>Reseda luteola</i> é uma planta responsável por produzir um corante amarelo.
Carotenoides	A cor nestes corantes é devida à presença de ligações duplas conjugadas. A cor produzida por estes corantes é o laranja. O açafraão e o urucum são um exemplo de corantes deste grupo.
Antocianidinas	Neste grupo de corantes temos como exemplo a carajurina, um corante direto laranja que é obtido a partir das folhas da <i>Bignonia chica</i> .

1.4.1.6 Classificação de acordo com o método de aplicação do corante

Outro método de divisão dos corantes tem como base o método de aplicação destes, sendo os corantes divididos segundo o enunciado na Tabela 4.

Tabela 4 – Classificação de corantes de acordo com a aplicação. Adaptado de (Kumbasar, 2011) (Hunger, 2003) (Shore, 2002)

Classificação	Descrição
Mordentes	Alguns corantes necessitam da presença de um composto mordente para se conseguirem fixar ao tecido, pois não possuem afinidade para o têxtil. O composto mordente pode alterar a cor de alguns corantes. Corantes que necessitam destes compostos são a cochonilha e kermes.
Cuba	Os corantes desta categoria são insolúveis em água e contém dois ou mais grupos cetona. De modo a tornar estes corantes solúveis é necessário aplicar um processo de redução denominado vatting. Este tipo de corante normalmente só é aplicado em tecidos celulósicos, pois é dos únicos tecidos onde podem ser exploradas as capacidades deste corante. Os principais corantes de cuba existentes são antraquinonas e indigóides.
Diretos	Têm como característica serem corantes aniônicos que possuem alta afinidade para os tecidos celulósicos. As forças que atuam entre o corante e a fibra celulósica incluem pontes de hidrogénio, forças dipolo-dipolo e interações hidrofóbicas não específicas. Turmérico e a casca de romã são alguns dos corantes naturais diretos.
Ácidos	Possuem boa solubilidade em água e são definidos como corantes aniônicos. Podem ser utilizados para corar tecidos como o nylon, lã, seda e acrílicos modificados. O açafrão é um dos corantes deste grupo.
Dispersivos	Corantes com baixo peso molecular e baixa solubilidade. Têm boa afinidade para fibras hidrofóbicas. A henna é um exemplo de um corante dispersivo.
Básicos	São solúveis em água e contém na sua constituição catiões que são capazes de tingir as fibras. Muitas vezes estes corantes são denominados corantes catiónicos devido a presença dos catiões na sua constituição. Podem ser aplicados em poliésteres e poliamidas modificadas, papel e Poliacrilonitrila. Um corante básico/catiónico é a berberina.

1.4.2 Vantagens e desvantagens da utilização de corantes naturais

A utilização dos corantes naturais têm vindo a aumentar nos últimos tempos, devido ao aumento da consciencialização ambiental pois estes são, regra geral, renováveis e biodegradáveis. Além disso, a utilização destes corantes também possibilita a obtenção de cores raras e lustrosas.

Apesar das várias vantagens que os corantes naturais apresentam, estes também possuem uma série de fatores que condicionam a sua utilização, como sejam o facto de alguns tons de cor serem difíceis de obter por serem isolados de agro produtos cujas características variam de ano para ano e de local para local, dificultando a obtenção de cores uniformes.

Um dos maiores problemas da utilização dos corantes naturais é que a maior parte destes necessita de um composto mordente para se fixarem ao tecido, compostos estes que são bastante nocivos para o meio ambiente pois são na sua maioria compostos por iões metálicos (Kumbasar, 2011).

1.4.3 Bio coloração com corantes naturais

De modo a ultrapassar as desvantagens existentes na utilização dos corantes naturais, tem havido bastante pesquisa de métodos que permitam a utilização dos corantes naturais sem que estes prejudiquem o ambiente, nomeadamente dispensando a utilização dos compostos mordentes.

Várias alternativas são utilizadas, desde o uso de compostos mordentes alternativos, de origem vegetal, como os taninos, ácido cítrico e carbonato de sódio, até a utilização de enzimas oxidoreductases como a lacase.

1.4.3.1 Lacases

As lacases (EC 1.10.3.2) são enzimas que pertencem ao grupo das oxidoreductases. Foram descritas pela primeira vez por Yoshida em 1883, a partir da observação do rápido endurecimento em contacto com o ar do latex proveniente das árvores japonesas *Rhus vernicifera*. As lacases encontram-se presentes na maior parte dos fungos e árvores superiores, podendo também ser encontradas em algumas bactérias e insetos.

Estas enzimas têm como principal função catalisar a redução do oxigénio, levando a formação de moléculas de água (Morozova, Shumakovich, Shleev, & Yaropolov, 2007). A equação química da formação de hidrogénio e oxigénio em água com o auxílio da lacase encontra-se na Figura 3.



Figura 3 - Equação química da formação de água a partir de hidrogênio e oxigênio, com o auxílio da lacase.
Adaptado de (Morozova, Shumakovich, Shleev, & Yaropolov, 2007).

O centro ativo típico das lacases de origem fúngica contém 4 átomos de cobre (II), que representam três classes espectroscópicas diferentes, T1, T2 e T3. O átomo de cobre do tipo T1 apresenta uma banda de absorção a 610 nm, a qual é responsável pela cor azul da lacase (Polak & Jarosz-Wilkolazka, 2012). Na Figura 4 é possível observar os 4 centros de cobre existentes na lacase, estando estes identificados como Cu₁, Cu₂, Cu₃ e Cu₄.

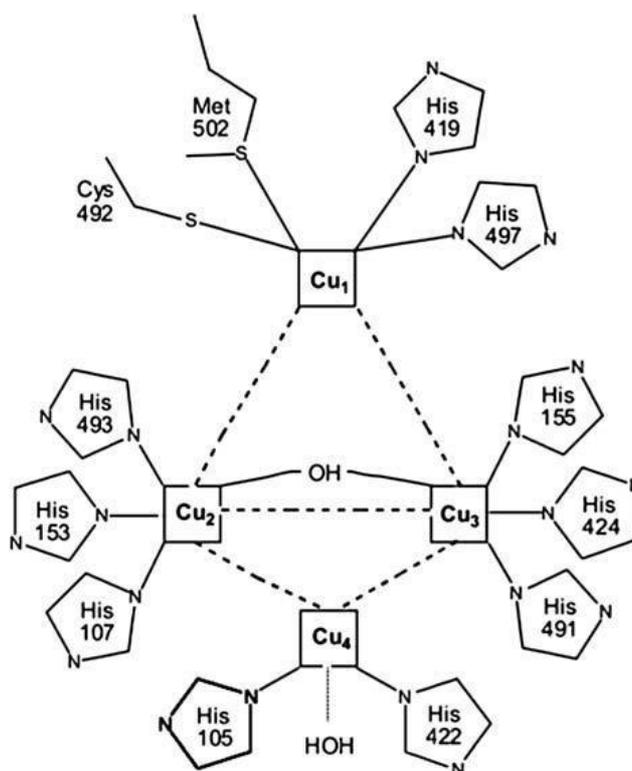


Figura 4 – Centros de cobre da lacase. Reproduzido de (Fu, Nyanhongo, Gubitz, Cavaco-Paulo, & Kim, 2012).

O mecanismo de catálise consiste na redução do átomo de cobre T1 a partir da oxidação do substrato. Internamente ocorre a transferência de elétrons entre o átomo de cobre T1 para os átomos do cobre T2 e T3. A redução do oxigênio para água ocorre nos átomos T2 e T3 (Polak & Jarosz-Wilkolazka, 2012).

O potencial redox destas oxidoreductases depende da estrutura e propriedades dos centros de cobre. Geralmente lacases que são obtidas a partir de *Basidiomycetes* possuem um potencial redox elevado, enquanto as lacases adquiridas a partir de bactérias e plantas possuem um potencial redox inferior (Fu, Nyanhongo, Gubitz, Cavaco-Paulo, & Kim, 2012).

As reações catalisadas pela lacase podem ser divididas em 3 grupos, sendo que em todos eles ocorre a formação de corantes:

- Reação tipo A – Oxidação direta de compostos fenólicos simples;
- Reação tipo B – Oxidação de substratos fenólicos e não fenólicos com o auxílio de mediadores;
- Reação tipo C – Ligação de radicais reativos, formados a partir da ação da lacase (Polak & Jarosz-Wilkolazka, 2012).

Reação tipo A

O primeiro tipo de reação é a oxidação direta de compostos fenólicos simples como mono- e difenóis e seus derivados. Também ocorre em compostos que contenham grupos funcionais amina, carboxilo, metoxilo e sulfonato.

O mecanismo de oxidação direta dos substratos pela lacase envolve a desprotonação dos grupos hidroxilo dos substratos fenólicos, levando a formação de radicais fenóxido (radicais bastante instáveis), podendo assim ocorrer oxidação enzimática levando a formação de derivados quinóides (Polak & Jarosz-Wilkolazka, 2012). Na Figura 5 pode se observar um exemplo de uma reação de tipo A.

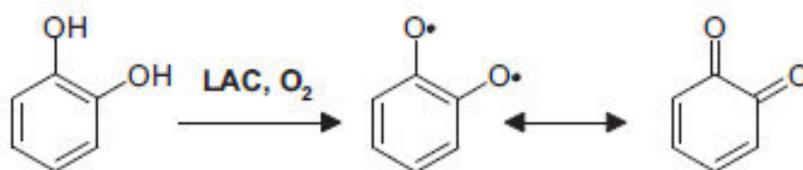


Figura 5 – Transformação do catecol em o-benzoquinona. Reproduzido de (Polak & Jarosz-Wilkolazka, 2012).

Reação tipo B

Na reação de tipo B é necessária a utilização de mediadores, pois alguns compostos não fenólicos, aminas aromáticas e moléculas de maiores dimensões não têm acesso ao centro ativo da enzima devido às suas grandes dimensões.

Os mediadores mais utilizados são o Hidroxibenzotriazol (HBT), Ácido violúrico (VIO), 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil (TEMPO), Ácido 2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolina-6-sulfônico) (ABTS) e Hidroxiacetanilida (NHA). A combinação da utilização da lacase com os mediadores resulta em rendimentos mais altos de transformação dos substratos. A utilização de mediadores leva a que a lacase consiga realizar reações oxidativas que não conseguiria realizar sem o auxílio destes. Dependendo do tipo de mediador que é utilizado, diferentes tipos de produtos podem ser obtidos a partir do mesmo substrato, o que leva a que seja possível obter soluções de tingimento com diferentes cores utilizando o mesmo substrato (Polak & Jarosz-Wilkolazka, 2012). Na Figura 6 encontra-se um exemplo de uma reação de tipo B.

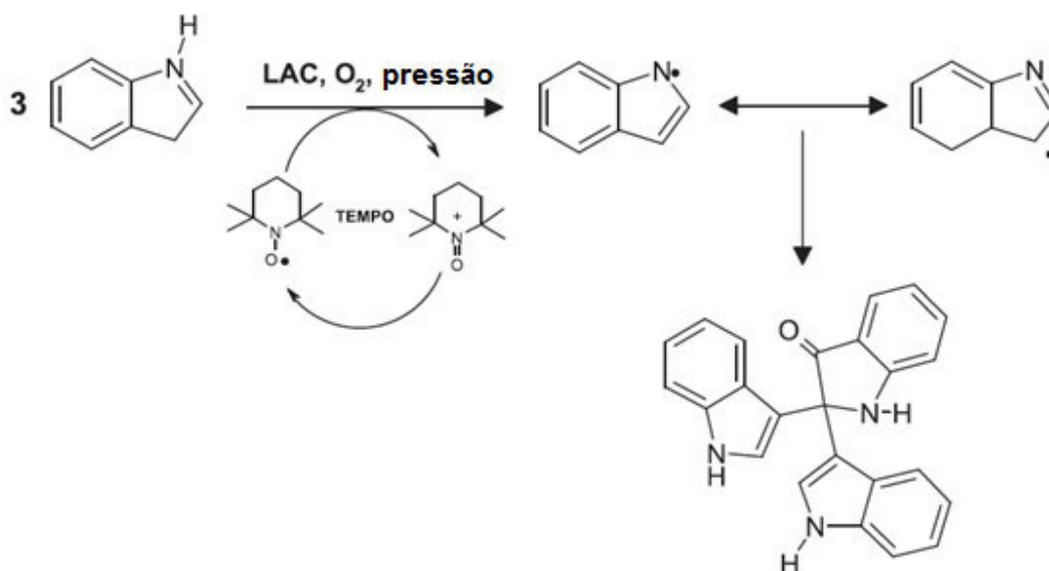


Figura 6 - - Oxidação e trimerização do indol em 2,2-bis (3'-indolyl) indoxyl com o auxílio da lacase e o mediador TEMPO. Adaptado de (Polak & Jarosz-Wilkolazka, 2012).

Reação tipo C

O terceiro tipo de reação catalisada pela lacase consiste na ligação de compostos intermédios reativos, que são gerados a partir da oxidação direta de substratos pela lacase (reações de tipo A). Durante as reações de oxidação direta de substratos fenólicos são formados radicais fenóxido que são bastante reativos e instáveis. Os radicais formados podem sofrer oxidação enzimática, levando à formação de quinonas. Os radicais podem também sofrer reações de ligação espontâneas não enzimáticas, produzindo principalmente dímeros (Polak & Jarosz-Wilkolazka, 2012). Na Figura 7 é possível observar um exemplo de uma reação do tipo C.

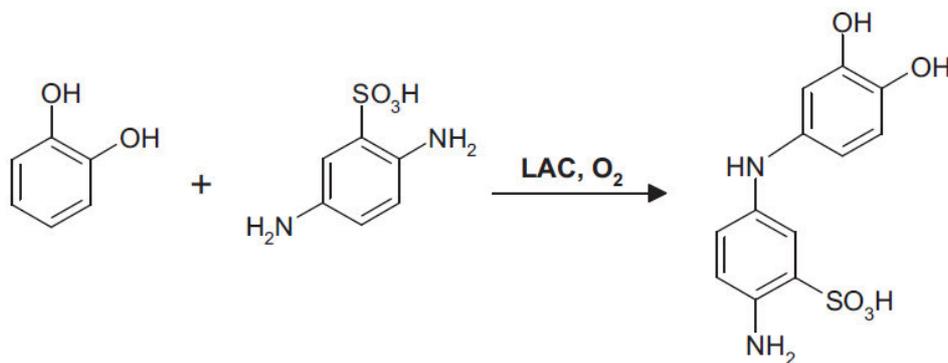


Figura 7 - Reação entre o catecol e 2,5-diaminobenzenesulfonic acid (DABSA). Reproduzido de (Polak & Jarosz-Wilkolazka, 2012).

Existem bastantes precursores e mediadores que podem ser utilizados juntamente com a enzima para formar compostos coloridos. Na Figura 8 encontram-se alguns exemplos de combinações de precursores para a formação de corantes.

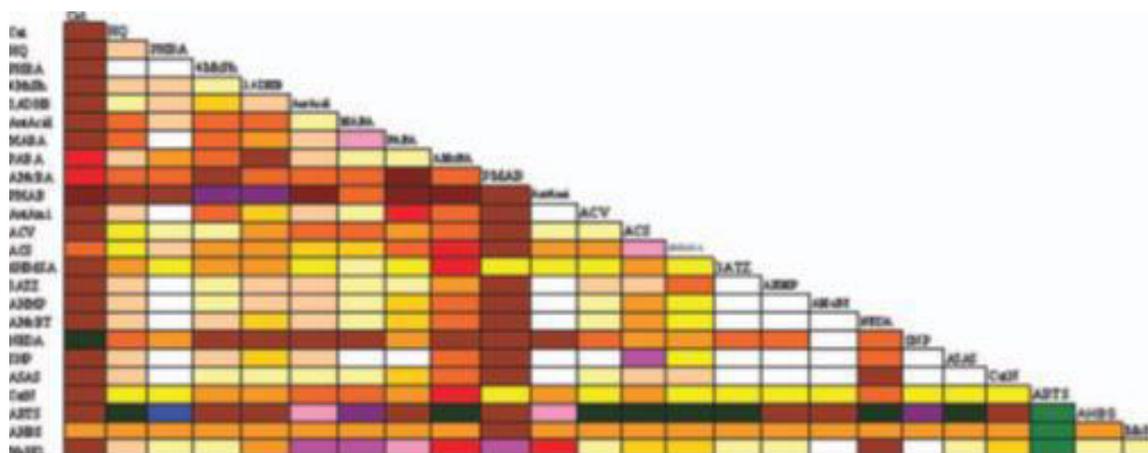


Figura 8 - Compostos colorados obtidos a partir da combinação de vários precursores e com auxílio de uma lacase. Reproduzido de (Jarosz-Wilkolazka & Polak, 2011).

A partir da Figura 8 observa-se uma vasta gama de cores obtidas com a utilização de diferentes combinações de precursores e mediadores, por exemplo com a combinação do mediador 1 com precursor 1, utilizados ao longo deste projeto, é possível obter uma solução de coloração castanha. No entanto tem que se ter em conta que só se encontram presentes na Figura 8 combinações de precursores com ratio de 1:1. Ao alterar o ratio para 1:2 ou 1:10, as cores obtidas podem mudar completamente, porque os precursores possuem diferentes taxas

de oxidação e a enzima possui diferentes afinidades para com os precursores, levando a alterações no processo (Jeon, Kim, Murugesan, & Park, 2010).

1.4.3.1.1 Determinação da atividade enzimática das lacases

A atividade enzimática é determinada a partir da monotorização, ao longo do tempo, do desaparecimento do substrato ou aparecimento do produto. Esta atividade normalmente é expressa em unidades de atividade enzimática (U) (Cabral, Aires-Barros, & Gama, 2003).

Nas lacases o substrato normalmente utilizado para a determinação da atividade enzimática é o ABTS, pois várias lacase oxidam facilmente este composto. O ABTS é oxidado pela ação de radicais livres em $ABTS^+$, que possui uma coloração verde-azul intensa, sendo possível correlacionar a cor deste composto com a atividade enzimática das lacases (Zille, 2005).

A partir da utilização da Equação 1 é possível a determinação da atividade enzimática a partir do método da oxidação do ABTS.

$$Atividade(U/mL) = declive \times V_{total} \times \varepsilon^{-1} \times x^{-1} \times V_{amostra}^{-1}$$

Equação 1 – Equação para a determinação da atividade enzimática pelo método da oxidação do ABTS.

Sendo que o declive representa o valor do declive da curva tangente ao ponto inicial da cinética da enzima, V_{total} corresponde ao volume total, ε representa o coeficiente de extinção molar, x é o valor da distância percorrida pelo feixe luminoso através da amostra e $V_{amostra}$ é o valor do volume de amostra utilizado.

1.5 Caracterização das cores

De modo a comparar as cores obtidas tanto na solução de tingimento como a nos tecidos é necessária a utilização de métodos e equipamentos de caracterização das cores, como a espectrofotometria UV-Vis, espectrofotómetro de medição de coordenadas de cor e o sistema de cores CIELAB.

1.5.1 CIELAB

De modo a facilitar a classificação e caracterização das cores foram criados uma série de sistemas de cor, como o sistema RGB, RYB, HSL, CIE XYZ e o CIELAB.

O sistema de cor CIELAB é dos mais utilizados atualmente, sendo derivado do espaço de cor CIE XYZ, tendo como principal diferença o facto de ser um sistema de cor mais uniforme ao olho humano comparado com o sistema de cor CIE XYZ (Broadbent, 2001).

O espaço de cor CIELAB, presente na Figura 9, é representado por três coordenadas, L^* , a^* e b^* , que são calculadas a partir dos valores tristimulus (X, Y e Z) da cor que se pretende caracterizar.

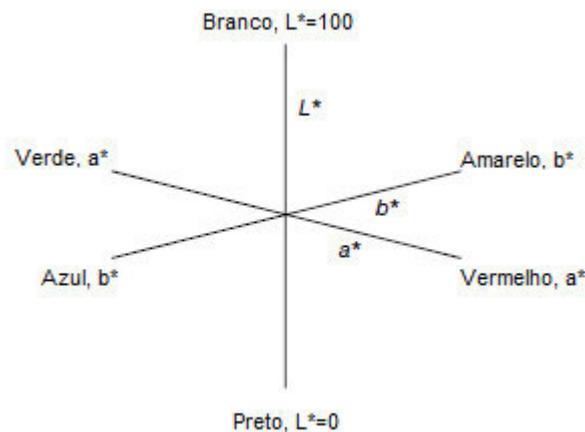


Figura 9 - Espaço de cor CIELAB. Adaptado de (Broadbent, 2001).

O valor de L^* representa a luminosidade da cor, podendo variar entre 0 e 100, sendo que 0 representa o preto e o 100 o branco. A coordenada a^* representa o gradiente vermelho-verde, sendo que valores negativos representam os tons verdes e os valores positivos os tons vermelhos. A coordenada b^* representa o gradiente amarelo-azul, em que os valores negativos representam os tons azuis e os valores positivos os tons amarelos.

1.5.2 UV-Vis

A radiação ultravioleta e a radiação visível representam uma pequena parte do espectro eletromagnético, que inclui também a radiação infravermelha, os raios x e os raios gama (Owen, 2000). Na Figura 10 encontra-se representado o espectro eletromagnético.

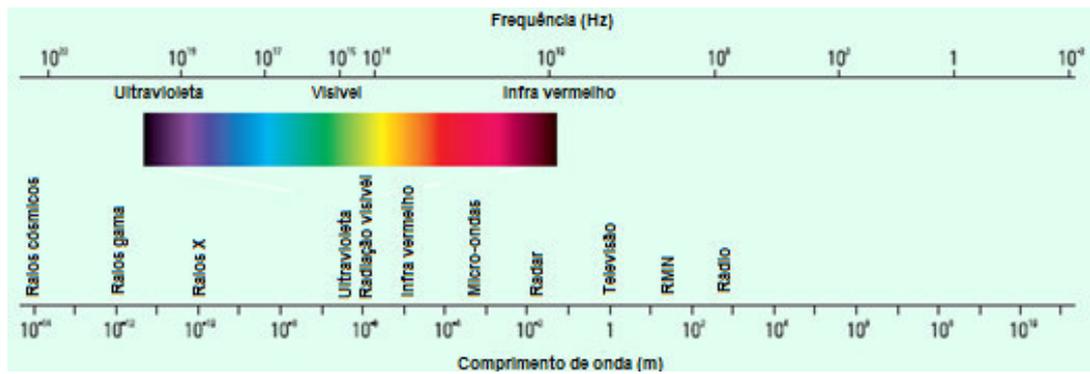


Figura 10 - Espectro eletromagnético. Adaptado de (Owen, 2000).

Quando a radiação interage com um objeto podem acontecer vários fenômenos, como a reflexão, absorvância, dispersão, fluorescência e foto fluorescência, entre outros. Em geral, quando o objetivo é medir o espectro do UV-visível o fenômeno mais importante é a absorvância, pois é esta que está responsável pela cor observada dos objetos. Por exemplo um objeto possui a cor azul porque absorve a cor vermelha, levando a que a cor azul seja transmitida, sendo esta a que é observada pelos olhos humanos (Owen, 2000).

A relação entre a cor absorvida e a cor observada encontra-se na Figura 11, sendo que a cor complementar é a cor que é observada pelos olhos humanos.



Figura 11 -Relação existente entre a cor observada pelo ser humano e a cor absorvida pelo objeto. Adaptado de (Owen, 2000).

O comprimento de onda da luz visível encontra-se entre 4×10^{-7} e 7×10^{-7} m ou seja entre 400 e 700nm.

Quando a luz é absorvida por um determinado material, os elétrons que se encontram na camada de valência adquirem energia e ficam excitados passando assim para um nível mais energético.

Estes elétrons de valência podem ser normalmente encontrados em três tipos de orbitais:

- Orbitais simples, onde só existem ligações sigma (σ);
- Orbitais duplas e triplas, onde predominam as ligações pi (π), apesar de também estarem presentes as ligações σ ;
- Orbitais não-ligantes, que são constituídas por pares de elétrons não-ligantes.

As orbitais não ligantes são, regra geral, as que possuem mais energia, seguidas pelas orbitais π .

Quando ocorre a absorção da radiação eletromagnética da frequência correta, ocorre a transição dos elétrons das orbitais mencionadas anteriormente para orbitais vazias, normalmente orbitais antiligantes, designadas por σ^* ou π^* (Faust, 1997). Na Figura 12 pode se observar o fenómeno de transição dos elétrons.

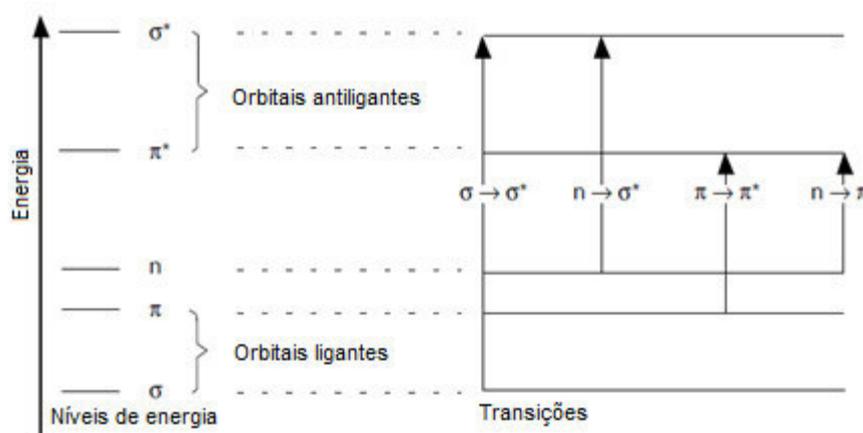


Figura 12 - Transição dos elétrons na espectroscopia ultravioleta/visível. Adaptado de (Faust, 1997).

Com base nos estudos efetuados sobre a influência das radiações na matéria, e sabendo que os átomos e moléculas absorvem a radiação UV-vis a diferentes comprimentos de onda, foi possível construir equipamentos que conseguem identificar substâncias a partir do espectro de absorção e emissão.

Na amostra que se pretende determinar e no respetivo branco, incide-se radiação eletromagnética. A radiação transmitida pela amostra é detetada nas fotoresistências presentes no espectrofotómetro, e a partir da diferença entre a intensidade da radiação que passa pela

amostra e pela radiação que passa pelo branco, é possível a determinação da absorção (Faust, 1997). Na Figura 13 encontra-se um esquema do funcionamento de um espectrofotômetro.

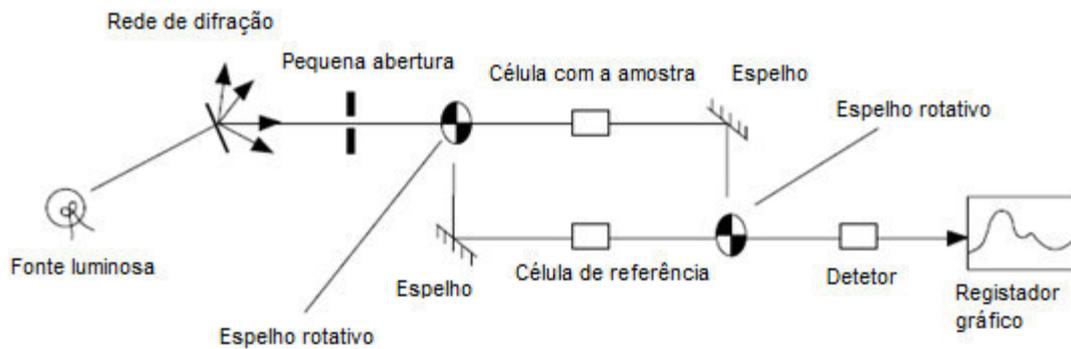


Figura 13 - Esquema do funcionamento de um espectrofotômetro UV-vis. Adaptado de (Faust, 1997).

No final do processo é possível obter um gráfico como o que se encontra na Figura 14.

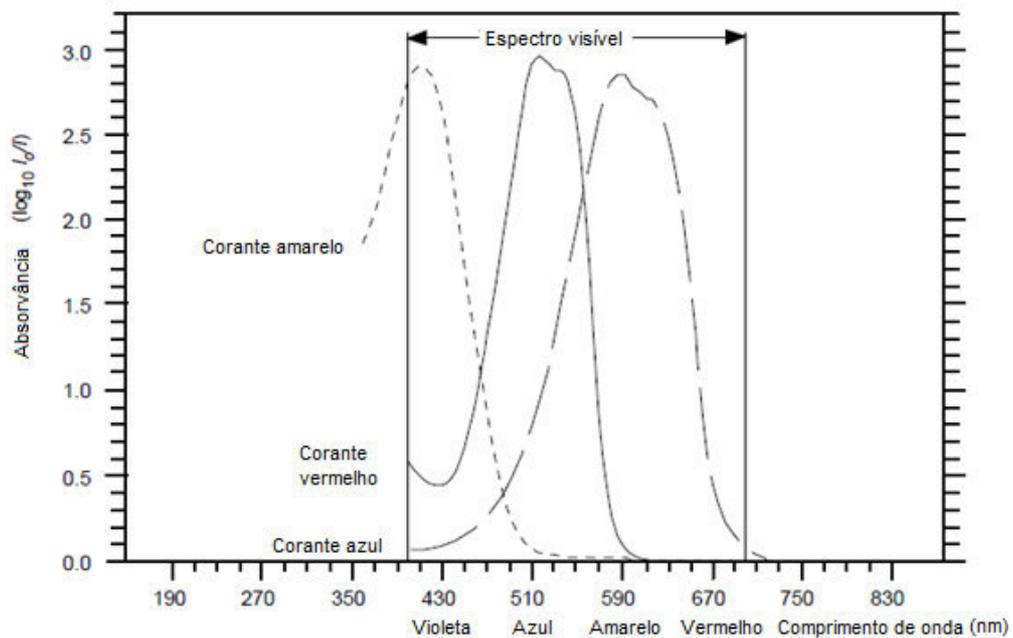


Figura 14 - Gráfico das absorvâncias, obtido a partir de um espectrofotômetro de UV-vis. Adaptado de (Faust, 1997).

Como se pode observar na Figura 14, as cores que são absorvidas pelos corantes não são as que o olho humano visualiza, pois as que são observadas pelo ser humano são as cores complementares das cores absorvidas.

1.5.3 Equipamentos para medição das coordenadas de cor

Equipamentos para medição das coordenadas de cor são essenciais na indústria de tingimento, pois permitem o controlo da qualidade dos substratos têxteis tingidos.

1.5.3.1 Colorímetro

O colorímetro foi o primeiro equipamento padrão utilizado na medição das coordenadas de cor. Na versão mais simples deste equipamento, a amostra é iluminada a um ângulo de 45°, em relação à linha perpendicular ao plano da amostra.

A luz refletida passa por uma série de 3 ou 4 filtros, onde é determinada a quantidade de luz vermelha, azul e verde refletida pela amostra. Seguidamente o equipamento determina os valores tristimulus X, Y e Z (Randall, 1997).

1.5.3.2 Espectrocolorímetro

O espectrocolorímetro possui capacidades híbridas na medida que é capaz de fornecer dados sobre os valores de X, Y, Z e CIE L*a*b*.

Este equipamento é maioritariamente utilizado para controlo de qualidade (Randall, 1997).

1.5.3.3 Espectrofotómetro

Espectrofotómetros diferem dos colorímetros pelo facto de medirem a refletância, transmitância e absorvância a vários comprimentos de onda do espectro. No caso da medição da refletância, a quantidade medida é denominada de fator de refletância, normalmente expressa como %R. O fator de refletância é a razão entre a refletância da amostra e a refletância do padrão branco (Randall, 1997).

A partir do valor de %R, é possível determinar o valor da força colorística, K/S. Na Equação 2 é possível observar a equação para a determinação do K/S.

$$K/S = \frac{(1 - R_{\text{mínimo}})^2}{2 \times R_{\text{mínimo}}}$$

Equação 2 – Equação para determinação do K/S.

Sendo que $R_{\text{mínimo}}$ representa o valor mais baixo obtido para R. Antes da determinação da equação é necessário converter %R para valores decimais.

1.5.4 Solidez da cor

A baixa solidez da cor é um dos principais motivos de queixas dos consumidores. A solidez da cor representa a resistência dos substratos têxteis à perda e mudança de cor. Existem vários tipos de testes de solidez de cor, tendo cada um uma norma ISO associada (CITEVE). Como exemplos de testes de solidez à lavagem temos:

- Solidez aos ácidos;
- Solidez as bases;
- Solidez à água;
- Solidez à fricção a seco e húmido;
- Solidez à gota de água;
- Solidez à lavagem;
- Solidez à limpeza a seco;
- Solidez à luz;
- Solidez ao suor.

Existem muitos mais testes que podem ser realizados de modo a garantir que o produto que chega ao consumidor não contém nenhum defeito e perigo associado, como perda de cor e libertação para a pele de substâncias perigosas.

1.6 Pré tratamentos para substratos têxteis não naturais

Um dos grandes problemas que surgiu quando se começou a produzir tecidos sintéticos foi a dificuldade de os tingir, pois este tipo de tecido possui baixa energia superficial, o que leva a que o tingimento seja um processo mais complicado pois as moléculas dos corantes não se fixam facilmente ao tecido (Shahidi, Wiener, & Ghoranneviss, 2013).

De maneira a facilitar o tingimento dos tecidos sintéticos são utilizadas várias técnicas que mudam as propriedades de superfície do tecido como exposição a plasma e químicos, entre outros. Estes métodos também podem ser utilizados em tecidos naturais para facilitar o tingimento, diminuindo assim a poluição causada por este processo.

1.6.1 Tratamento com plasma

O plasma é o quarto estado físico da matéria, um gás em que uma certa porção das partículas se encontra ionizada (Shahidi, Wiener, & Ghoranneviss, 2013). Existem basicamente dois tipos de plasma que podem ser produzidos em laboratório, o quente e o frio (Deshmukh & Bhat, 2011).

Para a aplicação em materiais têxteis é utilizado o plasma frio, pois os quentes chegam a temperaturas de 726°C, tornando-os impróprios para substratos têxteis.

O plasma pode ser produzido a partir da aplicação de campos elétricos de baixa frequência (50 KHz até 500 KHz), radiofrequência (13.56 MHz), por micro-ondas (915 MHz até 2450 MHz) (Deshmukh & Bhat, 2011), em reatores com atmosfera de composição controlada, cuja seleção condiciona a natureza das modificações químicas introduzidas nas superfícies tratadas.

O tratamento com plasma permite alterar a morfologia da superfície dos tecidos, podendo tornar o tecido hidrofóbico quando este é hidrofílico ou tornar o tecido hidrofílico quando este é hidrofóbico. Estas alterações só afetam a superfície do tecido, não afetando o interior deste.

Uma das grandes vantagens da utilização deste método é que ele é amigo do ambiente pois não produz resíduos e desperdícios (Deshmukh & Bhat, 2011).

1.6.2 Branqueamento

Os tecidos recém-produzidos nunca apresentam uma cor totalmente branca, mas sim amarelada e acastanhada.

Existem 3 tipos de branqueamento, o ótico, oxidativo e o redutivo. Normalmente o branqueamento oxidativo é utilizado em substratos têxteis naturais e o redutivo em fibras sintéticas (Choudhury, 2006) (Suess, 2010).

1.6.3 Caustificação

A caustificação consiste no tratamento dos tecidos com hidróxido de sódio, sendo a concentração deste composto inferior à usada na mercerização. Ao contrário da mercerização, na caustificação não é exercida tensão no têxtil.

1.6.4 Funcionalização com quitosano

O quitosano é um composto que é obtido a partir da desacetilação da quitina, componente importante da constituição de crustáceos e insetos (Kumar, 2000).

A estrutura química do quitosano é bastante semelhante à estrutura da celulose, sendo o monómero de glucose substituído pela glucosamina, estando os grupos amina parcialmente acetilados (Figura 15).

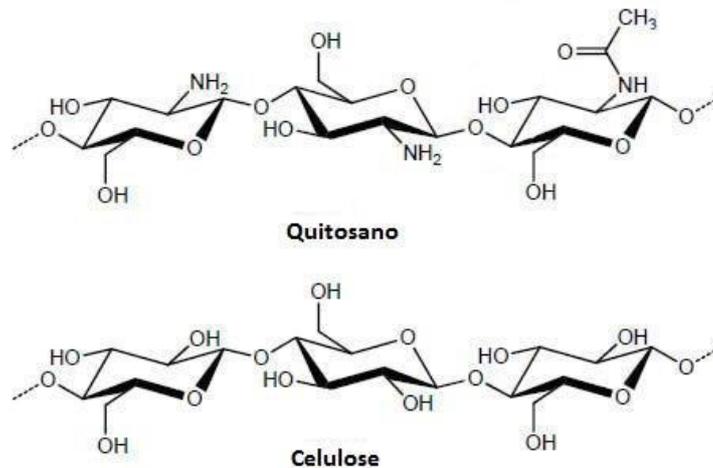


Figura 15 - Estrutura química do quitosano e da celulose. Adaptado de (Alvarenga, 2011).

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

1.6.5 Cationização

No ponto 1.3.1, referiu-se que no processo de tingimento com corantes reativos se adiciona sal ao banho de tingimento para diminuir o potencial de Donnan. De modo a diminuir a utilização do sal no processo de tingimento, é utilizado o pré-tratamento de cationização.

No processo de cationização, adiciona-se ao substrato têxtil um agente catiónico, como o indosol, de modo a criar zonas com carga catiónica no têxtil.

Com adição de cargas catiónicas, o corante vai-se ligar mais facilmente às fibras do têxtil (Shan, 2010).

1.6.6 Funcionalização dos substratos têxteis

Ao longo deste projeto foi necessária a funcionalização dos substratos têxteis, com quitosano e indosol, para isso recorreu-se à utilização de dois métodos: a foulardagem e o esgotamento.

1.6.6.1 Foulardagem

Este método é realizado no foulard, ilustrado na Figura 16, este equipamento possui 2 rolos de ferro cobertos por borracha. A partir da passagem dos substratos têxteis, previamente mergulhados na solução que se pretende impregnar, pelos 2 rolos do foulard é possível a impregnação da solução na superfície dos têxteis (Shan, 2010).



Figura 16- Equipamento Foulard. Reproduzido de (Shan, 2010).

1.6.6.2 Esgotamento

No método do esgotamento os substratos têxteis são colocados, juntamente com a solução que se pretende impregnar, num equipamento tipo MATHIS LaboMat BFA24 90503, durante um certo período de tempo. Como os substratos têxteis se encontram mergulhados na solução, é possível uma boa impregnação no interior dos têxteis.

2. CAPÍTULO 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Neste projeto foram utilizados diversos reagentes químicos, todos de grau analítico. Relativamente às enzimas, foram utilizadas no processo de coloração diversas lacases, de vários fornecedores.

2.1 Coloração de lyocell com diferentes lacases. Determinação da atividade enzimática das enzimas utilizadas

Para este estudo realizou-se o processo de tingimento e a determinação da atividade enzimática de 5 enzimas diferentes, enzima líquida, enzima sólida 1, enzima sólida 2, enzima sólida 3 e enzima sólida 4 ¹.

Não foi possível realizar o ensaio de coloração com a enzima sólida 4, só tendo sido realizada a determinação da sua atividade enzimática.

2.1.1 Processo de coloração com as várias enzimas

Neste ensaio o processo de tingimento foi realizado em recipientes de plástico mergulhados num banho termostaticado (Grant OLS 200) a 40°C e 210 rpm.

Para a realização deste procedimento recortaram-se 8 amostras de lyocell (4 amostras lyocell cru e 4 amostras lyocell meio branco) com 1g cada.

Os compostos utilizados para a preparação do banho de coloração encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5 - Volumes e concentrações dos compostos utilizados para a preparação do banho de coloração

Composto	Volume (mL)	Concentração (mM)
Ácido acético	5	100
Percursor 1	5	10
Mediador 1	1,250	250
Água destilada	10	-

¹ Os nomes das enzimas e de alguns compostos (percursor 1 e mediador 1) tiveram de ser codificados, pelo facto deste processo estar associado a uma empresa externa.

Depois de colocados, em cada recipiente de plástico, todos os compostos e os substratos têxteis, adicionou-se 10 μ L de enzima líquida e 0,01g de enzima sólida 1, 2 e 3, no respectivo recipiente.

No final do processo de coloração, as amostras foram lavadas com água corrente.

2.1.2 Determinação da atividade enzimática das várias enzimas

O método utilizado para a determinação da atividade enzimática das lacase foi o método da oxidação do ABTS.

Em primeiro realizou-se a preparação dos seguintes reagentes:

- Solução 0,5mM de ABTS em água destilada;
- Tampão acetato de sódio a pH=5 e 0,1M.

De modo a determinar a absorvância ao longo do tempo foi necessário recorrer ao equipamento UV/Vis (Perkin Elmer Lambda 35 UV/Vis Spectrometer) e o programa time-drive.

Em primeiro lugar foi necessário zerar o equipamento (a 420nm), para isso adicionou-se numa das cuvetes de quartzo 1mL de tampão acetato de sódio e 1mL de ABTS.

Em seguida na outra cuvette adicionou-se 1mL de enzima diluída em tampão acetato de sódio e 1mL de ABTS.

Por fim iniciou-se o programa, tendo-se determinado o aumento da absorvância a 420nm durante 2min.

Este procedimento foi realizado para a enzima líquida e enzima sólida 1, 2, 3 e 4.

2.2 Coloração de lyocell com enzima líquida

Numa primeira etapa realizou-se a preparação dos substratos, cortando-se as malhas escolhidas (100% lyocell cru e meio branco) até se obter 1,5 g de cada.

Os compostos utilizados para a preparação do banho de coloração encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6 – Volumes e concentrações dos compostos utilizados para a preparação do banho de coloração

Composto	Volume (mL)	Concentração (mM)
Ácido acético	7,5	100
Percursor 1	7,5	10
Mediador 1	1,875	250
Água destilada	15	-

Estes valores correspondem à quantidade de reagentes necessários para tingir 1,5g de substrato têxtil.

O procedimento de tingimento das malhas de 100% lyocell foi realizado no equipamento MATHIS (MATHIS LaboMat BFA24 90503) a 50°C durante 3h.

Em cada recipiente da MATHIS colocou-se a solução preparada anteriormente e o respetivo substrato têxtil. Por fim adicionou-se 15µL de enzima líquida em cada copo e iniciou-se o processo.

No final do processo de coloração, as amostras foram lavadas com água corrente.

2.3 Coloração de lyocell previamente sujeito a um tratamento com plasma químico de oxigénio

Antes da realização do tingimento as amostras têxteis de lyocell foram sujeitas a um tratamento com plasma químico de oxigénio. Para este pré-tratamento utilizou-se 3% de oxigénio (gás reativo) e 97% de árgon (gás de arraste).

Depois de realizado o pré-tratamento com plasma, as amostras foram tingidas segundo os procedimentos do ponto 2.2.

2.4 Coloração de lyocell previamente sujeito a um tratamento de caustificação com 60g/L de NaOH

Neste procedimento, antes da realização do processo de tingimento foi efetuado um pré-tratamento de caustificação na MATHIS.

Para a realização do processo de caustificação foi necessária a preparação de uma solução de 60g/L de NaOH.

Em seguida colocou-se em cada recipiente da MATHIS, 30mL de solução de hidróxido de sódio e o substrato têxtil (lyocell meio branco e lyocell cru em duplicado). Depois de colocados os recipientes na MATHIS, iniciou-se o programa a 80°C durante 25 min.

Depois de realizado o pré-tratamento passou-se metade das amostras por água corrente. A outra metade das amostras não se realizou a passagem por água.

Em seguida efetuou-se o tingimento das amostras como descrito no ponto 2.2.

2.5 Coloração de lyocell previamente sujeito a um tratamento de caustificação com 300g/L de NaOH

Antes da realização do processo de coloração, foi efetuado um pré-tratamento de caustificação no equipamento MATHIS. Para a realização do processo de caustificação foi necessária a preparação de uma solução de 300g/L de NaOH.

Depois de preparada a solução, adicionou-se em cada recipiente da MATHIS, 30mL de solução de hidróxido de sódio e o substrato têxtil (lyocell meio branco e lyocell cru). Depois de colocados os recipientes na MATHIS, iniciou-se o programa a 80°C durante 1h.

Depois de realizado o pré-tratamento, lavou-se todas as amostras com água corrente.

Em seguida realizou-se o tingimento das amostras como descrito no ponto 2.2, sendo que para este procedimento se alterou a temperatura de 50°C para 40°C.

2.6 Coloração de lyocell com auxílio do composto glutaraldeído

2.6.1 Tingimento em banho termostaticado, com adição de 1% e 2% de glutaraldeído depois de 1h do início do processo de coloração

Para a realização deste procedimento recortou-se 4 amostras de lyocell (2 de lyocell cru e 2 de lyocell meio branco), com 1g cada.

As quantidades de compostos necessários para a preparação do banho de coloração encontram-se na Tabela 5.

Depois de adicionadas as soluções em cada copo, e os substratos têxteis, adicionou-se 10µL de enzima líquida. Em seguida colocou-se os recipientes de plástico no banho termostaticado, a 40°C e 210rpm.

Ao final de 1h, retirou-se os recipientes de plástico do banho termostaticado e adicionou-se 1% e 2%, a cada conjunto de amostras, de uma solução a 50% glutaraldeído, correspondendo

a 18,9 μ L e 37,8 μ L. Depois de adicionado o glutaraldeído colocaram-se novamente os recipientes no banho termostatizado, onde permaneceram por mais 2 horas.

No final lavaram-se as amostras com água corrente.

2.6.2 Tingimento na MATHIS, com adição de 1% e 2% de glutaraldeído no início do processo de coloração

Neste ensaio foram realizados os mesmos procedimentos do ponto 2.6.1, exceto que neste ensaio o tingimento foi realizado na MATHIS e o glutaraldeído foi adicionado no início do procedimento.

2.6.3 Tingimento em banho termostatizado, com e sem adição de 1% glutaraldeído.

Glutaraldeído adicionado no início do procedimento e 1h após o início do processo de tingimento

Neste ensaio foram realizados os mesmos procedimentos descritos no ponto 2.6.1, exceto que em vez de se testar o tingimento das amostras com 2% de glutaraldeído, foi testado o comportamento do processo sem a adição do glutaraldeído no banho termostatizado.

Para além de se testar o efeito da adição do glutaraldeído 1h após o início do processo, também se testou a influência da adição de glutaraldeído no início do tingimento.

2.7 Coloração de lyocell previamente funcionalizado com 1% de quitosano.

Ensaio com enzima líquida

Este procedimento foi realizado em duas amostras de 1g cada de lyocell cru, sendo que umas destas amostras foi funcionalizada por foulardagem com 1% de quitosano enquanto a outra não sofreu qualquer pré-tratamento.

Para a preparação da solução de 1% de quitosano, inicialmente procedeu-se à preparação de uma solução de 50mL de 1% de ácido acético. Em seguida colocou-se a solução de 1% de ácido acético numa placa de agitação magnética a 40°C, tendo-se adicionado aos poucos 1% de quitosano (0,5g) até a total dissolução do quitosano na solução.

Depois mergulhou-se o lyocell na solução de 1% de quitosano e imediatamente colocou-se a amostra no Foulard (MATHIS HVF 2729), para facilitar a introdução do quitosano no interior do substrato têxtil.

Depois da foudardagem a amostra foi submetida à secagem durante 3 min a 100°C e termofixação durante 4 min a 140°C no equipamento de secagem Werner MATHIS A6 DHE 51991.

Em seguida procedeu-se ao tingimento no banho termostaticado a 40°C durante 3h. Os compostos utilizados na preparação do banho de coloração, encontram-se na Tabela 5.

Depois de adicionadas as soluções em cada copo, e os substratos têxteis, adicionou-se 10µL de enzima líquida.

No final do processo de tingimento, as amostras foram lavadas com água corrente.

2.8 Coloração de lyocell previamente funcionalizado com 1% de quitosano.

Ensaio com enzima sólida 1

Este procedimento foi realizado de acordo com o descrito no ponto 2.7, exceto que a enzima utilizada foi a enzima sólida 1.

2.9 Coloração de lyocell previamente sujeito a diferentes tratamentos com plasma químico de azoto. Utilização de maior potência e maior tempo de exposição

Para a realização deste ensaio foram necessárias 8 amostras de substratos têxteis (4 amostras de lyocell cru e 4 amostras de lyocell meio branco) com 1g cada.

Neste procedimento, 6 das amostras de lyocell foram sujeitas a um pré-tratamento com plasma químico de azoto a 3%.

Na Tabela 7 é possível observar os diferentes tipos de tratamentos com plasma de azoto que foram empregues nas amostras de lyocell.

Tabela 7 - Tabela com os valores de potência e velocidade utilizados em cada ensaio realizado no plasma químico de azoto

	Potência (W)	Velocidade (Hz)
Padrão	6668	3,7
Maior potência	8694	3,7
Maior tempo de exposição	6658	2,5

Em seguida procedeu-se ao tingimento no banho termostaticado a 40°C durante 3h. Os compostos utilizados na preparação do banho de coloração, encontram-se na Tabela 5.

Depois de adicionadas as soluções em cada copo, e os substratos têxteis, adicionou-se 10µL de enzima líquida.

No final do processo de tingimento, as amostras foram lavadas com água corrente.

2.10 Coloração de lyocell previamente cationizado por foulardagem e esgotamento. Ensaio com enzima líquida

Este procedimento foi executado em 4 amostras de lyocell (2 amostras de lyocell cru e 2 amostras de lyocell meio branco) com 1g cada, sendo que metade das amostras foram cationizadas por foulardagem e a outra metade por esgotamento na MATHIS.

A cationização por foulardagem foi realizada no equipamento foulard com a adição de 40g/L de Indosol E-50 líquido, e com uma taxa de expressão de 80%. Depois de realizado o processo de foulardagem, as amostras foram submetidas à secagem durante 5 min a 100°C.

O processo de cationização por esgotamento foi realizado no equipamento MATHIS durante 20min a 40°C, com a adição de 4% de Indosol E-50 líquido. Depois de realizado o processo de esgotamento, as amostras foram submetidas à secagem durante 5min a 100°C.

Em seguida procedeu-se ao tingimento no banho termostaticado a 40°C durante 3h. Os compostos utilizados na preparação do banho de coloração, encontram-se na Tabela 5.

Depois de adicionadas as soluções em cada copo, e os substratos têxteis, adicionou-se 10µL de enzima líquida.

No final do processo de tingimento, as amostras foram lavadas com água corrente.

2.11 Coloração de lyocell previamente cationizado por foulardagem e esgotamento. Ensaio com enzima sólida 1

Este procedimento realizou-se segundo o descrito no ponto 2.10, exceto que se utilizou a enzima sólida 1 em vez da enzima líquida no processo de coloração.

2.12 Coloração de lyocell com diferentes condições de processo. Alteração do pH e temperatura

Este procedimento foi realizado em 6 amostras de lyocell (3 amostras de lyocell cru e 3 amostras de lyocell meio branco) de 1g cada.

As amostras não foram sujeitas a nenhum processo de pré-tratamento.

Os compostos utilizados na preparação do banho de coloração, encontram-se na Tabela 5.

Neste ensaio foram utilizadas diferentes temperaturas de processo e diferentes valores de pH do banho de coloração, tendo-se testado as seguintes combinações de condições de processo:

- Temperatura de 40°C e pH=5;
- Temperatura de 60°C e pH=4;
- Temperatura de 60°C e pH=5.

Em cada recipiente de plástico adicionou-se 0,01g de enzima sólida 1. No final do processo de coloração, as amostras foram lavadas com água corrente.

2.13 Coloração de lyocell na MATHIS, com diferentes concentrações de indosol, quitosano e enzima

Neste ensaio realizou-se na MATHIS o processo de coloração de lyocell com diferentes concentrações de quitosano, indosol e enzima.

Depois de realizado o processo de coloração, foi efetuado um estudo da solidez à lavagem das amostras que obtiveram a cor mais intensa (3% indosol e 1% quitosano).

2.13.1 Processo de coloração

Antes da realização do processo de coloração, foi necessária a funcionalização de 6 amostras de lyocell meio branco, com 15g cada. Os diferentes tipos de pré-tratamentos utilizados, e a concentração de enzima empregue no processo de tingimento, podem ser consultados na Tabela 8.

Tabela 8 - Tipos de pré-tratamento empregues e respetiva concentração de enzima utilizada

Amostra	Pré-tratamento	Concentração de enzima (g/L)
1	Foulardagem com 0,5% Quitosano	0,5
2	Foulardagem com 1% Quitosano	0,5
3	Cationização por esgotamento com 1% Indosol	0,5
4	Cationização por esgotamento com 2% Indosol	0,5
5	Cationização por esgotamento com 3% Indosol	0,5
6	Foulardagem com 1% Quitosano	0,25

Os compostos utilizados na preparação do banho de coloração, para cada amostra, encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9 - Volumes e concentrações dos compostos utilizados para a preparação do banho de coloração

Composto	Volume (mL)	Concentração (mM)
Ácido acético	75	100
Percursor 1	75	10
Mediador 1	18,75	250
Água destilada	150	-

As quantidades utilizadas de enzima sólida 1 foram 0,15g e 0,075g, para 0,5g/L e 0,25g/L, respetivamente.

Por fim programou-se o equipamento MATHIS para funcionar a 60°C durante 1,5h e iniciou-se o programa.

No final do processo de coloração, lavaram-se as amostras com água corrente.

2.13.2 Solidez à lavagem

Para o estudo da solidez à lavagem, foram escolhidas as amostras tingidas de lyocell meio branco funcionalizado com 1% de quitosano e de lyocell meio branco cationizado com 3% Indosol.

Para a realização deste ensaio inicialmente recortou-se de cada amostra de lyocell, 4 tiras de malha, de modo a se poder observar o efeito de 1, 5, 10 e 20 ciclos de lavagem na permanência da cor no substrato têxtil.

Depois de preparadas as amostras, estas foram colocadas no equipamento MATHIS, juntamente com 4g/L de detergente padrão ECE e cerca de 6 esferas de aço inoxidável, a 60°C durante 30 min a 20rpm, com um gradiente de 2,5°C/min. Este procedimento na MATHIS, corresponde a 1 ciclo de lavagem, sendo que para este ensaio foi necessário repetir este procedimento mais 19 vezes. No final da 1ª, 5ª, 10ª e 20ª lavagem retirou-se 1 amostra de lyocell meio branco funcionalizado com 1% quitosano e 1 amostra de lyocell meio branco cationizado com 3% Indosol.

No final as amostra foram secas no equipamento de secagem a 100°C durante 5min.

2.14 Coloração de algodão meio branco no JET

2.14.1 Temperatura de 60°C e 180min de processo de tingimento

Para a realização deste ensaio recortou-se uma amostra de algodão meio branco com cerca de 200x50cm e procedeu-se à lavagem desta a 70°C durante 10min com 0,5g/L de Diadavin UN. Em seguida esta amostra foi sujeita a um tratamento de cationização por esgotamento a 40°C durante 30min com 3% de Indosol E-50 no equipamento Jet (MATHIS Labor Jumbo Jet JFO 13593) com um gradiente de 1°C/min.

Depois de realizada a cationização da malha procedeu-se ao tingimento desta no equipamento Jet. Os compostos utilizados para a preparação do banho de coloração encontram-se na Tabela 10.

Tabela 10 - Volumes e concentrações dos compostos utilizados para a preparação do banho de coloração

Composto	Volume (mL)	Concentração (mM)
Ácido acético	1500	100
Percursor 1	1500	10
Mediador 1	375	250
Água destilada	3000	-

Juntamente com o banho de tingimento, também se adicionou 1,5g de enzima sólida 1, 1,5g/L de igualizador Avolan IW E 0,5g/L de anti-vinco Persoftal L.

Em seguida programou-se o equipamento para funcionar a 60°C durante 180min, com um gradiente de 1°C/min. De 10 em 10 min retirou-se uma amostra do banho e mediu-se a

absorvância máxima, de modo a ser possível construir uma curva da cor do banho ao longo do tempo.

No final do processo de tingimento, a malha tingida foi sujeita a uma lavagem a frio (temperatura ambiente) durante 10min. No final desta lavagem recortou-se um bocado de amostra.

Em seguida dividiu-se a malha ao meio, sendo que metade dessa malha foi sujeita ao processo de alcalinização com 3g/L de carbonato de sódio a 60°C durante 20min com gradiente de 2,5°C/min. Posteriormente as duas metades foram sujeitas a ensaboamento com 0,5g/L de anti-vinco Persoftal L e 0,5 g/L de Tanaterge 42062 durante 20min a 90°C com gradiente de 3,5°C/min.

No final deste procedimento obtiveram-se as seguintes amostras: amostra tingida, amostra tingida e ensaboada e amostra tingida, ensaboada e alcalinizada.

2.14.2 Temperatura de 60°C e 140min de processo de tingimento

Neste ensaio foi executado o procedimento do ponto 2.14.1, com exceção de que o tempo do processo de tingimento foi de 140min em vez de 180 min. A enzima utilizada neste ensaio foi alterada, tendo sido utilizada a enzima sólida 4 em substituição da enzima sólida 1. No final da lavagem a frio realizou-se uma lavagem a quente a 70°C.

2.14.3 Temperatura de 40°C e 140min de processo de tingimento

Neste ensaio foi executado o procedimento do ponto 2.14.1, com exceção do tempo de processo de tingimento foi de 140 min em vez de 180 min, e a temperatura em que foi realizado o tingimento, que passou a ser 40°C em vez de 60°C. A enzima utilizada neste ensaio foi alterada, tendo sido utilizada a enzima sólida 4 em substituição da enzima sólida 1. No final da lavagem a frio realizou-se uma lavagem a quente a 70°C.

2.14.4 Solidez à lavagem

Às amostras obtidas no final dos pontos 2.14.1, 2.14.2 e 2.14.3 realizou-se testes de solidez à lavagem.

2.14.4.1 Solidez à lavagem ensaios no Jet a 60°C durante 180min

Para os ensaios de solidez à lavagem realizados no ponto 2.14.1 recortaram-se 2 tiras de malha de cada uma das amostras obtidas (amostra tingida, amostra tingida e ensaboada e amostra tingida, ensaboada e alcalinizada). Em seguida estas foram colocadas no equipamento MATHIS, juntamente com 4g/L de detergente padrão ECE e cerca de 6 esferas de aço inoxidável, a 40°C e 60°C durante 30min a 20rpm, com um gradiente de 2,5°C/min. Este procedimento na MATHIS corresponde a 1 ciclo de lavagem, sendo que para este ensaio foi necessário repetir este procedimento mais 10 vezes, para cada temperatura.

No final as amostra foram secas no equipamento de secagem a 100°C durante 5min.

2.14.4.2 Solidez à lavagem ensaios no Jet a 60°C durante 140min

Para os ensaios de solidez à lavagem realizados no ponto 2.14.2 recortaram-se 4 tiras de malha de cada uma das amostras obtidas (amostra tingida, amostra tingida e ensaboada e amostra tingida, ensaboada e alcalinizada). Em seguida estas foram colocadas no equipamento MATHIS, juntamente com 4g/L de detergente padrão ECE e cerca de 6 esferas de aço inoxidável, a 40°C durante 30min a 20rpm, com um gradiente de 2,5°C/min. Este procedimento na MATHIS corresponde a 1 ciclo de lavagem, sendo que para este ensaio foi necessário repetir este procedimento mais 19 vezes. No final da 1ª, 5ª, 10ª e 20ª lavagem retirou-se 1 amostra de algodão meio branco tingido, 1 amostra de algodão meio branco tingido e ensaboado e 1 amostra de algodão meio branco tingido, ensaboado e alcalinizado.

No final as amostras foram secas no equipamento de secagem a 100°C durante 5min.

2.14.4.3 Solidez à lavagem ensaios no Jet a 40°C durante 140min

O procedimento usado para a realização deste ensaio foi o descrito no ponto 2.14.4.2.

2.15 Coloração de algodão meio branco na MATHIS

2.15.1 Cationização

Para a realização deste ensaio recortou-se uma amostra de algodão meio branco e procedeu-se à lavagem desta a 70°C durante 10min com 0,5g/L de Diadavin UN. Em seguida esta amostra foi sujeita a um tratamento de cationização por esgotamento a 40°C durante 30min com 3% de Indosol E-50 no equipamento Jet (MATHIS Labor Jumbo Jet JFO 13593) com um gradiente de 1°C/min.

No final do processo de cationização recortaram-se 12 amostras com cerca de 10g cada. Em seguida colocou-se cada uma das amostras no copo da MATHIS, sendo que em cada um destes copos foi colocado os compostos presentes na Tabela 11.

Tabela 11 - Volumes e concentrações dos compostos utilizados para a preparação do banho de coloração

Composto	Volume (mL)	Concentração (mM)
Ácido acético	50	100
Percursor 1	50	10
Mediador 1	12,5	250
Água destilada	100	-

Adicionou-se em cada copo, 0,05g de enzima sólida 4. Em seguida programou-se o equipamento para funcionar a 40°C durante 140min, com um gradiente de 1°C/min. A partir dos 30min de processo de coloração retirou-se de 10 em 10 min um copo da MATHIS. De cada copo retirou-se uma amostra do banho de coloração e o substrato têxtil. O substrato têxtil retirado foi lavado com água corrente e a amostra de banho de coloração foi analisada no UV-vis, de modo a se obter a absorvância máxima ao longo do tempo de processo.

2.15.2 Quitosano

Para a realização deste ensaio recortou-se uma amostra de algodão meio branco e procedeu-se à lavagem desta a 70°C durante 10min com 0,5g/L de Diadavin UN. Em seguida esta amostra foi funcionalizada com 1% quitosano por fouldardagem.

No final do processo de funcionalização com quitosano recortaram-se 12 amostras com cerca de 1g cada.

Em seguida colocou-se cada uma das amostras no copo da MATHIS, sendo que em cada um destes copos foi colocado posteriormente as quantidades de compostos listados na Tabela 5.

Em cada copo, adicionou-se 0,005g de enzima sólida 4.

Em seguida programou-se o equipamento para funcionar a 40°C durante 140min, com um gradiente de 1°C/min. A partir dos 30min de processo de coloração retirou-se de 10 em 10 min um copo da MATHIS. De cada copo retirou-se uma amostra do banho de coloração e o substrato têxtil. O substrato têxtil retirado foi lavado com água corrente e a amostra de banho

de coloração foi analisada no UV-vis, de modo a se obter a absorvância máxima ao longo do tempo de processo.

2.16 Testes de solidez à lavagem do quitosano com o método do Acid Orange

Para a realização deste ensaio, primeiramente procedeu-se à lavagem de uma amostra de algodão meio branco. Depois recortaram-se dessa amostra, 7 pedaços com dimensões de uma folha A3. Destas 7 amostras de algodão meio branco, 6 foram sujeitas aos seguintes tratamentos:

- Pré-tratamento com plasma químico de azoto;
- Pré-tratamento com plasma químico de azoto e funcionalização com 1% de quitosano;
- Funcionalização com 1% quitosano;
- Funcionalização com 3% quitosano;
- Funcionalização com 1% quitosano e 0,1% glioxal;
- Funcionalização com 3% quitosano e 0,3% glioxal.

A amostra que não esteve sujeita a nenhum tratamento é a amostra controlo.

2.16.1 Preparação das amostras

A preparação das 6 amostras enumeradas no ponto 2.16 está descrita nos pontos 2.16.1.1 até 2.16.1.6.

2.16.1.1 Pré-tratamento com plasma químico de azoto

A amostra de algodão meio branco foi colocada no plasma e foi sujeita a um tratamento com 3% de plasma químico de azoto.

2.16.1.2 Pré-tratamento com plasma químico de azoto e funcionalização com 1% de quitosano

Para a preparação da solução de 1% de quitosano, inicialmente procedeu-se à preparação de uma solução de 150mL de 1% de ácido acético. Em seguida colocou-se a solução de 1% de ácido acético numa placa de agitação magnética a 40°C, tendo-se adicionado aos poucos 1% de quitosano (1,5g) até a total dissolução do quitosano na solução.

Em seguida a amostra de algodão meio branco foi colocada no plasma e foi sujeita a um tratamento com 3% de plasma químico de azoto.

Depois mergulhou-se o substrato têxtil na solução de 1% de quitosano e imediatamente colocou-se a amostra no Foulard para facilitar a introdução do quitosano no interior do substrato têxtil.

Depois da foulardagem a amostra foi submetida à secagem durante 3 min a 100°C e termofixação durante 4 min a 140°C no equipamento de secagem.

2.16.1.3 Funcionalização com 1% quitosano

Para a preparação da solução de 1% de quitosano, inicialmente procedeu-se à preparação de uma solução de 150mL de 1% de ácido acético. Em seguida colocou-se a solução de 1% de ácido acético numa placa de agitação magnética a 40°C, tendo-se adicionado aos poucos 1% de quitosano (1,5g) até a total dissolução do quitosano na solução.

Depois mergulhou-se o substrato têxtil na solução de 1% de quitosano e imediatamente colocou-se a amostra no Foulard para facilitar a introdução do quitosano no interior do substrato têxtil.

Depois da foulardagem a amostra foi submetida à secagem durante 3 min a 100°C e termofixação durante 4 min a 140°C no equipamento de secagem.

2.16.1.4 Funcionalização com 3% quitosano

Para a preparação da solução de 3% de quitosano, inicialmente procedeu-se à preparação de uma solução de 150mL de 3% de ácido acético. Em seguida colocou-se a solução de 3% de ácido acético numa placa de agitação magnética a 40°C, tendo-se adicionado aos poucos 3% de quitosano (4,5g) até a total dissolução do quitosano na solução.

Depois mergulhou-se o substrato têxtil na solução de 3% de quitosano e imediatamente colocou-se a amostra no Foulard para facilitar a introdução do quitosano no interior do substrato têxtil.

Depois da foulardagem a amostra foi submetida à secagem durante 3 min a 100°C e termofixação durante 4 min a 140°C no equipamento de secagem.

2.16.1.5 Funcionalização com 1% quitosano e 0,1% glioxal

Para a preparação da solução de 1% de quitosano, inicialmente procedeu-se à preparação de uma solução de 150mL de 1% de ácido acético. Em seguida colocou-se a solução de 1% de

ácido acético numa placa de agitação magnética a 40°C, tendo-se adicionado aos poucos 1% de quitosano (1,5g) até a total dissolução do quitosano na solução.

Ao fim da dissolução do quitosano, adicionou-se à solução 0,1% de glioxal (150µL).

Depois mergulhou-se o substrato têxtil na solução de 1% de quitosano e imediatamente colocou-se a amostra no Foulard para facilitar a introdução do quitosano no interior do substrato têxtil.

Depois da foulardagem a amostra foi submetida à secagem durante 3 min a 100°C e termofixação durante 4 min a 140°C no equipamento de secagem.

2.16.1.6 Funcionalização com 3% quitosano e 0,3% glioxal

Para a preparação da solução de 3% de quitosano, inicialmente procedeu-se à preparação de uma solução de 150mL de 3% de ácido acético. Em seguida colocou-se a solução de 3% de ácido acético numa placa de agitação magnética a 40°C, tendo-se adicionado aos poucos 3% de quitosano (4,5g) até a total dissolução do quitosano na solução.

Ao fim da dissolução do quitosano, adicionou-se à solução 0,3% de glioxal (450µL).

Depois mergulhou-se o substrato têxtil na solução de 1% de quitosano e imediatamente colocou-se a amostra no Foulard para facilitar a introdução do quitosano no interior do substrato têxtil.

Depois da foulardagem a amostra foi submetida à secagem durante 3 min a 100°C e termofixação durante 4 min a 140°C no equipamento de secagem.

2.16.2 Taxa de expressão

Posteriormente à funcionalização das amostras com quitosano pesou-se cada uma das amostras. Antes da realização da secagem e da termofixação realizou-se novamente a pesagem das amostras.

2.16.3 Processo de lavagem das amostras

Das 7 amostras referidas no ponto 2.16 recortou-se de cada uma 20 pedaços com cerca de 0,25g cada. De cada uma das 7 amostras, reservou-se à parte 2 pedaços de 0,25g, pois estes não serão expostos a qualquer tipo de lavagem.

Em seguida colocaram-se todos os pedaços de amostra na máquina de lavar (Indesit IWD C6105) a 40°C, durante 1,5h no programa de lavagem 5 e adicionou-se 20g de detergente padrão ECE; este procedimento é nomeado de lavagem de processo. No fim da lavagem de

processo, retiraram-se 14 amostras de 0,25g (2 pedaços de 0,25g de cada uma das 7 amostras analisadas).

Em seguida colocaram-se os restantes pedaços de 0,25g na MATHIS a 40°C durante 30min a 20rpm. As quantidades de volume de banho, detergente ECE e carbonato de cálcio empregues em cada ciclo de lavagem podem ser consultadas na seguinte Tabela 12.

Tabela 12 - Quantidades empregues de volume de banho, detergente ECE e carbonato de cálcio em cada ciclo de lavagem.

	Volume do banho (mL)	Detergente ECE (g)	Carbonato de sódio (g)
1ª Lavagem	280	1,12	0,28
2ª Lavagem	245	0,98	0,245
3ª Lavagem	210	0,84	0,21
4ª Lavagem	175	0,7	0,175
5ª Lavagem	140	0,56	0,140
6ª-10ª Lavagem	105	0,42	0,105
11ª-15ª Lavagem	70	0,28	0,07
16ª-20ª Lavagem	35	0,14	0,035

No final da 1ª,2ª,3ª,4ª,5ª,10ª,15ª e 20ª lavagem retiraram-se 14 pedaços de 0,25g (2 pedaços de 0,25g de cada uma das 7 amostras analisadas).

2.16.4 Curva de Calibração

Para a construção da curva de calibração prepararam-se várias soluções de acid orange com as concentrações de 0,0070g/L, 0,0140g/L, 0,0280g/L, 0,07g/L e 0,14g/L.

Em seguida para a determinação da absorvância de cada uma das soluções de acid orange recorreu-se à utilização do equipamento UV/Vis e o programa wavelength.

Primeiramente foi necessários zerar o equipamento (a 484nm), para isso adicionou-se numa das cuvets de quartzo 2mL de água destilada. Em seguida na outra cuvete adicionou-se 2mL da solução de acid orange.

Por fim iniciou-se o programa, tendo-se determinado a absorvância a 484nm.

2.16.5 Doseamento do quitosano

Colocou-se em cada 10mL de solução de acid orange a 0,14g/L em tubos de centrifuga. Em seguida colocou-se nos tubos de centrífuga todos os pedaços de 0,25g que foram preparados ao longo do ponto 2.16.3. O tubos de centrífuga foram colocados no banho termostatizado a 25°C e 100rpm durante 1,5h.

No final do tempo estipulado retirou-se os tubos do banho termostatizado e extraiu-se os pedaços de 0,25g do interior destes. Para o doseamento do quitosano mediu-se a absorvância da solução presente nos tubos de centrífuga.

Para a determinação da absorvância de cada uma das soluções recorreu-se ao equipamento UV/Vis e ao programa wavelenght.

Primeiro foi necessário zerar o equipamento (a 484nm), para isso adicionou-se numa das cuvetes de quartzo 2mL de água destilada. Em seguida na outra cuvette adicionou-se 2mL de solução.

Por fim iniciou-se o programa, tendo-se determinado a absorvância a 484nm.

2.17 Tingimento de lyocell meio branco com corante reativo

Este ensaio realizou-se em lyocell meio branco funcionalizado com 0,5% de quitosano, em lyocell meio branco cationizado por esgotamento com 3% Indosol e em lyocell meio branco sem qualquer tipo de pré-tratamento.

Colocou-se cada amostra de lyocell meio branco num copo da MATHIS, tendo-se colocado previamente nestes copos 3% de corante Remazol azul brilhante BB, 60g/L de sal refinado seco, 1g/L de igualizador Levegal RL e 1g/L de anti-vinco Persoftal L. Em seguida programou-se o equipamento para funcionar a 60°C, durante 10min com um gradiente de 1,5°C/min.

Em seguida retirou-se o copo da MATHIS e adicionou-se 15g/L de carbonato de sódio e programou-se o equipamento para funcionar nas condições anteriores durante mais 60min.

No final dos 60min, retirou-se o copo da MATHIS e descartou-se o banho do seu interior. Em seguida adicionou-se 0,5mL de ácido acético e colocou-se o copo novamente na MATHIS. Programou-se o equipamento para funcionar a 50°C durante 10min.

Ao fim dos 10min, retirou-se o copo da MATHIS e descartou-se o banho do seu interior. Em seguida realizou-se o ensaboamento, tendo-se adicionado 0,5mL/L de Tanaterge 42062. Colocou-se o copo novamente na MATHIS, e programou-se esta para funcionar a 90°C durante 20min.

Depois de acabado o processo de ensaboamento, retirou-se o copo da MATHIS e descartou-se o banho do seu interior. Em seguida realizou-se uma lavagem a frio a 70°C durante 10min.

2.18 Ensaios de tingimento de lã branqueada com extratos naturais

2.18.1 Branqueamento da lã

Para a realização deste procedimento recortou-se uma amostra de lã com cerca de 370g. Em seguida num copo de 5L do equipamento MATHIS colocaram-se os seguintes compostos:

- 37mL de peróxido de hidrogénio a 50%;
- 7,4mL de Diadavin;
- 3655,6mL de água destilada.

Em seguida adicionou-se carbonato de sódio de modo a ajustar o pH para 8. No fim colocou-se a amostra de lã no copo de 5L, e inseriu-se este na MATHIS. Programou-se o equipamento para funcionar a 40°C durante 30min.

2.18.2 Coloração de lã branqueada com extratos naturais

Neste ensaio realizou-se a coloração de lã branqueada com folhas de chá verde, vinho tinto, vinho verde tinto e açafraão.

Inicialmente recortaram-se 8 amostras, com cerca de 10g cada, de lã branqueada.

Para a realização do ensaio preparou-se as seguintes soluções:

- Solução de 5g/L de enzima sólida 4;
- Tampão acetato de sódio a pH 4,5

2.18.2.1 Ensaio de coloração de lã branqueada com chá verde

Para a realização deste ensaio, primeiro procedeu-se à preparação da infusão de chá verde. Em seguida colocou-se num frasco de 200mL, 100mL de infusão de chá verde, 90mL de tampão acetato de sódio e 10mL de solução de enzima.

Em paralelo realizou-se um ensaio controlo em que se adicionou 100mL de infusão de chá verde e 100mL de tampão acetato de sódio num frasco de 200mL.

Em seguida adicionou-se a cada frasco uma amostra de 10g de lã branqueada. Por fim colocou-se os frascos no banho termostatizado a 40°C durante 2h.

2.18.2.2 Ensaio de coloração de lã branqueada com vinho tinto

Num frasco de 200mL, adicionou-se 100mL de vinho tinto de origem caseira, 90mL de tampão acetato de sódio e 10mL de solução de enzima.

Em paralelo realizou-se um ensaio controlo, em que se adicionou 100mL de vinho tinto de origem caseira e 100mL de tampão acetato de sódio, num frasco de 200mL.

Em seguida adicionou-se a cada frasco uma amostra de 10g de lã branqueada. Por fim colocou-se os frascos no banho termostatizado a 40°C durante 2h.

2.18.2.3 Ensaio de coloração de lã branqueada com vinho verde tinto

Num frasco de 200mL, adicionou-se 100mL de vinho verde tinto da adega de ponte da barca, 90mL de tampão acetato de sódio e 10mL de solução de enzima.

Em paralelo realizou-se um ensaio controlo, em que se adicionou 100mL de vinho verde tinto da adega de ponte da barca e 100mL de tampão acetato de sódio, num frasco de 200mL.

Em seguida adicionou-se a cada frasco uma amostra de 10g de lã branqueada. Por fim colocou-se os frascos no banho termostatizado a 40°C durante 2h.

2.18.2.4 Ensaio de coloração de lã branqueada com açafão

Para a realização deste ensaio, adicionou-se num recipiente, 15g de açafão e 300mL de tampão acetato de sódio. Em seguida colocou-se o recipiente com a solução, no vortex durante alguns segundos. Por fim transferiu-se 190mL de solução para um frasco de 200mL e adicionou-se 10mL de solução de enzima.

Em paralelo realizou-se um ensaio controlo, em que se adicionou a um recipiente, 15g de açafão e 300mL de tampão acetato de sódio. Em seguida colocou-se o recipiente com a solução no vortex, durante alguns segundos. Por fim transferiu-se 200mL de solução para um frasco de 200mL.

Em seguida adicionou-se a cada frasco uma amostra de 10g de lã branqueada. Por fim colocou-se os frascos no banho termostatizado a 40°C durante 2h.

2.18.3 Solidez à lavagem

Depois de terminado o processo de coloração das amostras de lã branqueada, recortou-se um pedaço de cada amostra e procedeu-se à lavagem desta, para a realização do estudo da solidez à lavagem. Para isso colocou-se as amostras na máquina de lavar a 40°C, durante 1,5h no programa de lavagem 5 e adicionou-se 20g de detergente padrão ECE.

2.19 Medição da força colorística

Em certas amostras foi necessária a medição da força colorística, para possibilitar uma melhor comparação entre estas.

Primeiramente calibrou-se o espectrofotómetro com o padrão negro e o padrão branco. Em seguida colocou-se a amostra que se pretende medir no local de medição. Realizou-se a medição 3 vezes para a mesma amostra, em locais distintos desta.

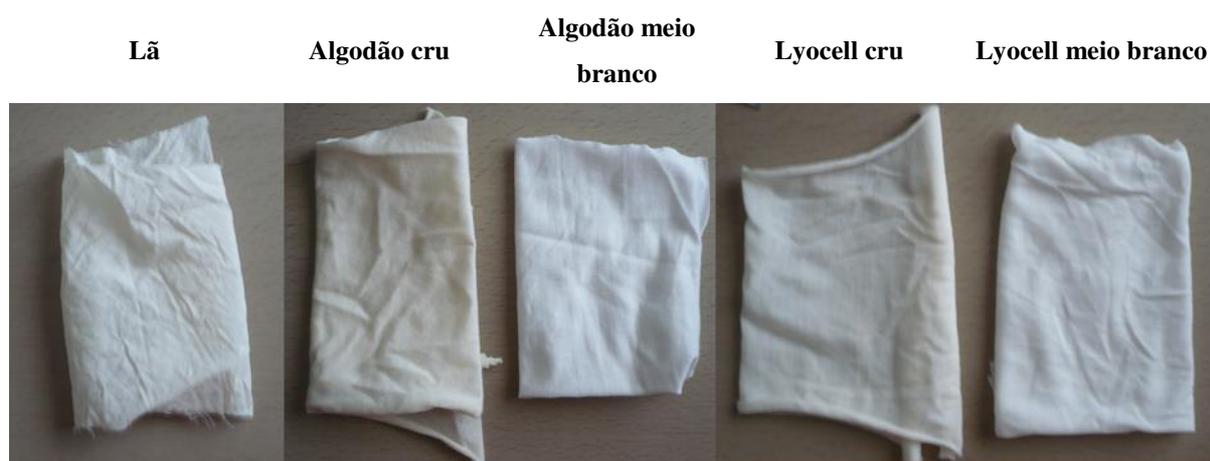
Por fim imprimiu-se a folha com os resultados, em que consta o valor de %R. A partir do valor de %R calculou-se a força colorística.

3. CAPÍTULO 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste estudo foi essencialmente usado o lyocell, tendo adicionalmente sido realizados alguns estudos com o algodão e lã.

Os substratos têxteis utilizados ao longo deste projeto podem ser observados na Tabela 13.

Tabela 13 – Substratos têxteis não tingidos



3.1 Estudo da atividade enzimática e comportamento no processo de coloração de diferentes enzimas

3.1.1 Atividade enzimática

A atividade enzimática das enzimas em estudo foi determinada a partir do método da oxidação do ABTS. O procedimento utilizado na realização deste ensaio encontra-se descrito no ponto 2.1.2.

Os resultados obtidos e algumas informações adicionais encontram-se na Tabela 14.

Tabela 14 – Atividade enzimática, estado, aplicação e fator de diluição para cada uma das enzimas em estudo

Enzima	Aplicação	Fator de diluição	Atividade enzimática (U/mL)
Líquida	Laboratorial	10000	33
Sólida 1	Industrial	10000	87
Sólida 2	Industrial	10000	53
Sólida 3	Laboratorial	100000	450
Sólida 4	Industrial	10000	117

De todas as enzimas analisadas, a enzima sólida 3 foi a que demonstrou melhores resultados. Ao longo deste projeto as enzimas mais utilizadas foram sólida 1 e a sólida 4 por possuírem uma atividade enzimática relativamente alta e por se encontrarem disponíveis no laboratório em grandes quantidades.

3.1.2 Ensaios de coloração de lyocell

Para além da determinação da atividade enzimática, também se testou a eficácia das enzimas no processo de coloração. Este ensaio não foi realizado para a enzima sólida 4. O procedimento utilizado na realização deste ensaio encontra-se descrito no ponto 2.1.1.

Os resultados podem ser observados na Tabela 15.

Tabela 15 - Resultados do ensaio de coloração de lyocell cru e meio branco com diferentes enzimas



Entre os resultados obtidos para a enzima líquida, enzima sólida 1 e enzima sólida 2 não se encontram diferenças assinaláveis. Já com a enzima sólida 3, foi possível obter alguma coloração dos substratos têxteis.

Devido ao facto da avaliação visual ser subjetiva, também se realizou a determinação da força colorística das amostras coloradas. Os resultados encontram-se na seguinte Figura 17.

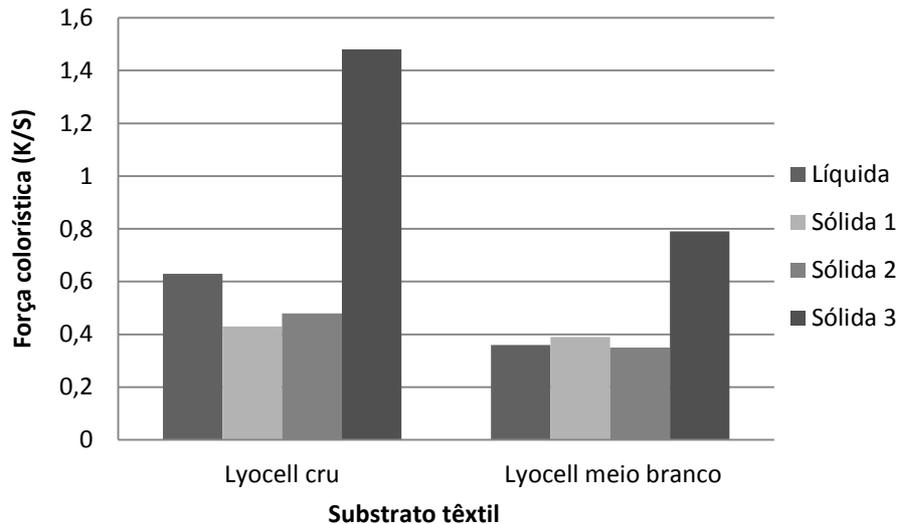


Figura 17 - Força colorística dos substratos têxteis tingidos com diferentes enzimas.

De todas as enzimas testadas, a que demonstrou ser mais efetiva no processo de coloração foi a enzima sólida 3, o que vai de encontro com os resultados obtidos no ensaio da atividade enzimática, onde esta enzima revelou possuir maior atividade enzimática.

Apesar de a enzima líquida possuir a menor atividade enzimática, no ensaio com lyocell cru esta revelou maior eficácia do que as enzimas sólida 1 e 2. Este fenómeno pode estar relacionado com o facto da enzima líquida se encontrar no estado líquido, levando a uma melhor dissolução no banho de coloração resultando numa maior eficiência da enzima no processo de coloração.

O facto da enzima sólida 3 ser a que demonstra melhores resultados, não significa que esta seja a mais adequada para o processo, pois o preço de obtenção desta torna impraticável a utilização deste procedimento de coloração à escala industrial.

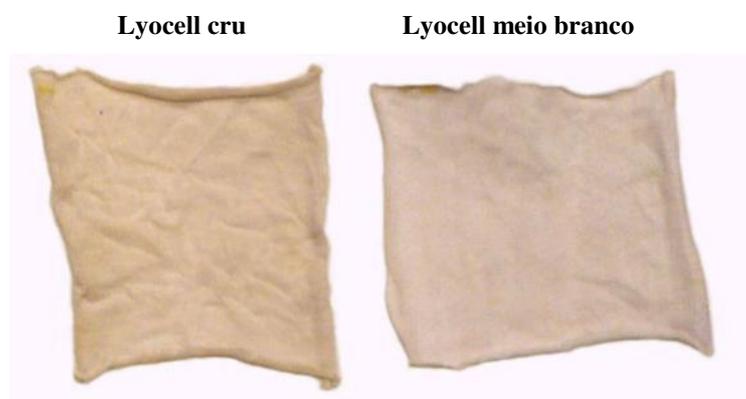
3.2 Efeito da utilização da enzima líquida na coloração de lyocell

3.2.1 Processo de coloração

Este ensaio consistiu na realização da coloração do lyocell cru e meio branco com a enzima líquida, sendo que os substratos têxteis não foram sujeitos a qualquer tipo de pré-tratamento. O ensaio foi realizado na MATHIS. O procedimento utilizado na realização deste ensaio, encontra-se descrito no ponto 2.2.

O aspeto macroscópico dos substratos têxteis obtidos pode ser observado na Tabela 16.

Tabela 16 - Ensaio de coloração com a enzima líquida



Neste procedimento, a coloração do lyocell não foi efetiva, pois é possível observar na Tabela 16 que a cor obtida no final do processo de coloração não se encontra muito diferente daquela que o lyocell possui antes de ser tingido (Tabela 13).

Este resultado era previsível, pois o lyocell possui baixa carga superficial o que resulta numa baixa afinidade pelo corante.

Como a utilização de somente enzima e os compostos que formam o banho de tingimento não se mostrou muito efetiva na coloração do lyocell, conclui-se que é necessária a utilização de pré-tratamentos e compostos que melhorem a afinidade do substrato têxtil.

3.2.2 Efeito da lavagem após a coloração na permanência da cor

No final do processo de coloração descrito no ponto 2.2, procedeu-se à lavagem com água corrente das amostras de lyocell. O efeito desta lavagem na permanência da cor nos substratos têxteis pode ser observado na Tabela 17.

Tabela 17 - Efeito da lavagem com água corrente na permanência da cor nos substratos têxteis



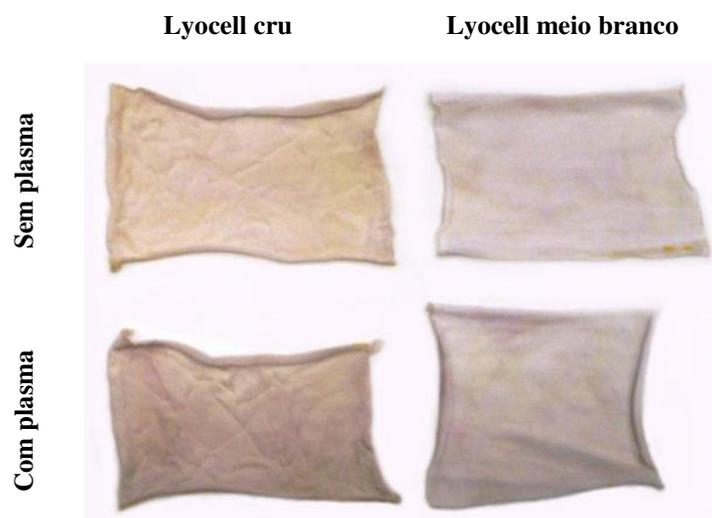
No final do processo de coloração foi possível observar que o lyocell ficou ligeiramente tingido, mas quando se procedeu a uma lavagem com água corrente esta coloração praticamente desapareceu, pois apesar do corante conseguir penetrar nas fibras do lyocell este não possui a capacidade de reter o corante no seu interior pois é bastante inerte e hidrofóbico.

3.3 Efeito da utilização de plasma químico de oxigênio na coloração de lyocell

Depois de se concluir que era necessária a utilização de pré-tratamentos para melhorar a capacidade do lyocell para reter o corante, procedeu-se à utilização de um tratamento com plasma químico de oxigênio. O procedimento utilizado para a realização deste ensaio pode ser consultado no ponto 2.3.

Os resultados deste ensaio encontram-se na Tabela 18.

Tabela 18 - Ensaio de tingimento com pré-tratamento com plasma químico de oxigênio



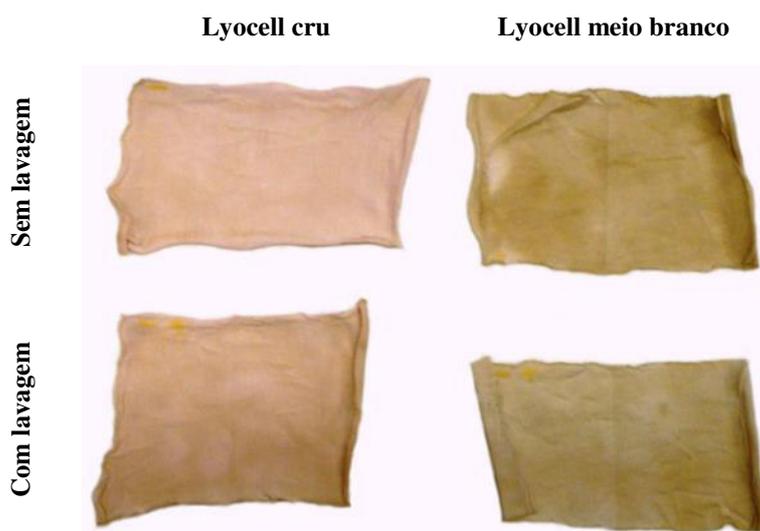
A utilização do tratamento com o plasma não foi muito efetiva no lyocell, pois como é possível observar na Tabela 18 não existem diferenças relevantes entre o ensaio com e sem plasma.

3.4 Efeito da caustificação na coloração de lyocell

De modo a melhorar afinidade do lyocell para o corante testou-se a utilização de hidróxido de sódio a 60g/L e a 300g/L. Estes pré-tratamentos tinham com objetivo a inclusão de grupos hidroxilo nos substratos têxteis, de modo a criar ligações entre o corante e o lyocell. No ponto 2.4 e 2.5 encontram-se os procedimentos adotados para a realização deste procedimento.

Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 19 e Tabela 20.

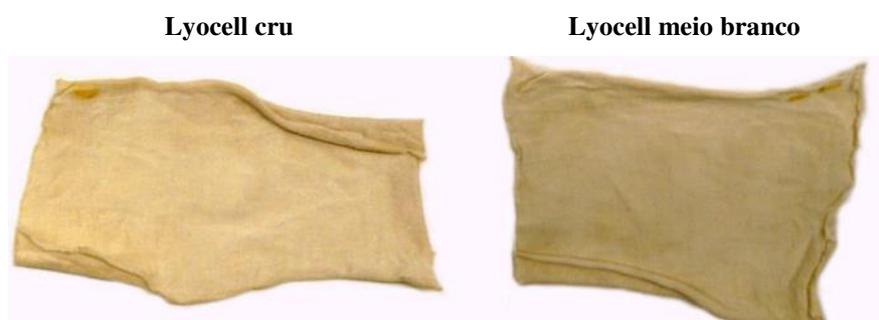
Tabela 19 - Efeito da caustificação com 60g/L de NaOH em lyocell cru e meio branco



Logo após o pré-tratamento com 60g/L de hidróxido de sódio, metade das amostras foram lavadas com água corrente enquanto a outra metade não foi lavada.

As amostras no geral encontram-se bastante manchadas, exceto a amostra de lyocell cru que não sofreu lavagem concluindo-se que este método não é viável, pois o tingimento não é uniforme em todo o substrato têxtil.

Tabela 20 - Efeito da caustificação com 300g/L de NaOH em lyocell cru e meio branco



A utilização de 300 g/L de hidróxido de sódio não se mostrou eficiente pois as cores obtidas são mais claras de que as que foram obtidas para o ensaio com 60g/L de hidróxido de sódio. Como neste procedimento se realizou, antes do tingimento, uma lavagem com bastante água corrente, os substratos têxteis não apresentam manchas tão evidentes como as presente nas amostras tratadas com 60g/L de hidróxido de sódio.

No final da caustificação os substratos têxteis encontravam-se bastante rígidos, o que torna inválido este processo pois altera as propriedades do lyocell.

A utilização do hidróxido de sódio provocou uma alteração da cor do banho de tingimento como pode ser observado na Figura 18.



Figura 18 - Cor dos banhos de tingimento. À esquerda encontra-se a cor do banho depois da utilização do pré-tratamento de caustificação e à direita encontra-se a cor do banho em condições normais.

Nos ensaios realizados no ponto 3.2 e 3.3, a cor do banho de coloração obteve uma tonalidade carmim, enquanto nos ensaios realizados com NaOH o banho de coloração ficou com cor verde azeitona.

Pelo facto de o NaOH ser uma base e da enzima ter a sua atividade máxima a pH ácido, a modificação do pH do meio pode ter alterado o comportamento normal da enzima, levando esta a formar uma cor diferente no banho.

3.5 Ensaio com glutaraldeído

Neste projeto foram realizados vários ensaios onde se recorreu à utilização do composto glutaraldeído. Estes ensaios tinham como objetivo a avaliação do efeito do glutaraldeído no processo de tingimento.

Ao longo dos vários procedimentos, alteraram-se parâmetros como a concentração do glutaraldeído, o tempo de adição deste composto e a influência da utilização de diferentes equipamentos no processo de coloração.

Os procedimentos utilizados para a realização destes ensaios podem ser consultados no ponto 2.6.1, 2.6.2 e 2.6.3.

3.5.1 Efeito da concentração de glutaraldeído na coloração de lyocell

Neste ensaio realizou-se o processo de coloração no banho termostaticado, a 40°C, de lyocell cru e meio branco. O glutaraldeído foi adicionado no início do processo de coloração nas concentrações de 1 e 2%. Em paralelo realizou-se um ensaio controlo, em que não foi adicionado glutaraldeído. Os resultados deste ensaio encontram-se presentes na Tabela 21.

Tabela 21 - Resultados da coloração de lyocell no banho termostaticado com 1 e 2% de glutaraldeído



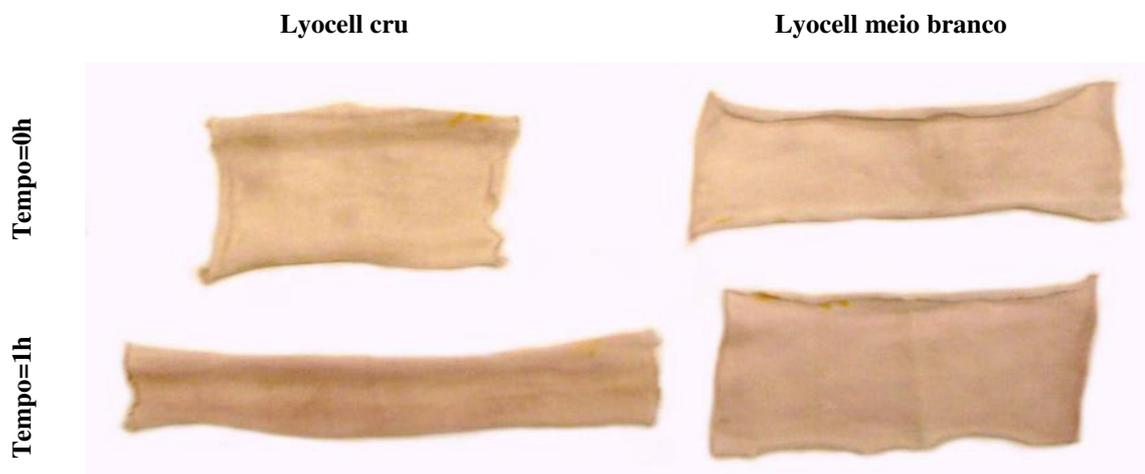
Apesar de se verificar que existe uma ligeira melhoria com a adição de 1% glutaraldeído, esta é bastante pequena e o substrato têxtil continua a apresentar um tom ainda bastante claro.

O aumento da concentração de glutaraldeído para 2% não provocou grandes diferenças na cor do lyocell, o que pode indicar que um aumento da concentração de glutaraldeído não vai provocar grandes alterações na tonalidade dos substratos têxteis.

3.5.2 Efeito do tempo de adição de glutaraldeído na coloração de lyocell

Outro dos ensaios realizados com glutaraldeído tinha como objectivo verificar se o tempo de adição do glutaraldeído provoca alguma alteração no processo de coloração. Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 22.

Tabela 22 - Resultados do processo de coloração de lyocell com glutaraldeído adicionado no início do banho termostaticado e uma hora depois



Ao adicionar o glutaraldeído no início do processo de coloração, os resultados obtidos são piores do que aqueles obtidos quando o glutaraldeído é adicionado ao final de uma hora conforme se pode observar na Tabela 22.

Neste ensaio obteve-se no final do tingimento uma cor do banho diferente da que era espectável (Figura 19).



Figura 19 - Cor do banho de coloração em que se adicionou 1% de glutaraldeído no início do tingimento.

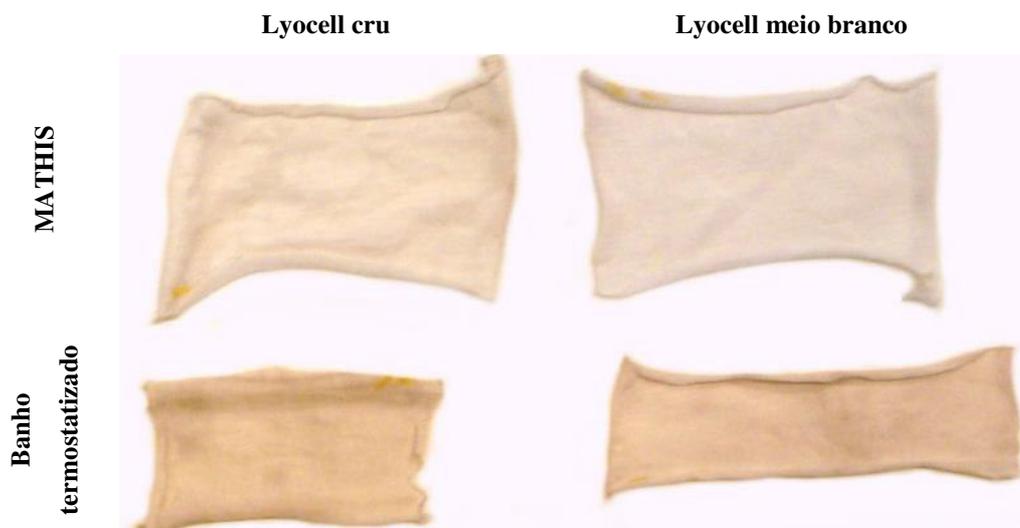
Quando se adicionou o glutaraldeído no início da coloração, a cor de banho obtida foi ligeiramente mais escura (cor castanha) do que aquela que foi obtida quando o glutaraldeído foi adicionado ao final de 1h (cor carmim).

Para se formar o corante no banho de coloração a enzima necessita de polimerizar os compostos existentes neste, sendo que depois de formado, o corante deverá se ligar ao lyocell. A adição do glutaraldeído no início do processo provoca uma interferência na polimerização do corante, levando a que se formem ligações entre as moléculas do corante em vez de ligações corante-lyocell. Por causa deste efeito a cor do banho de tingimento apresenta-se mais escura e os substratos têxteis mais claros, pois o corante ficou no banho de coloração e não nas malhas.

3.5.3 Efeito da diferença entre a utilização da MATHIS e banho termostatizado na coloração de lyocell

De modo a avaliar a diferença entre a utilização da MATHIS e o banho termostatizado no processo de coloração, realizou-se um ensaio na MATHIS e outro em paralelo no banho termostatizado, tendo-se adicionado no banho de coloração 1% de glutaraldeído. Os resultados deste procedimento encontram-se ilustrados na Tabela 23.

Tabela 23 - Resultado do ensaio realizado na MATHIS e no banho termostatzado com 1% de glutaraldeído adicionado no início do tingimento



A partir da Tabela 23 é possível constatar que com a utilização do banho termostatzado o lyocell obtém uma tonalidade ligeiramente mais escura do que aquela obtida com a utilização da MATHIS.

O motivo pelo qual se obteve melhores resultados com o banho termostatzado do que com a MATHIS é derivado pelo facto da enzima utilizada, não ser a mais apropriada para o processo na MATHIS. Na MATHIS por vezes ocorrem picos de temperatura, podendo eventualmente desnaturar a enzima, levando a um menor desempenho desta.

Para um melhor desempenho do processo realizado na MATHIS, concluiu-se que seria necessário utilizar uma enzima de tipo industrial, pois este tipo de enzima possui uma maior resistência a mudanças bruscas de temperatura.

3.6 Ensaio de coloração de lyocell funcionalizado com 1% quitosano

3.6.1 Com enzima líquida

Neste procedimento funcionalizou-se o lyocell cru com 1% de quitosano com o objetivo de aumentar a afinidade do substrato têxtil para o corante. A enzima utilizada foi a enzima líquida. O procedimento utilizado na realização deste ensaio encontra-se no ponto 2.7.

Na Figura 20 é possível visualizar os resultados obtidos no final do ensaio.



Figura 20 - Resultados do ensaio de coloração de lyocell cru sem quitosano e lyocell cru com 1% de quitosano, respectivamente.

A utilização do quitosano mostrou-se bastante eficiente na coloração do lyocell, pois a cor obtida no final do banho de coloração é bastante escura. A amostra no final do tingimento foi submetida a uma lavagem com água corrente, tendo a cor permanecido no substrato têxtil.

Na Tabela 24 encontram-se os resultados obtidos do K/S para o lyocell cru sem quitosano e com 1% de quitosano.

Tabela 24 – Valores de K/S do lyocell cru sem quitosano e lyocell cru com 1% quitosano. Ensaio com enzima líquida

	Força colorística (K/S)
Lyocell cru sem quitosano	0,47
Lyocell cru com 1% quitosano	6,16

Os resultados da força colorística vêm confirmar aquilo que se tinha observado na Figura 20 que com a utilização de 1% de quitosano ocorre uma clara melhoria na coloração do lyocell, pois o K/S obtido para o lyocell cru com 1% de quitosano é claramente superior ao K/S do lyocell cru sem quitosano.

Na Figura 21 é possível observar a cor dos banhos de coloração do lyocell cru sem quitosano e do lyocell cru com 1% de quitosano.

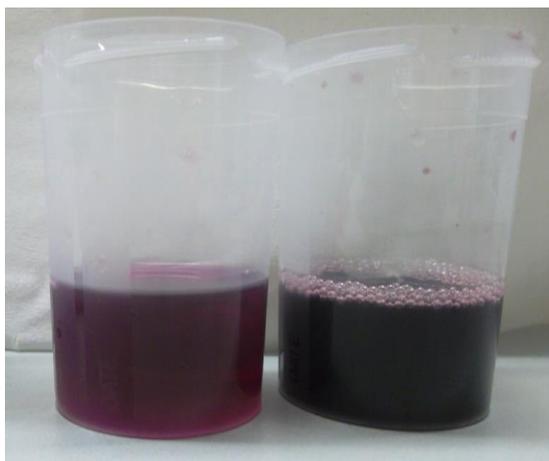


Figura 21 - Banho de coloração do lyocell cru com 1% de quitosano e do lyocell cru sem quitosano, respetivamente.

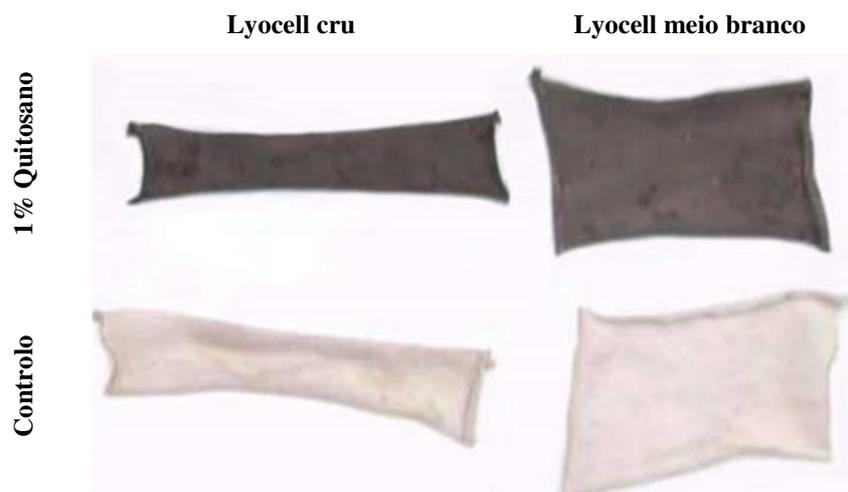
Analisando a Figura 21 é possível constatar que o banho de coloração do lyocell cru com 1% de quitosano se encontra mais claro, uma vez que o corante que se encontrava no banho de coloração do lyocell cru com quitosano ficou fixado no substrato têxtil, levando a um maior esgotamento do corante no banho. O banho onde se encontrava o lyocell sem quitosano ficou com uma coloração mais escura porque o corante ficou no banho e não no substrato têxtil, pois sem o auxílio do quitosano, o corante não se fixou na malha de lyocell.

3.6.2 Com enzima sólida 1

Para este ensaio repetiu-se o procedimento do ponto 3.6.1, tendo-se substituído a enzima líquida pela enzima sólida 1. O procedimento utilizado na realização deste ensaio, encontra-se descrito no ponto 2.8.

Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 25.

Tabela 25 - Resultados do ensaio de coloração de lyocell cru e lyocell meio branco funcionalizados com 1% quitosano e controlo



A coloração de lyocell cru e lyocell meio branco funcionalizados com 1% de quitosano, com auxílio da enzima sólida 1, revelou-se eficiente. Com a utilização da enzima sólida 1 a coloração das malhas foi menos uniforme do que com a enzima líquida, levando à formação de manchas nas malhas. O aparecimento destas manchas nos substratos têxteis está relacionado com o facto da enzima sólida 1 se encontrar na fase sólida, dificultando a sua dissolução no banho.

Em seguida mediu-se no espectrofotómetro a força colorística das amostras tingidas. Os resultados podem ser observados na Figura 22.

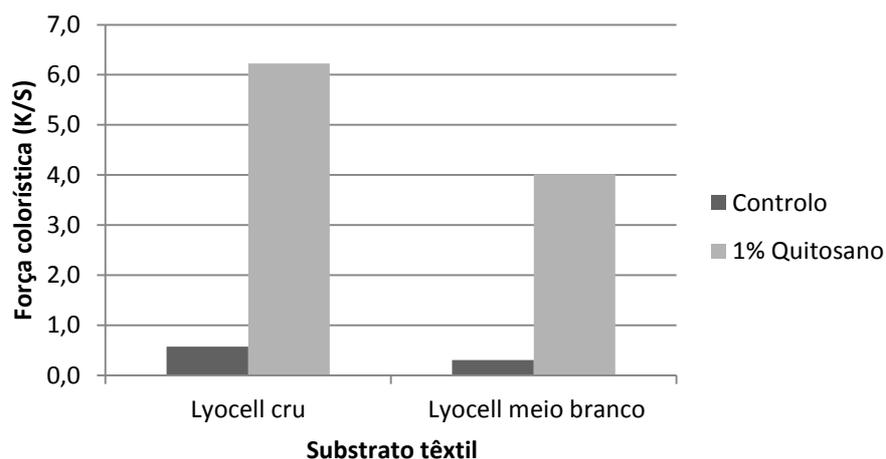


Figura 22 - Força colorística do lyocell cru e meio branco funcionalizados com 1% de quitosano e controlo. Ensaio com enzima sólida 1.

Apesar das várias manchas presentes nos substratos têxteis funcionalizados, em que se utilizou a enzima sólida 1, estes apresentam uma força colorística apenas ligeiramente superior à das amostras do ensaio com enzima líquida, pois para o lyocell cru do ensaio da enzima sólida 1 obteve-se um valor de 6,23 para o K/S e para o lyocell cru do ensaio da enzima líquida obteve-se um valor de 6,16 para o K/S.

O valor do K/S para o lyocell cru foi superior ao valor do K/S para o lyocell meio branco, pois o lyocell cru possui uma base mais escura do que o lyocell meio branco.

3.7 Ensaio com plasma químico de azoto

Este ensaio foi realizado com o objetivo de avaliar a eficiência do processo de coloração de lyocell cru e lyocell meio branco sujeito a um pré-tratamento com plasma químico de azoto. Também se realizaram mais 2 ensaios no plasma químico de azoto, em que se aumentou o tempo de exposição e a potência. Em paralelo realizou-se um ensaio controlo, em que os substratos têxteis não foram sujeitos a nenhum pré-tratamento. O procedimento utilizado na realização deste ensaio encontra-se descrito no ponto 2.9.

Na Tabela 26 encontram-se os resultados deste ensaio.

Tabela 26 - Resultados da coloração de lyocell meio branco e cru sujeito a vários pré-tratamentos com plasma químico de azoto



Observando a Tabela 26 conclui-se que o pré-tratamento com plasma químico de azoto não é eficaz no auxílio da coloração do lyocell, pois no final do processo as amostras apresentam-se com praticamente nenhuma coloração. Os resultados da força colorística encontram-se na Figura 23.

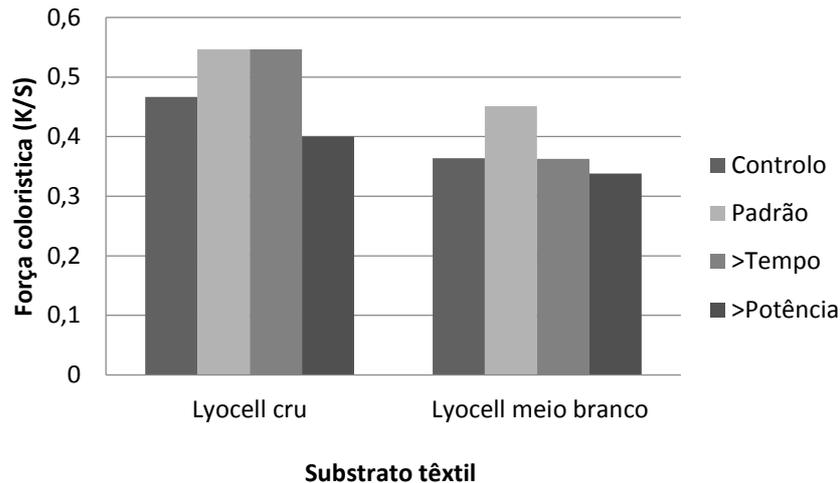


Figura 23 - Força colorística do lyocell meio branco e cru sujeito a diferentes tipos de tratamentos com plasma químico de azoto

Analisando o gráfico da Figura 23 constata-se que a força colorística foi bastante similar para todas as amostras, tendo as amostras em que foi aplicado o tratamento padrão apresentado resultado ligeiramente melhores, o que leva a concluir que o aumento do tempo de exposição e potência não adicionam qualquer melhoria no processo de coloração do lyocell. Apesar do tratamento padrão ter obtido a força colorística superior, também não acrescenta qualquer melhoria ao processo de coloração, pois o K/S obtido continua a ser bastante baixo para aquilo que era desejado.

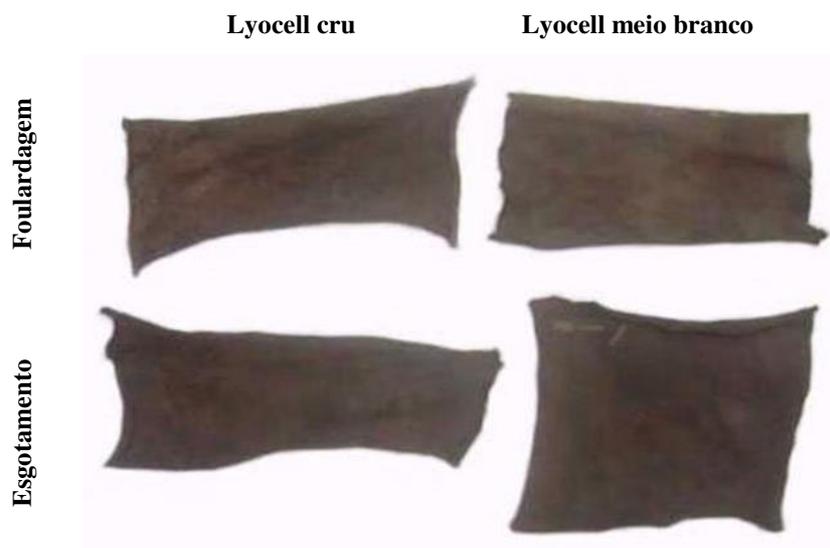
3.8 Estudo do efeito da cationização na coloração de lyocell

3.8.1 Com enzima líquida

De modo a aumentar a afinidade do lyocell para o corante, funcionalizou-se lyocell cru e lyocell meio branco por cationização, com Indosol E-50. A cationização foi efetuada de duas maneiras diferentes, por foulardagem e por esgotamento, de modo a determinar o método mais eficaz. O procedimento utilizado na realização deste ensaio pode ser consultado no ponto 2.10.

Na Tabela 27 encontram-se os resultados deste ensaio.

Tabela 27 - Resultados da coloração de lyocell cru e lyocell meio branco funcionalizados com indosol por foulardagem e esgotamento. Ensaio com enzima líquida



Depois de realizado o processo de coloração, secaram-se as amostras e mediu-se no espectrofotómetro a força colorística de cada uma. Estes resultados encontram-se compilados na Figura 24.

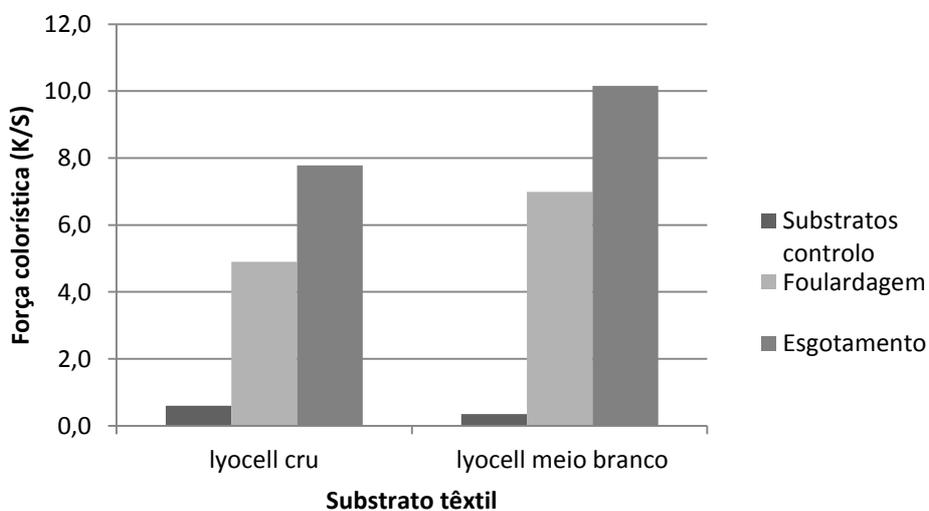


Figura 24 - Força colorística do lyocell cru e lyocell meio branco funcionalizados por foulardagem e esgotamento com indosol. Ensaio com enzima líquida

A partir da análise da Tabela 27 e Figura 24 concluiu-se que os dois métodos melhoram significativamente a permanência do corante nas fibras dos substratos têxteis.

Dos dois métodos analisados, aquele que apresentou melhores resultados foi o método de cationização por esgotamento. O método por esgotamento é mais eficaz porque é realizado na

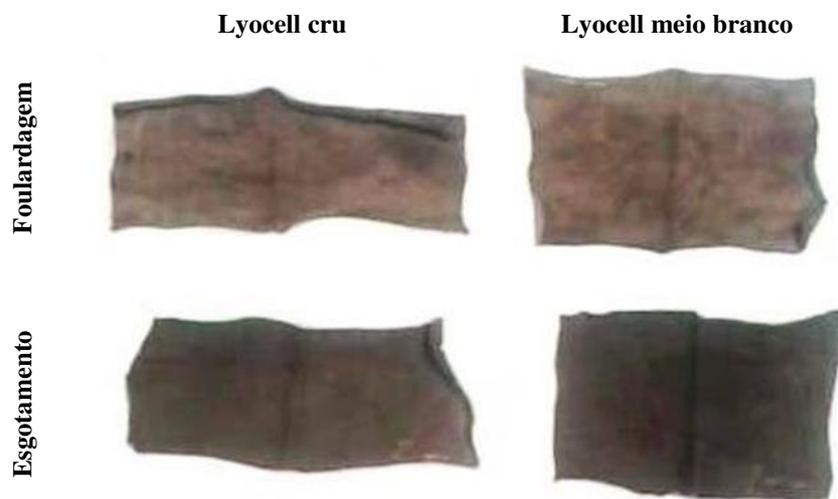
MATHIS, permitindo uma melhor penetração do indosol no interior da malha. A cationização por foulardagem é um método mais superficial levando a que a difusão do indosol no interior dos substratos têxteis não seja tão eficiente como na cationização por esgotamento.

3.8.2 Com enzima sólida 1

Para este ensaio repetiu-se o procedimento do ponto 3.8.1, tendo-se alterado a enzima líquida pela enzima sólida 1. O procedimento utilizado na realização deste ensaio pode ser consultado no ponto 2.11.

Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 28.

Tabela 28 - Resultados da coloração de lyocell cru e lyocell meio branco funcionalizados com indosol por foulardagem e esgotamento. Ensaio com enzima sólida 1



Os substratos têxteis tingidos com o auxílio da enzima sólida 1 encontram-se bastante manchados, principalmente as malhas que foram cationizadas por foulardagem. A origem destas manchas está no facto de o método de foulardagem não ser muito uniforme na dispersão do indosol pelo lyocell.

No final do processo de coloração, secaram-se as amostras e mediu-se a sua força colorística no espectrofotómetro. Os dados do K/S encontram-se na Figura 25.

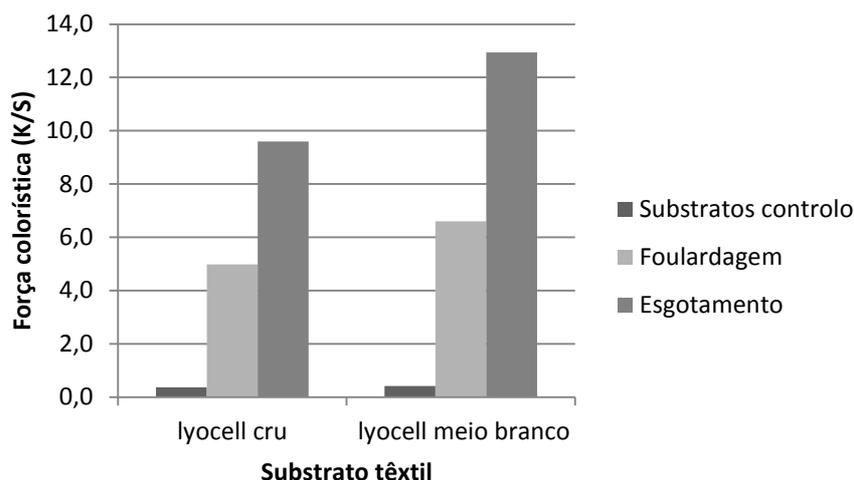


Figura 25 - Força colorística do lyocell cru e meio branco funcionalizados por foulardagem e esgotamento com indosol. Ensaio com enzima sólida 1.

A utilização do método do esgotamento também se revelou o mais eficiente com a utilização da enzima sólida 1.

Para o método da foulardagem obtiveram-se valores de K/S muito similares aos obtidos com a enzima líquida, pois apesar da enzima sólida 1 possuir melhor atividade enzimática, o facto de o método de foulardagem não dispersar uniformemente o indosol no lyocell leva a que não se verifiquem grandes diferenças no K/S obtido.

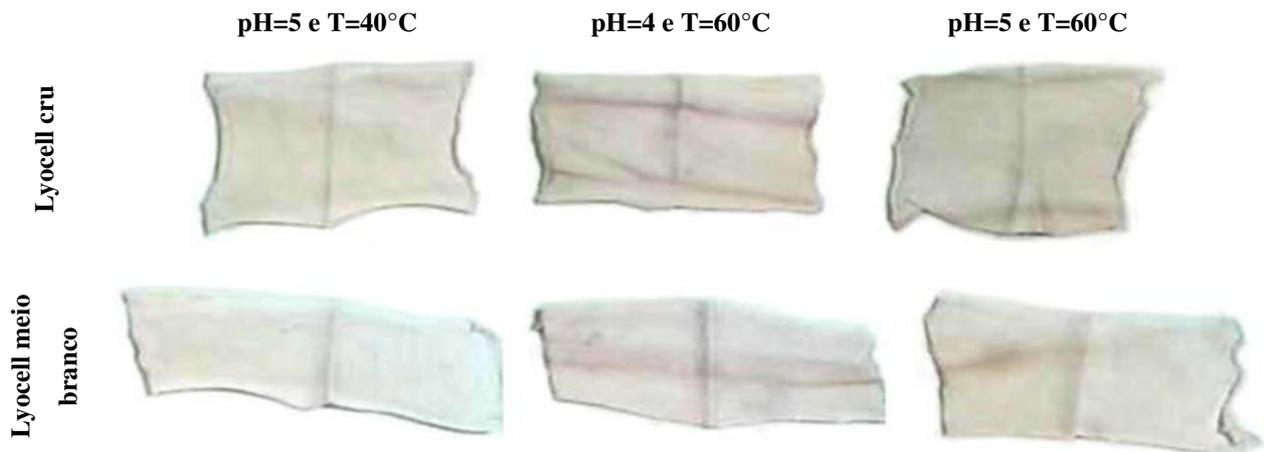
Como o método de esgotamento permite uma melhor dispersão do indosol nos substratos têxteis, verifica-se um grande aumento do K/S com a utilização da enzima sólida 1.

3.9 Estudo do efeito da mudança de algumas condições de processo na coloração de lyocell

De modo a determinar as condições ótimas de atuação da enzima sólida 1, realizou-se um ensaio em que se testaram diferentes condições de temperatura e pH. O procedimento utilizado na realização deste ensaio pode ser consultado no ponto 2.12.

Os resultados deste ensaio podem ser observados na Tabela 29.

Tabela 29 - Resultados de coloração de lyocell cru e meio branco com enzima sólida 1, onde se alterou algumas condições de processo



A partir da análise da Tabela 29 não se conseguiu chegar a uma conclusão de que condições de processo seriam mais vantajosas, mas como em paralelo se realizou o mesmo ensaio em algodão e os resultados obtidos foram mais esclarecedores, conclui-se que as condições mais vantajosas para a enzima sólida 1 seriam as seguintes: à temperatura 60°C e pH=4.

3.10 Estudo do efeito da mudança de concentração de enzima, quitosano e indosol

Para a realização deste ensaio submeteu-se lyocell meio branco a cationização por esgotamento com 1%, 2% e 3% de indosol e funcionalizou-se também o substrato têxtil por foulardagem com 0,5% e 1% de quitosano. Num dos ensaios reduziu-se a concentração de enzima de 0,5g/L para 0,25g/L de modo a determinar a influência da concentração de enzima no processo de coloração. O procedimento utilizado na realização deste ensaio pode ser consultado no ponto 2.13.

Os resultados deste ensaio encontram-se presentes na Figura 26.



Figura 26 - Resultados de coloração na MATHIS de lyocell meio branco funcionalizado com 0,5% quitosano, 1% quitosano, 1% Indosol, 2% Indosol, 3% Indosol e 1% quitosano (025g/L de enzima), respetivamente da esquerda para a direita.

Os ensaios que apresentam melhores resultados são aqueles em que se utilizou 2% e 3% de Indosol. Como não existem grandes diferenças entre a coloração obtida nestas condições, conclui-se de que para concentrações superiores a 3% não serão obtidas tonalidades mais escuras.

Verificou-se que a diminuição da concentração de enzima não reflete uma grande diminuição da coloração do substrato têxtil tingido, tendo-se utilizado em ensaios seguintes esta concentração de enzima.

Como várias das amostras coloradas apresentavam uma série de manchas, realizou-se um ensaio em que se tingiu com um corante reativo lyocell meio branco funcionalizado com 0,5% de quitosano e lyocell meio branco sujeito a cationização por esgotamento com 3% de indosol, com o objetivo de aferir a origem das manchas. Os resultados deste ensaio encontram-se mais à frente no ponto 3.11.

Das amostras tingidas escolheu-se a funcionalizada com 1% quitosano e a cationizada com 3% indosol para a realização de testes de solidez à lavagem. Depois de realizados os procedimentos da solidez à lavagem, mediu-se a força colorística de cada uma das amostras no espectrofotómetro. Os resultados podem ser visualizados na Tabela 30 e Figura 27.

Tabela 30 - Resultados do ensaio de solidez à lavagem de lyocell meio branco funcionalizado com 1% quitosano e 3% indosol

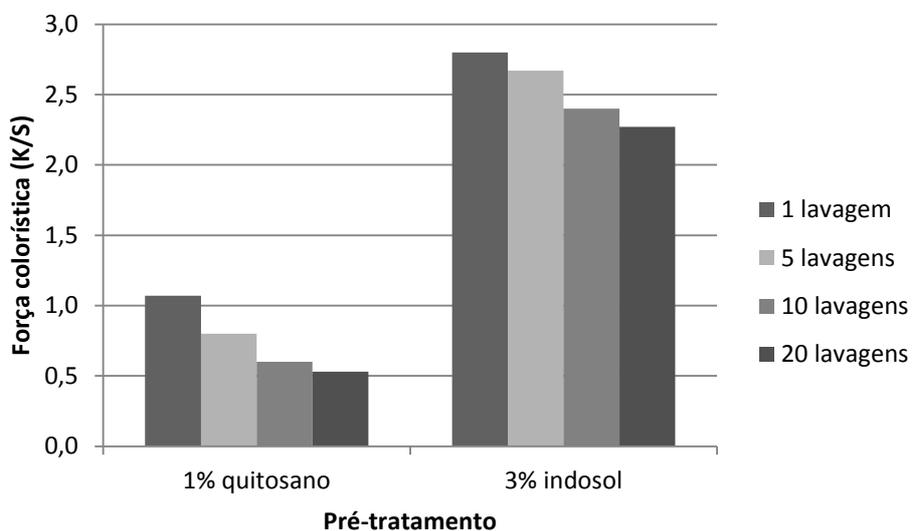
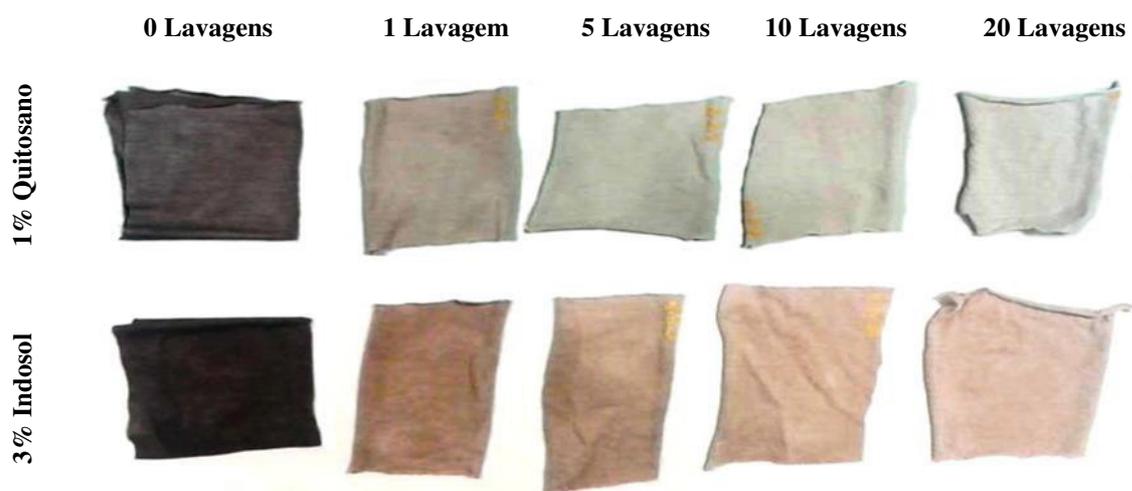


Figura 27 - Força colorística obtida para as amostras de lyocell meio branco funcionalizadas com 1% quitosano e 3% indosol, sujeitas a um estudo de solidez à lavagem.

As amostras funcionalizadas com 1% de quitosano demonstram uma maior perda de cor do que aquelas funcionalizadas com 3% de indosol. A partir do estudo da solidez à lavagem concluiu-se que é mais vantajoso funcionalizar o têxtil com indosol, pois verifica-se uma menor perda de cor.

3.11 Estudo do efeito do tingimento de lyocell meio branco com corante reativo

Realizou-se um ensaio com o propósito de aferir qual a origem das manchas que aparecem nos substratos têxteis no final do processo de coloração na MATHIS.

Para este ensaio utilizou-se uma amostra de lyocell cru sem qualquer pré-tratamento, uma amostra de lyocell cru funcionalizado com 0,5% quitosano e uma amostra de lyocell cru cationizado por esgotamento com 3% indosol.

O corante utilizado para este procedimento foi o Remazol azul brilhante BB. O procedimento utilizado na realização deste ensaio pode ser consultado no ponto 2.17.

Os resultados do ensaio de tingimento com o corante reativo encontram-se na Tabela 31.

Tabela 31 - Resultados do ensaio de tingimento de lyocell cru com um corante reativo



Das três amostras aquela que se encontra manchada é a que foi funcionalizada com 3% indosol, levando à conclusão de que o problema das manchas se encontra no pré-tratamento de cationização, pois as restantes amostras não se encontram manchadas.

Apesar de normalmente nos ensaios em que se utilizou quitosano as malhas se encontrarem bastante manchadas, neste caso não ocorreu devido à quantidade de quitosano aplicada ter sido só 0,5%, resultando numa melhor dispersão do quitosano. Quanto maior for a concentração de quitosano, mais difícil vai ser a sua dispersão no têxtil pois a solução será mais viscosa e difícil de aplicar, resultando numa menor uniformidade de coloração.

3.12 Estudo do efeito do Jet na coloração de algodão meio branco

O jet foi utilizado com o objetivo de testar a eficiência do processo de coloração num equipamento semi-industrial, de modo a se poder ter uma ideia de como o processo se irá comportar num equipamento industrial.

Pelo facto da coloração no jet consumir muitos reagentes, tempo e malha decidiu-se que estes ensaios seriam realizados inicialmente no algodão meio branco, pelo facto de haver um melhor conhecimento do comportamento e características do algodão. Posteriormente deveria ser realizado um ensaio com o lyocell, com as melhores condições de processo verificadas para o algodão, mas infelizmente e devido a constrangimentos temporais não foi possível reunir todos os dados necessários para a realização do ensaio.

3.12.1 Temperatura de 60°C e 180min de processo de tingimento

Submeteu-se ao processo de coloração no jet uma amostra de 200x50cm de algodão meio branco cationizado por esgotamento com 3% de indosol. O processo de tingimento foi realizado à temperatura de 60°C durante 180min, com auxílio da enzima sólida 1. Depois de terminado o processo de coloração a malha foi lavada a frio, ensaboada e alcalinizada. No final do processo obtiveram-se 3 amostras, uma tingida (Ting.), uma tingida e ensaboada (Ting.+Ens.) e uma tingida, ensaboada e alcalinizada (Ting.+Ens.+Alc.). Os procedimentos utilizados na realização deste ensaio podem ser consultados nos pontos 2.14.1 e 2.14.4.1.

As amostras obtidas no final do processo podem ser observadas na Tabela 32.

Tabela 32 - Resultados do processo de coloração no jet de algodão meio branco a 60°C durante 180min



Com a utilização do jet no processo de coloração obtiveram-se melhores resultados de uniformidade de cor do que na MATHIS, pois de todas as amostras, a única que apresentou algumas manchas foi a amostra Tingida (Ting.).

A utilização do ensaboamento e alcalinização levou ao aclareamento das malhas tingidas, pois estes procedimentos retiram o corante em excesso nos substratos textéis, resultando numa melhor uniformidade da cor.

Às 3 amostras realizou-se um estudo da solidez à lavagem, em que se testou a permanência da cor no final de 10 ciclos de lavagem realizados a 40°C e 60°C. Os resultados deste ensaio podem ser visualizados na Figura 28.

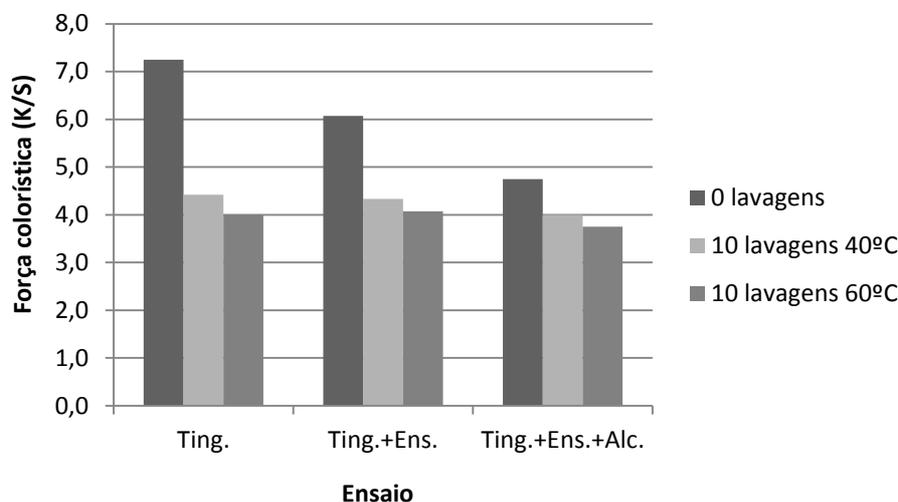


Figura 28 - Força colorística obtida para as amostras de algodão meio branco tingidas no jet a 60°C durante 180min, sujeitas a um estudo de solidez à lavagem.

De todas as amostras, a tingida (Ting.) foi a que obteve a força colorística mais elevada, porém foi aquela que perdeu mais cor durante os 10 ciclos de lavagem, pois como a amostra tingida possuía corante em excesso, este acabou por ser eliminado durante as 10 lavagens.

Apesar de todas as amostras no final dos 10 ciclos de lavagem, possuírem praticamente o mesmo K/S, para uma possível comercialização seria mais favorável a amostra alcalinizada (Ting.+Ens.+Alc.) pois foi a que perdeu menos cor com as lavagens. A perda de cor com as lavagens é um grande problema da indústria de tingimento, pois quanto menor for a solidez à lavagem menor é a qualidade do produto.

Porém a alcalinização possui o problema de ser bastante poluente, tornando a sua utilização indesejável para o projeto, pois pretende-se que este seja o mais ecológico possível.

3.12.2 Temperatura de 60°C e 140min de processo de tingimento

Submeteu-se ao processo de coloração no jet uma amostra de 200x50cm de algodão meio branco cationizado por esgotamento com 3% de indosol. O processo de tingimento foi realizado à temperatura de 60°C durante 140min, com auxílio da enzima sólida 4. Depois de terminado o processo de coloração a malha foi lavada a frio, lavada a 70°C, ensaboada e alcalinizada. No final do processo obtiveram-se 3 amostras, uma tingida (Ting.), uma tingida e ensaboada (Ting.+Ens.) e uma tingida, ensaboada e alcalinizada (Ting.+Ens.+Alc.). Os procedimentos utilizados na realização deste ensaio podem ser consultados nos pontos 2.14.2 e 2.14.4.2.

As amostras obtidas no final do processo podem ser observadas na Tabela 33.

Tabela 33 - Resultados do processo de coloração no jet de algodão meio branco a 60°C durante 140min



Todas as amostras apresentam o mesmo comportamento das amostras do ponto 3.12.1, em que a amostras ensaboada (Ting.+Ens.) e a amostra alcalinizada (Ting.+Ens.+Alc.) são mais claras do que a amostra tingida (Ting.).

O facto das amostras deste ensaio possuírem menos manchas do que as amostras do ponto 3.12.1 pode estar relacionado com a mudança de enzima.

Ao longo do processo de tingimento coletou-se pequenas amostras do banho, e mediu-se a sua absorvância no UV/Vis a 465nm. Os valores da absorvância ao longo do tempo podem ser observados na Figura 29.

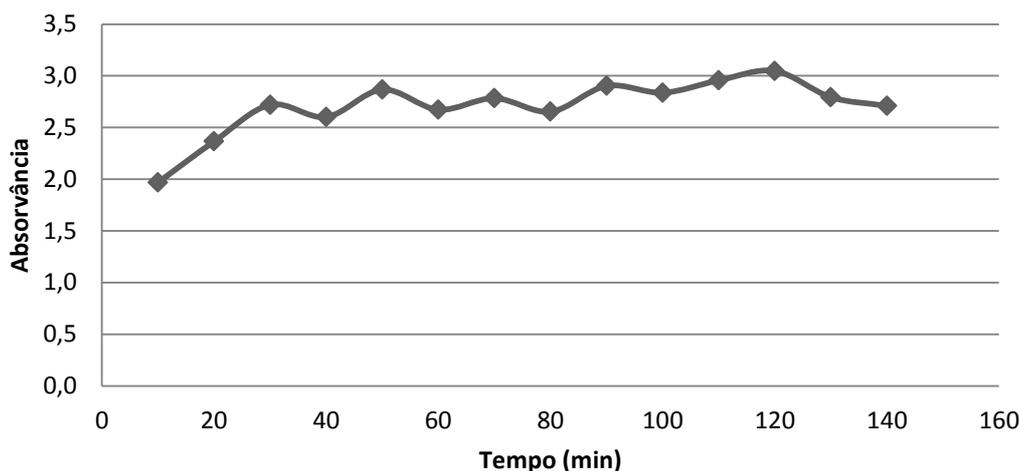


Figura 29 - Absorvância, a 465nm, ao longo do tempo do banho de coloração. Ensaio no jet a 60°C durante 140min.

No gráfico da Figura 29 inicialmente é observável um aumento da absorvância, significando um aumento da cor do banho de coloração. A partir dos 90min ocorre a estabilização da absorvância, indicando que, existe um equilíbrio entre a formação do corante e a velocidade com que este se liga ao substrato têxtil.

Submeteu-se as 3 amostras a um estudo de solidez à lavagem, em que se testou a permanência da cor a 1,5,10 e 20 lavagens a 40°C. Os resultados do ensaio de solidez à lavagem encontram-se na Figura 30.

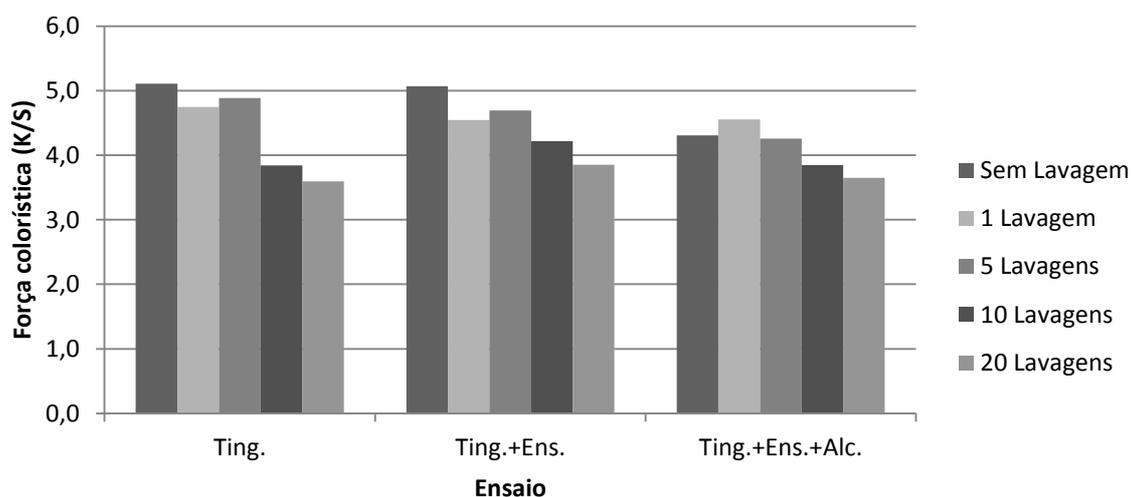


Figura 30 - Força colorística obtida para as amostras de algodão meio branco tingidas no jet a 60°C durante 140min, sujeitas a um estudo de solidez à lavagem a 40°C.

Pelo facto de se ter realizado uma lavagem a quente antes da realização do ensaboamento, não se observa uma perda de cor tão abrupta como nas amostras do ponto 3.12.1, pois o corante que se encontrava em excesso nas amostras foi removido com esta lavagem.

Tanto a amostra tingida como a amostra ensaboada demonstram comportamentos similares, levando a que não compense a utilização do ensaboamento. Apesar da amostra alcalinizada apresentar um comportamento mais uniforme em relação às outras amostras, a sua utilização também não é favorável, pois este é um processo poluente, e não acrescenta grandes melhorias na solidez à lavagem.

A quantidade de cor perdida com as lavagens na amostra tingida encontra-se dentro de valores aceitáveis, podendo a amostra ser comercializada sem grandes problemas de qualidade.

3.12.3 Temperatura de 40°C e 140min de processo de tingimento

Submeteu-se ao processo de coloração no jet uma amostra de 200x50cm de algodão meio branco cationizado por esgotamento com 3% de indosol. O processo de tingimento foi realizado à temperatura de 40°C durante 140min, com auxílio da enzima sólida 4. Depois de terminado o processo de coloração a malha foi lavada a frio, lavada a 70°C, ensaboada e alcalinizada. No final do processo obtiveram-se 3 amostras, uma tingida (Ting.), uma tingida e ensaboada (Ting.+Ens.) e uma tingida, ensaboada e alcalinizada (Ting.+Ens.+Alc.). Os procedimentos utilizados na realização deste ensaio podem ser consultados nos pontos 2.14.3 e 2.14.4.3.

As amostras obtidas no final do processo podem ser observadas na Tabela 34.

Tabela 34 - Resultados do processo de coloração no jet de algodão meio branco a 40°C durante 140min



A diferença entre a amostra tingida e as outras duas amostras é muito mais evidente de que a observada nas amostras do ponto 3.12.1 e 3.12.2.

Também neste ensaio não se observam grandes manchas relevantes nos substratos têxteis, levando à conclusão de que a enzima sólida 4 possui melhor efetividade quando utilizada no equipamento jet do que a enzima sólida 1.

Ao longo do processo de tingimento coletaram-se pequenas amostras do banho, e mediu-se a sua absorvância no UV/Vis a 550nm. Os valores da absorvância ao longo do tempo podem ser observados na Figura 31.

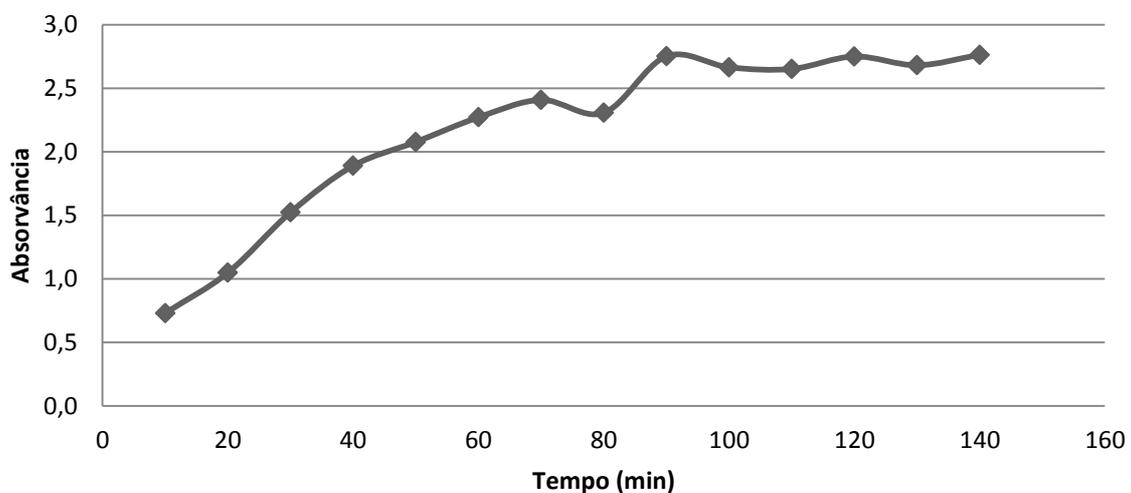


Figura 31 - Absorvância, a 550nm, ao longo do tempo do banho de coloração. Ensaio no jet a 40°C durante 140min.

No gráfico da Figura 31 observa-se um efeito mais pronunciado do aumento da cor do banho do que o visualizado na Figura 29. O ponto de estabilização da absorvância ocorre aproximadamente aos 90 minutos, como no ensaio do ponto 3.12.2.

A absorvância máxima obtida, 2,75, foi inferior à obtida no ensaio do ponto 3.12.2, que foi 3,05.

Submeteram-se as 3 amostras a um estudo de solidez à lavagem, em que se testou a permanência da cor a 1,5,10 e 20 lavagens a 40°C. Os resultados do ensaio de solidez à lavagem encontram-se na Figura 32.

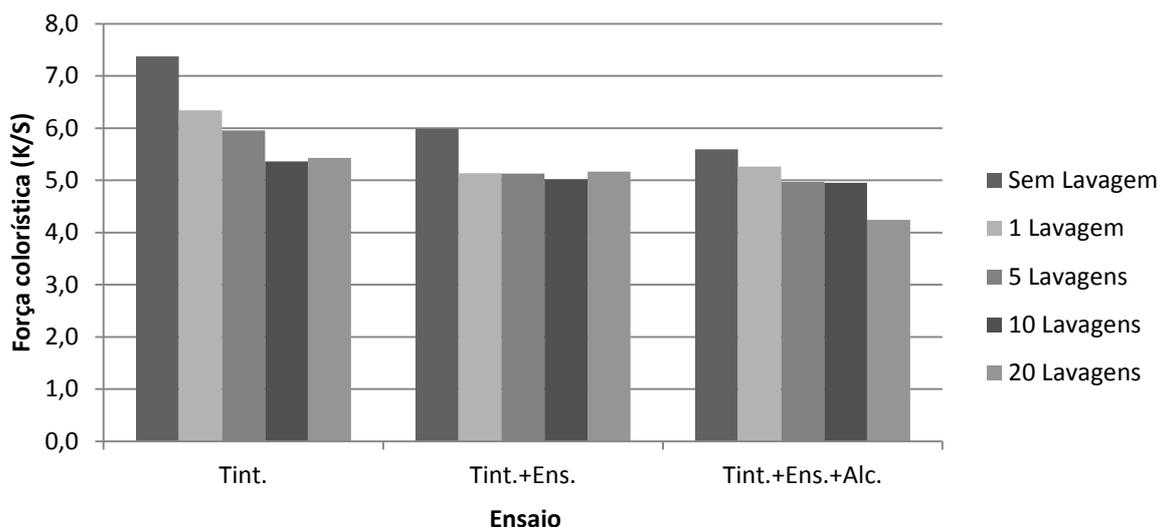


Figura 32 - Força colorística obtida para as amostras de algodão meio branco tingidas no jet a 40°C durante 140min, sujeitas a um estudo de solidez à lavagem a 40°C.

Para as três amostras, a força colorística foi superior à obtida para as amostras do ponto 3.12.2, levando a concluir que a enzima sólida 4 não possui a mesma temperatura ótima do que a enzima sólida 1 (60°C), pois a enzima sólida 4 possui melhor atividade a 40°C do que a 60°C. O aumento da atividade enzimática traduziu-se numa melhor eficiência no processo de ligação do corante ao substrato têxtil e numa maior polimerização de corante, resultando em malhas com cores mais escuras.

Na Figura 31 observou-se que a absorvância máxima para este ensaio era menor do que a absorvância obtida no ensaio do ponto 3.12.2, isto acontece porque as amostras deste ensaio ficaram mais escuras, levando a que ficasse menos corante no banho de coloração ou seja uma absorvância menor.

O aumento da eficiência da enzima provocou uma melhor solidez à lavagem, principalmente para a amostra ensaboada, que a partir da primeira lavagem não perdeu praticamente nenhuma cor.

Apesar dos excelentes resultados obtidos para a amostra ensaboada, não é de rejeitar a amostra tingida, que apesar de apresentar alguma perda de cor, os valores continuam em níveis aceitáveis.

3.13 Estudo do efeito de coloração de algodão meio branco na MATHIS

Este ensaio foi realizado com o intuito de analisar o efeito do tempo de coloração na cor dos substratos têxteis.

Para a realização deste ensaio utilizou-se o equipamento MATHIS, pois no equipamento jet é impossível retirar pedaços de amostra ao longo do procedimento. O ensaio realizou-se a 40°C durante 140min com a enzima sólida 4.

As amostras utilizadas encontravam-se funcionalizadas com 1% quitosano e 3% indosol.

3.13.1 Funcionalizado com 3% Indosol

Este ensaio foi realizado em 12 amostras de 10g cada de algodão meio branco funcionalizado por esgotamento com 3% indosol.

Retirou-se uma amostra de 10 em 10 min, sendo que a primeira amostra foi retirada passados 30min do início do processo de coloração. O procedimento utilizado na realização deste ensaio pode ser consultado no ponto 2.15.1.

Os resultados deste ensaio encontram-se na Figura 33.



Figura 33 - Resultados do ensaio de coloração na MATHIS de algodão meio branco cationizado com 3% indosol.

Pela análise da Figura 33 observa-se que as amostras apresentam um ligeiro escurecimento ao longo do tempo. Todas as amostras apresentam várias manchas.

Anteriormente foi referido que a origem das manchas era derivada do pré-tratamento e da atuação da enzima. Mas no final deste ensaio inferiu-se que a possível origem das manchas está na irregular coloração do corante. Na indústria têxtil existem produtos, chamados de igualizadores, que tem como objetivo igualizar o tingimento, pois muitas vezes acontece que

o corante não se liga de igual forma por toda a extensão do substrato têxtil, levando a que se formem zonas mais escuras ou mais claras.

Ao longo do processo de tingimento coletou-se pequenas amostras do banho, e mediu-se a sua absorvância no UV/Vis a 550nm. Os valores da absorvância ao longo do tempo podem ser observados na Figura 34.

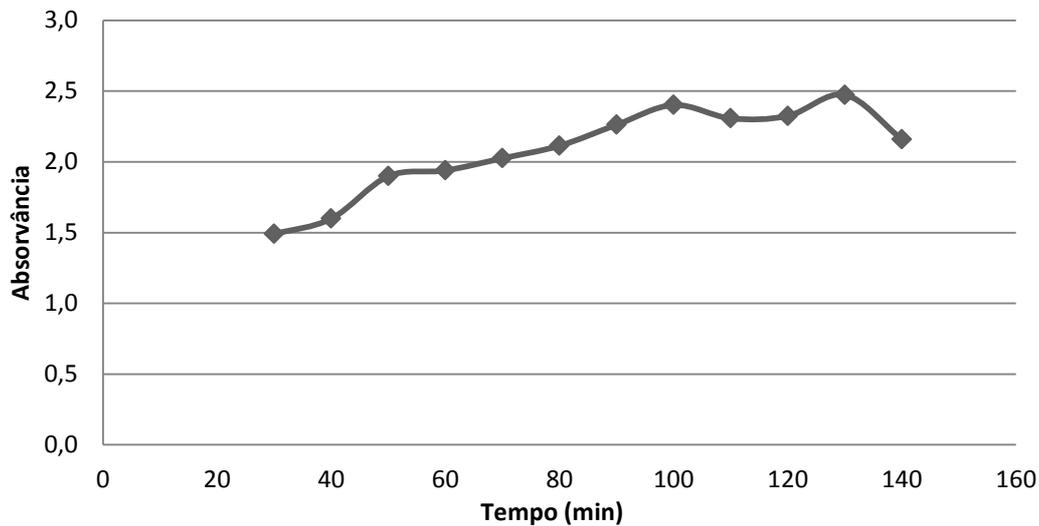


Figura 34 - Absorvância, a 550nm, ao longo do tempo do banho de coloração. Ensaio de coloração de algodão cationizado, na MATHIS a 40°C durante 140min.

Neste ensaio o equilíbrio na absorvância foi registado mais tardiamente, aos 100min, em comparação com ensaios anteriores, o que sugere que o equipamento MATHIS não seja tão eficiente como o jet.

No espectrofotómetro, mediu-se a força colorística das 12 amostras obtidas no final do processo de coloração, cujos resultados podem ser observados na Figura 35.

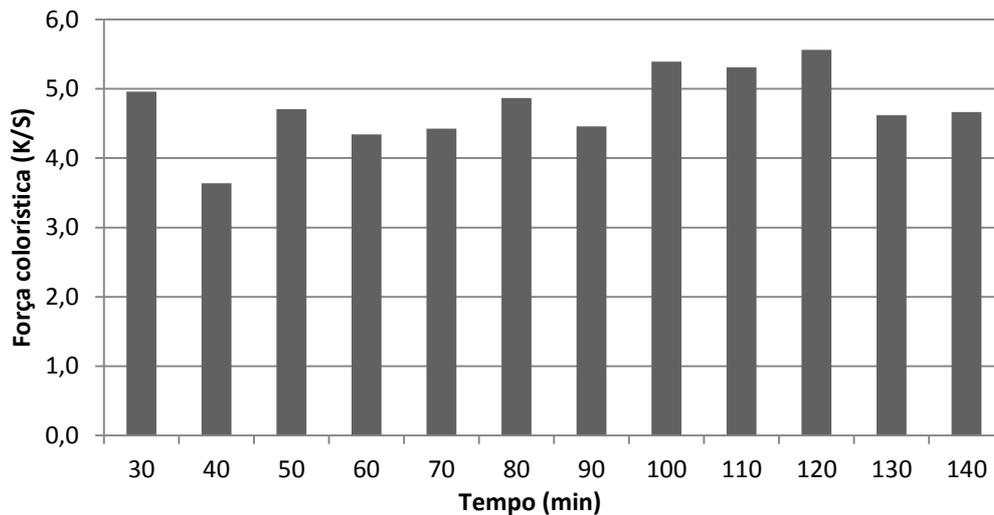


Figura 35 - Força colorística ao longo do tempo. Ensaio de coloração de algodão cationizado, na MATHIS a 40°C durante 140min.

Os resultados obtidos apresentam-se bastante confusos, e pouco uniformes, não sendo possível retirar conclusões significativas deste ensaio.

Na primeira amostra observa-se um K/S bastante alto, o que sugere que há a possibilidade de aos 30 minutos a malha já se encontrar saturada com o corante. Para comprovar esta possibilidade seria necessário realizar um teste de solidez à lavagem para analisar se a cor permaneceria na malha.

3.13.2 Funcionalizado com 1% Quitosano

Este ensaio foi realizado em 12 amostras de 1g cada de algodão meio branco funcionalizado por foudardagem com 1% quitosano.

Retirou-se uma amostra de 10 em 10 min, sendo que a primeira amostra foi retirada passados 30min do início do processo de coloração. O procedimento utilizado na realização deste ensaio pode ser consultado no ponto 2.15.2.

Os resultados deste ensaio encontram-se na Figura 36.



Figura 36 - Resultados do ensaio de coloração na MATHIS de algodão meio branco funcionalizado com 1% quitosano

Para o ensaio realizado em algodão meio branco funcionalizado com 1% quitosano observa-se um ligeiro escurecimento das amostras ao longo do tempo.

Ao longo do processo de tingimento coletaram-se pequenas amostras do banho, e mediu-se a sua absorvância no UV/Vis a 550nm. Os valores da absorvância ao longo do tempo podem ser observados na Figura 37.

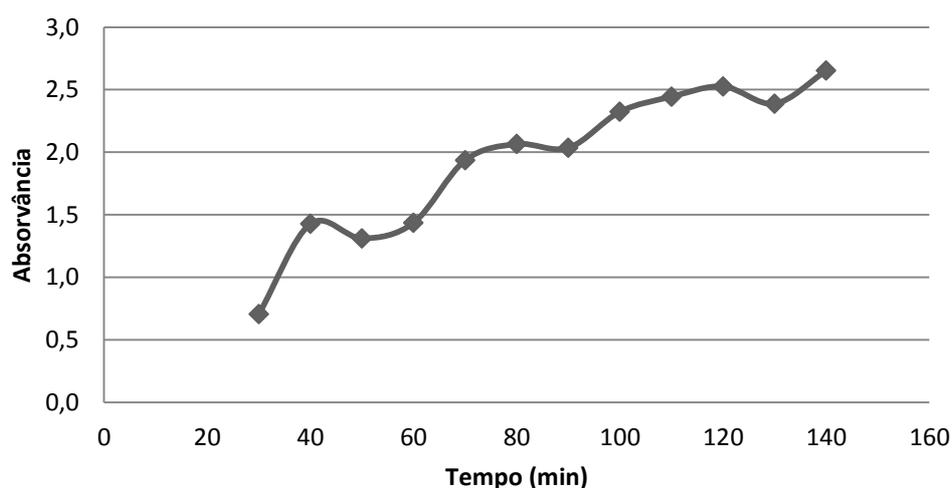


Figura 37 - Absorvância, a 550nm, ao longo do tempo do banho de coloração. Ensaio de coloração de algodão funcionalizado com 1% quitosano, na MATHIS a 40°C durante 140min.

Ao longo do tempo de realização deste ensaio, não foi possível observar o ponto de equilíbrio da absorvância. Pelo facto de na Figura 37 só se observar a fase de aumento da absorvância, concluiu-se que a velocidade de formação do corante foi superior à velocidade de ligação deste à malha. Como no ensaio do ponto 3.13.1 se observou o ponto de equilíbrio da absorvância, concluiu-se que o quitosano possui menos eficiência na fixação do corante do que o indosol.

No espectrofotómetro, mediu-se a força colorística das 12 amostras obtidas no final do processo de coloração, sendo que os resultados podem ser observados na Figura 38.

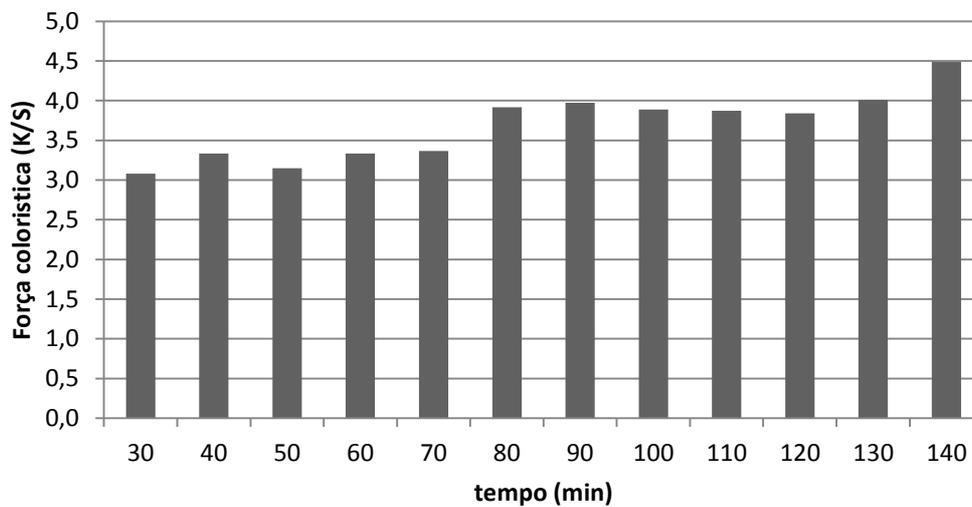


Figura 38 - Força colorística ao longo do tempo. Ensaio de coloração de algodão funcionalizado com quitosano, na MATHIS a 40°C durante 140min.

Para este ensaio constata-se que a força colorística aumenta gradualmente ao longo do tempo, o que leva a concluir que com mais tempo de processo seria possível obter valores de K/S mais elevados.

3.14 Ensaio de solidez à lavagem do quitosano com o método do Acid Orange

No ensaio de solidez à lavagem do quitosano com o método do acid orange foram obtidos resultados bastante inconclusivos, sendo impossível retirar conclusões significativas deste ensaio.

3.15 Estudo do efeito do tingimento de lã branqueada com extratos naturais

Neste ensaio optou-se pela utilização da lã, pois de todos os substratos têxteis é o que demonstra melhores resultados no processo de coloração. Antes da realização do processo de coloração, a lã foi sujeita ao tratamento de branqueamento.

No processo de coloração utilizou-se chá verde, vinho tinto de origem caseira, vinho verde tinto da adega de Ponte da Barca e açafraão como extratos naturais. No final do processo de coloração, submeteram-se as amostras a uma lavagem. O procedimento utilizado na realização deste ensaio pode ser consultado no ponto 2.18

Nas Figura 39 e Figura 40 encontram-se os resultados deste ensaio.



Figura 39 – Resultados do ensaio de coloração de lã branqueada com chá verde e vinho tinto de origem caseira.

No ensaio com o chá verde existe uma diferença visível entre a amostra em que se utilizou a enzima e amostra em que esta não foi empregue. A amostra com enzima está nitidamente mais escura pois a enzima foi capaz de transformar os compostos fenólicos do chá em compostos corantes. No final de uma lavagem, a amostra com enzima, não demonstra sinais de perda de cor.

Nas amostras coloridas com o vinho tinto caseiro, tanto a amostra em que se utilizou enzima como a amostra em que não se utilizou, apresentam cores bastante interessantes. A cor presente na amostra sem enzima foi obtida por transferência de massa, em que os compostos com cor presentes naturalmente no vinho se fixaram às fibras do têxtil. Na amostra com enzima obteve-se uma tonalidade diferente da amostra em que não se utilizou enzima, o que leva a concluir que a enzima transformou os compostos fenólicos em compostos coloridos. A enzima proporciona uma melhor solidez à lavagem, pois a amostra em que se utilizou a enzima demonstra menor perda de cor do que a amostra em que não se utilizou enzima.



Figura 40 - Resultados do ensaio de coloração de lã branqueada com vinho verde da adega de ponte da barca e açafião.

No ensaio em que se utilizou vinho verde da adega de Ponte da Barca, não se notaram diferenças tão evidentes entre a amostra com enzima e a amostra sem enzima como no ensaio em que utilizou vinho tinto caseiro. Este fenómeno é explicado pelo facto de que nos vinhos caseiros não ser efetuado um processo de filtração tão efetivo como o que é realizado nas adegas, levando a que fiquem mais resíduos no vinho, como restos de engaço e película da uva, sendo que é nestes resíduos que se encontra a maioria dos compostos fenólicos da uva. Como o vinho verde tinto da adega possui menos compostos fenólicos que o caseiro, a cor obtida no têxtil foi menos intensa que a obtida no ensaio com vinho caseiro.

Para o ensaio com açafião, a amostra sem enzima aparenta possuir um tom mais escuro do que a amostra com enzima, apesar disso a amostra em que se utilizou enzima possui melhor solidez à lavagem, pois perdeu menos cor do que a amostra sem enzima

4. CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES FUTURAS

Pelo facto do lyocell ser um substrato têxtil com baixa energia superficial, não se obtiveram grandes resultados quando este não era submetido a pré-tratamentos. Sendo que de todos os pré-tratamentos empregues no lyocell, os únicos que revelaram resultados positivos foram a funcionalização com quitosano e a cationização. Apesar da funcionalização por cationização ser mais efetiva, esta possui a desvantagem de ser mais nociva para o ambiente do que a funcionalização com quitosano.

Ao longo deste projeto utilizaram-se diversas lacases, tendo-se determinado a atividade enzimática de cada uma. Apesar da enzima sólida 3 ter sido a que demonstrou melhor atividade enzimática, devido a esta possuir um custo muito elevado, torna impraticável a sua utilização a nível industrial. Por isso optou-se pela utilização da enzima sólida 4, pois possui uma boa atividade enzimática relativamente às restantes e é uma enzima adequada para utilização industrial.

Na realização dos ensaios de coloração, utilizaram-se 3 tipos diferentes de equipamento: o banho termostaticado, a MATHIS e o Jet. Destes 3, foi no Jet onde se obteve melhor uniformidade da cor. Sendo que os melhores resultados foram obtidos com a enzima sólida 4 a 40°C durante 140min.

Nos ensaios no Jet em que se determinou a absorvância do banho de coloração, nunca se verificou uma grande diminuição da cor do banho. Em futuros ensaios poderia ser aumentado o tempo do processo de coloração, para testar se é possível um melhor esgotamento do corante no têxtil. A diminuição da cor do banho é bastante favorável, já que facilita o tratamento dos efluentes do processo.

Os ensaios realizados no equipamento MATHIS, a 40°C durante 140 min com a enzima sólida 4, que tinham como objetivo o estudo da influência do tempo do processo na cor do têxtil, foram bastante inconclusivos, deste modo, em ensaios futuros deveriam de ser realizados testes de solidez à lavagem, para se poder avaliar com mais exatidão o efeito do tempo na cor do têxtil.

Depois de otimizado o processo no Jet, o próximo passo seria passar para a escala industrial, em que as quantidades de banho de coloração seriam na ordem dos 200L.

No que consta aos extratos naturais, os melhores resultados foram obtidos com o vinho caseiro, por este conter mais compostos fenólicos que os restantes extratos. O seguinte passo seria a combinação de diferentes extratos, possibilitando a obtenção de diferentes cores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alvarenga, E. (2011). Characterization and Properties of Chitosan. In M. Elnashar, *Biotechnology of Biopolymers* (pp. 91-108). Rijeka: InTech.
- Bechtold, T., & Mussak, R. (2009). *Handbook of Natural Colorants*. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd.
- Borbély, É. (2008). Lyocell, The New Generation of Regenerated Cellulose. *Acta Polytechnica Ungarica*, 5, 11-18.
- Broadbent, A. (2001). *Basic principles of textile coloration*. Bradford: Society of Dyers and Colourists.
- Cabral, J. M., Aires-Barros, M. R., & Gama, M. (2003). *Engenharia Enzimática*. Lisboa: Lidel - Edições Técnicas Lda.
- Choudhury, A. (2006). *Textile preparation and dyeing*. Enfield: Science Publishers.
- CITEVE. (s.d.). *CITEVE*. Obtido em 16 de Abril de 2014, de <http://www.citeve.pt/artigo/solidez>
- Clark, M. (2011). *Handbook of textile and industrial dyeing*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited.
- Deshmukh, R. R., & Bhat, N. V. (2011). Pretreatments of Textiles Prior to Dyeing: Plasma Processing. In P. Hauser, *Textile dyeing* (pp. 33-56). Rijeka: InTech.
- Deshpande, S. D. (2001). Ecofriendly dyeing of synthetic fibres. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 26, 136-142.
- Faust, B. (1997). *Modern Chemical Techniques*. London: Royal Society of Chemistry.
- Fu, J., Nyanhongo, G., Gubitz, G., Cavaco-Paulo, A., & Kim, S. (2012). Enzymatic colouration with laccase and peroxidases: Recent progress. *Biocatalysis and Biotransformation*, 30, 125-140.
- Hardin, A. L. (1990). Industry Structure and the Marketing of Synthetic Fibers. In W. J. Hausman, *Business and Economic History* (Vol. 19, pp. 213-222). Virginia: Business History Conference.
- Hunger, K. (2003). *Industrial dyes - Chemistry, properties, applications*. Kelkheim: WILEY-VCH.
- Jarosz-Wilkolazka, A., & Polak, J. (2011). Structure/Redox Potential Relationship of Simple Organic Compounds as Potential Precursors of Dyes for Laccase-Mediated Transformation. *American Institute of Chemical Engineers*, 93-102.

- Jeon, J.-R., Kim, E.-J., Murugesan, K., & Park, H.-K. (2010). Laccase-catalysed polymeric dye synthesis from plant-derived phenols for potential application in hair dyeing: Enzymatic colourations driven by homo- or hetero-polymer synthesis. *Microbial Biotechnology*, 3, 324-335.
- Kin-fan, A., & Man-chong, W. (1 de Junho de 2006). Obtido em 11 de Março de 2014, de <http://www.adsaleata.com/Publicity/ePub/lang-eng/asid-75/article-418/EbookArticle.aspx>
- Kumar, M. (2000). A review of chitin and chitosan applications. *Reactive & Functional Polymers*, 46, 1-27.
- Kumbasar, E. (2011). *Natural dyes*. Rijeka: InTech.
- Lidija, F., Laine, J., Stenius, P., Stana-Kleinschek, K., Ribitsch, V., & Dolecek, V. (2004). Determination of Dissociable Groups in Natural and Regenerated Cellulose Fibers by Different Titration Methods. *Journal of Applied Polymer Science*, 92, 3186–3195.
- Mak, C., Yuen, C., Ku, S., & Kan, C. (2006). Low-temperature plasma treatment of Tencel. *The Journal of The Textile Institute*, 97, 533-540.
- Morozova, O., Shumakovich, G., Shleev, S., & Yaropolov, Y. (2007). Laccase–Mediator Systems and Their Applications: A Review. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 43, 523-535.
- Owen, T. (2000). *Fundamentals of modern UV-visible spectroscopy*. Germany: Agilent Technologies.
- Parvathi , C., Maruthavanan , T., & Prakash , C. (2009). Environmental impacts of textile industries. *The Indian Textile Journal*.
- Polak, J., & Jarosz-Wilkolazka, A. (2012). Fungal laccases as green catalysts for dye synthesis. *Process Biochemistry*, 47, 1295-1307.
- Randall, D. L. (1997). Instruments for the measurement of color. In AATCC, *Color technology in the textile industry* (pp. 9-17). Charlotte: American Association of Textile Chemists and Colorists.
- Shahidi, S., Wiener, J., & Ghoranneviss, M. (2013). Surface Modification Methods for Improving the dyeability of textile fabrics. In M. Günay, *Eco-friendly textile dyeing and finishing* (pp. 33-52). Rijeka: InTech.
- Shan, T. S. (2010). *Developing easy wash-out effect on cotton knitted fabrics dyed with reative dyes foam media*. Hong Kong: The Hong Kong Polytechnic University.
- Shore, J. (2002). *Colorants and Auxiliaries* (Vol. 1). Hampshire: Society of Dyers and Colourists.

- Shui, S., & Plastina, A. (2013). *World apparel fiber consumption survey*. Washington DC: Food and agriculture organization of the united nations and international cotton advisory committee.
- Suess, U. (2010). *Pulp bleaching today*. Berlin: De Gruyter.
- Vankar, P. (2000). Chemistry of Natural Dyes. *Resonance*, 5, 73-80.
- Woodings, C. (2001). *Regenerated Cellulose Fibres*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited.
- World Trade Organization. (2013). *World Trade Organization*. Obtido em 30 de Setembro de 2014, de http://www.wto.org/english/res_e/statis_e/trade_data_e.htm
- Zille, A. (2005). *Laccase Reactions for Textile Applications*. Guimarães: Universidade do Minho.

ANEXO 1 - CURVAS DE CALIBRAÇÃO

De modo a determinar a atividade enzimática das enzimas líquida, sólida 1, 2, 3 e 4 foram determinadas as suas curvas de calibração, procedimento deste ensaio pode ser consultado no ponto 2.1.2. As curvas de calibração obtidas encontram-se presentes desde Figura 41 até à Figura 45.

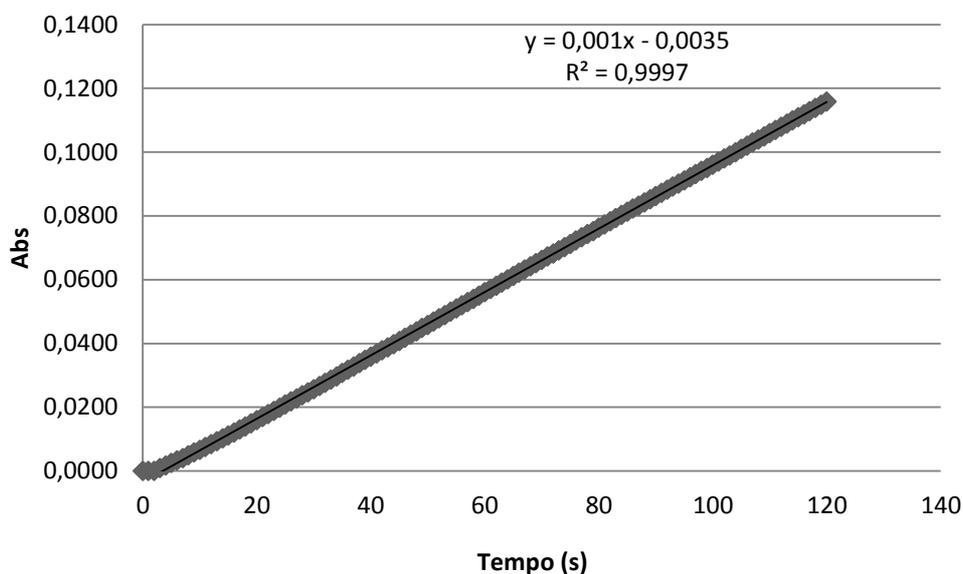


Figura 41 – Cinética enzimática da enzima líquida.

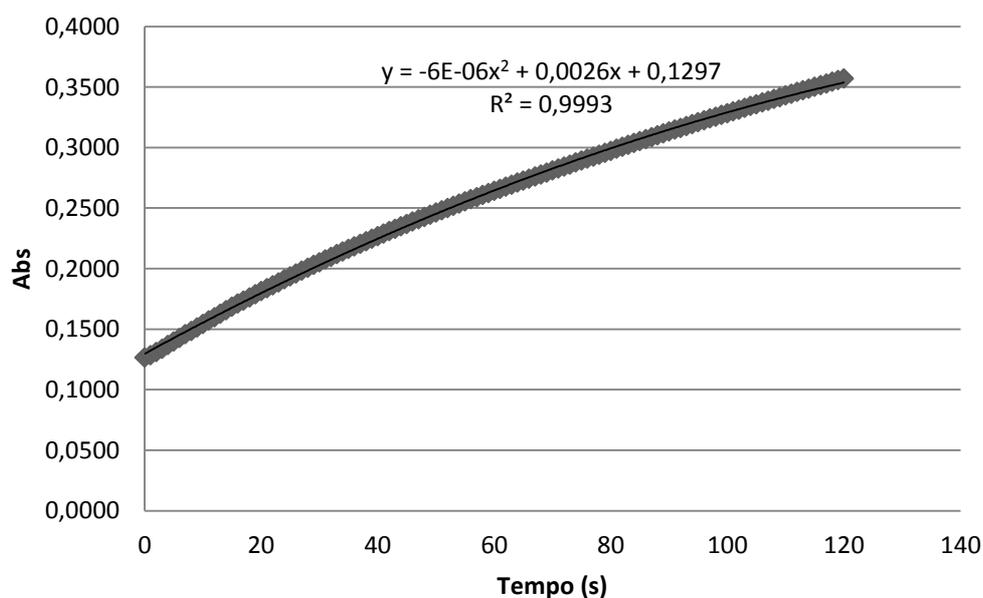


Figura 42 – Cinética enzimática da enzima sólida 1.

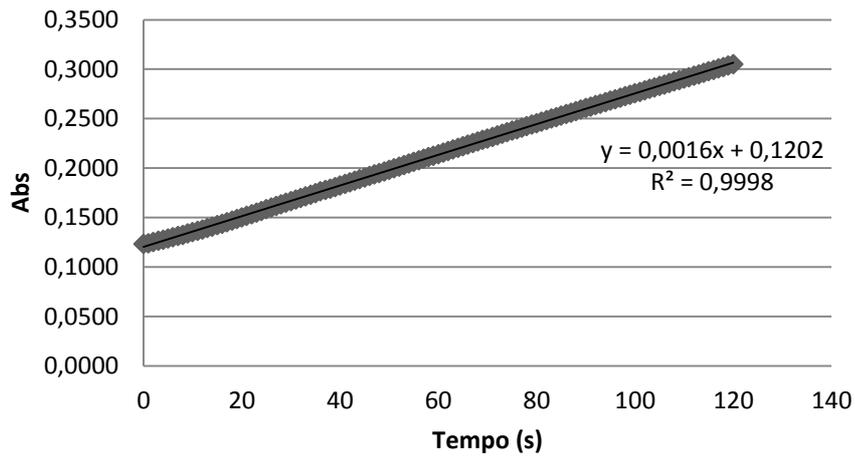


Figura 43 – Cinética enzimática da enzima sólida 2.

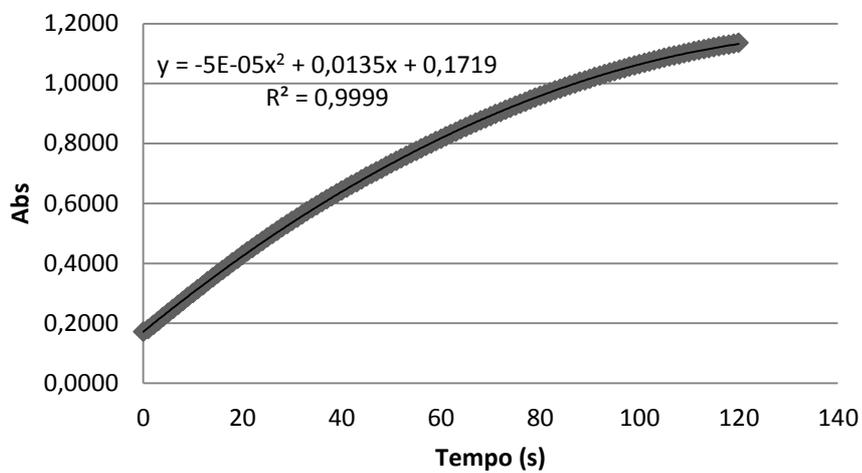


Figura 44 – Cinética enzimática da enzima sólida 3.

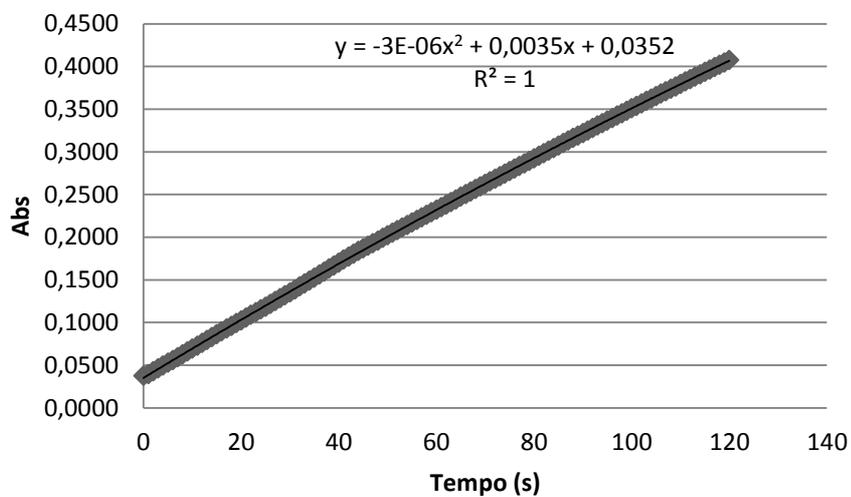


Figura 45 – Cinética enzimática da enzima sólida 4.

ANEXO 2 – EXEMPLOS DE CÁLCULO

Determinação da atividade enzimática

Para este exemplo utilizou-se os valores obtidos a partir do gráfico da cinética enzimática da enzima sólida 4.

Para o cálculo do valor da atividade enzimática utilizou-se uma forma mais simples da Equação 1, que se encontra presente na seguinte Equação 3:

$$\text{Atividade enzimática (U/mL)} = \text{declive} \times 0,0555 \times \text{fator de diluição}$$

Equação 3 – Equação simplificada da atividade enzimática.

O declive possui como unidades, min^{-1} , os restantes parâmetros não possuem unidades.

Para a determinação do valor do declive procedeu-se à determinação da derivada da equação presente na Figura 45, então temos:

$$y = -3 \times 10^{-6}x^2 + 0,0035x + 0,0352 \leftrightarrow y' = -6 \times 10^{-6}x + 0,0035$$

Em seguida, substituiu-se o valor de x por 0, para a obtenção do valor do declive da reta tangente no ponto inicial, em que se obteve o valor de 0,0035.

Por fim, sabendo o valor do declive e do fator de diluição, temos:

$$\text{Atividade enzimática (U/mL)} = 0,21 \times 0,0555 \times 10000 = 116,55$$

Portanto a enzima sólida 4 possui a atividade enzimática com o valor de 116,55 U/mL.

Determinação da força colorística

Para este exemplo utilizou-se o valor de $\%R_{\text{mínimo}}$, obtido a partir do espectrofotómetro, do ensaio de lyocell cru com 1% de quitosano em que se utilizou a enzima sólida 1.

Para a determinação da força colorística utilizou-se a Equação 2 que se encontra no ponto 1.5.3.3.

Sabendo que o valor de $\%R_{\text{mínimo}}$ tem o valor de 6,95, e que consequentemente o valor de $R_{\text{mínimo}}$ é 0,070 temos:

$$K/S = \frac{(1 - 0,070)^2}{2 \times 0,070} \leftrightarrow K/S = 6,229$$

Ou seja, o valor da força colorística da amostra de lyocell é 6,229.