

Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Ana Isabel Osório Pinheiro

Funcionalização de têxteis com óleos extraídos de resíduos e subprodutos de diferentes indústrias

Funcionalização de têxteis com óleos extraídos de resíduos e subprodutos de diferentes indústrias

Ana Isabel Osório Pinheiro

UMinho | 2025

janeiro de 2025



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Ana Isabel Osório Pinheiro

**Funcionalização de têxteis com óleos
extraídos de resíduos e subprodutos de
diferentes indústrias**

Dissertação de Mestrado
Mestrado em Engenharia Química e Biológica

Trabalho efetuado sob orientação da
**Professora Doutora Lígia Raquel Marona
Rodrigues**

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

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

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.

Licença concedida aos utilizadores deste trabalho



Atribuição-NãoComercial-SemDerivações
CC BY-NC-ND

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

[Esta é a mais restritiva das nossas seis licenças principais, só permitindo que outros façam download dos seus trabalhos e os compartilhem desde que lhe sejam atribuídos a si os devidos créditos, mas sem que possam alterá-los de nenhuma forma ou utilizá-los para fins comerciais.]

AGRADECIMENTOS

A dissertação em Engenharia Química e Biológica na Universidade do Minho culminou no estágio no CITEVE e escrita desta tese de mestrado. Durante este tempo, muitas foram as pessoas que me incentivaram, apoiaram e ajudaram. A essas pessoas gostaria de deixar algumas palavras.

Agradeço à Mestre Ana Margarida Fernandes que me supervisionou e me orientou no CITEVE ajudando sempre que possível e ensinando muito do que aprendi durante este período.

Agradeço igualmente à Doutora Carla Silva, diretora do Departamento de Química e Biotecnologia do CITEVE que teve um enorme contributo no sucesso desta dissertação e ajudou imenso no decorrer da mesma.

À Doutora Lúcia Rodrigues, orientadora na Universidade do Minho, pela compreensão, pragmatismo, disponibilidade, ensinamentos e apoio na dissertação, mas especialmente durante os 5 anos do curso, um enorme obrigada.

Um agradecimento especial à Joana e Beatriz que desde o início ao fim estiveram comigo e foram o suporte que muitas vezes precisei. À Joana por estando longe ou perto sempre me ter ajudado e acreditado em mim. À Beatriz por ter sido essencial durante este caminho, pelo companheirismo, amizade e apoio constante e por todas as vivências passadas lado a lado que irão permanecer para sempre comigo continuando certamente daqui em diante. A vocês, o meu genuíno obrigado!

Por último, um agradecimento sincero aos meus pais e irmãs por me permitirem concluir esta importante etapa da minha vida e me darem a oportunidade de desenvolver os meus conhecimentos académicos sem a menor das preocupações com total determinação, disciplina e apoio necessário.

Esta Dissertação de Mestrado foi realizada no âmbito do Projeto Integrado be@t – Bioeconomia Têxtil, para Reforço da Bioeconomia Nacional, financiado pelo Fundo Ambiental através da Componente 12 – Promoção da Bioeconomia Sustentável (Investimento TC-C12-i01– Bioeconomia Sustentável N.º 02/C12- i01/202), dos fundos europeus atribuídos a Portugal pelo Plano de Recuperação e Resiliência (PRR), no âmbito do Mecanismo de Recuperação e Resiliência da União Europeia (UE), enquadrado no Next Generation UE, para o período de 2021 - 2026.

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

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

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

Funcionalização de têxteis com óleos extraídos de resíduos e subprodutos de diferentes indústrias

RESUMO

A indústria têxtil enfrenta grandes desafios ambientais devido ao elevado consumo de água, poluição ambiental, emissões acentuadas de gases com efeito de estufa e produção de resíduos, sendo a segunda mais poluente a seguir aos combustíveis fósseis. Assim, este trabalho propõe uma abordagem sustentável aos acabamentos têxteis convencionais baseada na economia circular: a utilização de óleos naturais extraídos de resíduos e subprodutos agroindustriais para conferir propriedades antibacterianas, antioxidantes, hidrofóbicas e proteção UV a substratos têxteis 100% algodão.

Os resíduos/subprodutos utilizados para a extração de óleos naturais foram ouriços de castanha, lúpulo, dreche, podas de videira e caules de planta de tabaco. Os óleos naturais e malhas funcionalizadas foram analisados quanto ao seu conteúdo fenólico através do método *Folin-Ciocalteu* e quanto à sua atividade antioxidante recorrendo ao método DPPH. A atividade antibacteriana dos óleos foi avaliada contra a bactéria Gram-positiva *Staphylococcus aureus* pelo método de difusão em gota. A funcionalização têxtil foi efetuada por impregnação. A repelência à água foi avaliada pela medição do ângulo de contacto e a proteção UV dos materiais têxteis foi avaliada segundo a norma australiana/neozelandesa: AS/NZS 4399:1996 *Sun protective clothing- Evaluation and classification*.

Os resultados demonstraram que os óleos naturais de ouriços de castanha e caules de planta de tabaco e respetivos substratos têxteis funcionalizados apresentam maior concentração de compostos fenólicos e consequentemente maior percentagem de atividade antioxidante seguidos das podas de videira e da dreche. No que diz respeito à atividade antibacteriana, apenas o óleo de ouriços de castanha apresentou alguma inibição do crescimento bacteriano. A repelência à água verificou-se antes da lavagem em alguns substratos têxteis, mas perdeu-se após uma lavagem à exceção da condição Ouriços de castanha 0,25 mm 20% sólidos celulase + xilanase. Quanto à proteção UV, as malhas funcionalizadas com óleos de ouriços de castanha e caules de planta de tabaco apresentaram melhor desempenho com índices UPF 30 (muito bom) ou UPF 15 (bom).

Em síntese, foram desenvolvidos substratos têxteis funcionalizados com óleos naturais, conferindo-lhes propriedades antioxidantes, repelência à água e proteção UV, uma abordagem sustentável e promissora que evita o uso de produtos químicos nefastos ao meio ambiente.

Palavras-chave: Óleos naturais, substratos têxteis, funcionalização, resíduos, subprodutos

Functionalization of textiles with oils extracted from waste and by-products of different industries

ABSTRACT

The textile industry faces major environmental challenges due to high water consumption, environmental pollution, high emissions of greenhouse gases and waste production, the second most polluting after fossil fuels. Thus, this work proposes a sustainable approach to conventional textile finishes based on the circular economy: using natural oils extracted from waste and agro-industrial by-products to confer antibacterial properties, antioxidants, hydrophobic and UV protection to 100% cotton textile substrates.

The waste/by-products used to extract natural oils were chestnut hedgehogs, hops, brewer's spent grain, vine pruning and tobacco plant stems. Natural oils and functionalized fabrics were analyzed for phenolic content with the *Folin-Ciocalteu* method and antioxidant activity using the DPPH method. The antibacterial activity of oils was evaluated against the Gram-positive bacteria *Staphylococcus aureus* by the disk diffusion method. The textile functionalization was carried out by impregnation. Water repellency was assessed by measuring the contact angle and UV protection of textile materials was evaluated according to the Australian/New Zealand standard: AS/NZS 4399:1996 *Sun protective clothing- Evaluation and classification*.

The results showed that chestnut hedgehogs and tobacco plant stems natural oils and their functionalized textile substrates have higher concentrations of phenolic compounds and consequently higher percentage of antioxidant activity followed by pruning of vine and brewer's spent grain. Regarding the antibacterial activity, only the oil of chestnut hedgehogs showed some inhibition of bacterial growth. Water repellency was verified before washing in some textile substrates but lost after a wash, except for the condition Chestnut hedgehogs 0,25 mm 20% solids cellulase + xylanase. As for UV protection, the functionalized fabric with chestnut hedgehogs oils and tobacco plant stems showed better performance with UPF 30 (very good) or UPF 15 (good) indexes.

In conclusion, textile substrates functionalized with natural oils were developed, giving them antioxidant properties, water repellency and UV protection, a sustainable and promising approach that avoids the use of harmful chemicals to the environment.

Keywords: Natural oils, textile substrates, functionalization, waste, by-products

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	IX
ÍNDICE DE TABELAS	XII
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	XIII
1. Introdução	1
1.1. Contextualização e objetivos.....	1
1.2. Entidade de acolhimento.....	2
2. Estado da Arte	3
2.1. Indústria têxtil e o papel da bioeconomia circular	3
2.2. Resíduos/subprodutos	5
2.2.1. Ouriços de castanha	5
2.2.2. Lúpulo.....	6
2.2.3. Dreche	6
2.2.4. Podas de videira	7
2.2.5. Caules da planta do tabaco.....	8
2.3. Potencial bioativo dos resíduos/subprodutos	8
2.4. Funcionalização têxtil e a sua importância	10
2.4.1. Propriedade antioxidante	12
2.4.2. Propriedade antimicrobiana	13
2.4.3. Proteção ultravioleta (UV).....	13
2.4.4. Repelência à água	14
2.5. Papel dos óleos naturais na funcionalização têxtil	14
3. Materiais e Métodos	16
3.1. Materiais.....	16
3.1.1. Ouriços de castanha	16
3.1.2. Lúpulo.....	17
3.1.3. Dreche	17
3.1.4. Podas de videira	18
3.1.5. Caules de planta de tabaco.....	19
3.2. Reagentes.....	19
3.3. Métodos	20
3.3.1. Adequação do resíduo/subproduto	20
3.3.2. Condições de extração de óleos naturais do resíduo/subproduto	21
3.3.3. Filtração das infusões	23

3.3.4.	Obtenção dos óleos naturais por evaporação.....	25
3.3.5.	Funcionalização dos substratos têxteis com os óleos naturais.....	31
4.	Resultados e Discussão.....	35
4.1.	Extrações dos óleos naturais: infusões naturais	35
4.1.1.	Rendimentos de extração dos óleos naturais	36
4.1.2.	Conteúdo fenólico total das infusões	41
4.1.3.	Comprovação dos óleos naturais.....	49
4.1.4.	Conteúdo fenólico total dos óleos naturais.....	49
4.1.5.	Propriedade antioxidante dos óleos naturais.....	55
4.1.6.	Propriedade antibacteriana dos óleos naturais.....	56
4.1.7.	Caracterização química dos óleos naturais	58
4.1.8.	Caracterização colorimétrica dos óleos naturais	60
4.2.	Funcionalização dos substratos têxteis com os óleos naturais	62
4.2.1.	Conteúdo fenólico dos substratos têxteis	62
4.2.2.	Propriedade antioxidante dos substratos têxteis.....	63
4.2.3.	Repelência à água dos substratos têxteis	64
4.2.4.	Proteção UV dos substratos têxteis.....	68
4.2.5.	Caracterização colorimétrica dos substratos têxteis	69
4.2.6.	Caracterização química dos substratos têxteis.....	71
5.	Conclusão e Perspetivas Futuras	75
6.	Bibliografia	78
7.	Anexos.....	93

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Distribuição geográfica da indústria têxtil em Portugal (Costa et al., 2020).	3
Figura 2. Representação do equipamento utilizado para funcionalização de materiais têxteis por esgotamento (Mathis e Mehling, 2011).	11
Figura 3. Processo de impregnação de um material têxtil (adaptado de Heins et al., 2023).	11
Figura 4. Método de spray de um material têxtil.	12
Figura 5. Ouriços de castanha.	17
Figura 6. Lúpulo fresco descongelado.	17
Figura 7. Secador em tapete Roq tunnel T3080E.	18
Figura 8. Dreche seca.	18
Figura 9. Podas de videira secas.	19
Figura 10. Caules de planta de tabaco.	19
Figura 11. (a) Moinho de lâminas Retsch SM 300 utilizado na adequação dos resíduos/subprodutos; (b) (i) crivo 10 mm, (ii) crivo 4 mm, (iii) crivo 1 mm, (iv) crivo 0,25 mm.	21
Figura 12. Mathis Labomat.	21
Figura 13. Bomba de vácuo VWR VP 220.	23
Figura 14. Espectrofotómetro UV-vis SHIMADZU UV-2600i.	24
Figura 15. Evaporador Rotativo IKA RV 3 V.	25
Figura 16. Ensaio antibacteriano com inoculação de <i>S. aureus</i> . Ensaio em duplicado com (i) Dreche 0,25 mm 10% sólidos 100% H ₂ O; (ii) Caules de planta de tabaco 10% sólidos 100% H ₂ O; (iii) Ouriços 0,25 mm 10% sólidos 100% H ₂ O; (iv) Podas de videira 0,25 mm 10% sólidos 100% H ₂ O.	28
Figura 17. FTIR.	29
Figura 18. Malha 100% algodão com 2 gotas de óleo das condições (i) Dreche 0,25 mm 30% sólidos xilanase + pectinase; (ii) Caules de planta de tabaco 10% sólidos pectinase; (iii) Ouriços 0,25 mm 20% sólidos 100% H ₂ O; (iv) Podas de videira 0,25 mm 10% sólidos 100% H ₂ O.	29
Figura 19. Colorímetro Datacolor Spectro 750.	30
Figura 20. Gráfico do espaço de cores CIE L*a*b* (Adaptado de HunterLab, 2024).	30
Figura 21. Foulard Werner Mathis TYPE HVF 28691.	31
Figura 22. Secador Mathis AG CH-8155.	32
Figura 23. Tensiómetro Biolin Scientific Attension Theta Flex.	33
Figura 24. Rendimentos de extração dos óleos naturais em g _{óleo} /g _{resíduo} •mL em função das condições estudadas (a) 20% sólidos, (b) 10% sólidos para as granulometrias 0,25 mm, 1 mm e 4 mm – Ouriços de castanha.	37
Figura 25. Rendimentos de extração dos óleos naturais em g _{óleo} /g _{resíduo} •mL em função das condições estudadas (a) 20% sólidos, (b) 10% sólidos para as granulometrias 0,25 mm, 1 mm e 4 mm – Dreche.	38
Figura 26. Rendimentos de extração dos óleos naturais em g _{óleo} /g _{resíduo} •mL em função das condições estudadas (a) 20% sólidos, (b) 10% sólidos para as granulometrias 0,25 mm, 1 mm, 4 mm e 10 mm – Podas de videira.	40

Figura 27. Rendimentos de extração dos óleos naturais em $\text{g}_{\text{óleo}}/\text{g}_{\text{resíduo}} \cdot \text{mL}$ em função das condições estudadas (a) 20% sólidos, (b) 10% sólidos para a granulometria < 1 mm– Caules de planta de tabaco.	41
Figura 28. Concentração de compostos fenólicos das infusões em $\text{mgEAG}/\text{g}_{\text{resíduo}}$ em função das condições estudadas (a) 20% sólidos, (b) 10% sólidos para as granulometrias 0,25 mm, 1 mm e 4 mm– Ouriços de castanha. Os valores apresentados correspondem à média de 3 ensaios $\pm$ desvio padrão.	42
Figura 29. Concentração de compostos fenólicos das infusões em $\text{mgEAG}/\text{g}_{\text{resíduo}}$ em função das condições estudadas (a) 30% sólidos, (b) 20% sólidos– Lúpulo. Os valores apresentados correspondem à média de 3 ensaios $\pm$ desvio padrão.	45
Figura 30. Concentração de compostos fenólicos das infusões em $\text{mgEAG}/\text{g}_{\text{resíduo}}$ em função das condições estudadas (a) 20% sólidos, (b) 10% sólidos para as granulometrias 0,25 mm, 1 mm e 4 mm–Dreche. Os valores apresentados correspondem à média de 3 ensaios $\pm$ desvio padrão.	46
Figura 31. Concentração de compostos fenólicos das infusões em $\text{mgEAG}/\text{g}_{\text{resíduo}}$ em função das condições estudadas (a) 20% sólidos, (b) 10% sólidos para as granulometrias 0,25 mm, 1 mm, 4 mm, 10 mm– Podas de videira. Os valores apresentados correspondem à média de 3 ensaios $\pm$ desvio padrão.	47
Figura 32. Concentração de compostos fenólicos das infusões em $\text{mgEAG}/\text{g}_{\text{resíduo}}$ em função das condições estudadas (a) 20% sólidos, (b) 10% sólidos para a granulometria < 1 mm– Caules de planta de tabaco. Os valores apresentados correspondem à média de 3 ensaios $\pm$ desvio padrão.	48
Figura 33. Avaliação do comportamento das misturas extraídas por evaporação (b) óleo da condição Dreche 4 mm 10% s 100% Tampão Fosfato; (c) óleo da condição Ouriços 4 mm 10% s 100% Tampão Fosfato; (d) óleo da condição Podas de videira 4 mm 10% s 100% Tampão Fosfato; (e) Caules de planta de tabaco 10% s 100% Tampão Fosfato em comparação com (a) óleo de ricino.	49
Figura 34. Concentração de compostos fenólicos dos óleos naturais em $\text{mgEAG}/\text{g}_{\text{resíduo}}$ em função das condições estudadas (a) 20% sólidos, (b) 10% sólidos para as granulometrias 0,25 mm, 1 mm e 4 mm– Ouriços de castanha. Os valores apresentados correspondem à média de 3 ensaios $\pm$ desvio padrão.	50
Figura 35. Concentração de compostos fenólicos dos óleos naturais em $\text{mgEAG}/\text{g}_{\text{resíduo}}$ em função das condições estudadas (a) 20% sólidos, (b) 10% sólidos para as granulometrias 0,25 mm, 1 mm e 4 mm– Dreche. Os valores apresentados correspondem à média de 3 ensaios $\pm$ desvio padrão.	52
Figura 36. Concentração de compostos fenólicos dos óleos naturais em $\text{mgEAG}/\text{g}_{\text{resíduo}}$ em função das condições estudadas (a) 20% sólidos, (b) 10% sólidos para as granulometrias 0,25 mm, 1 mm, 4 mm e 10 mm– Podas de videira. Os valores apresentados correspondem à média de 3 ensaios $\pm$ desvio padrão.	53
Figura 37. Concentração de compostos fenólicos dos óleos naturais em $\text{mgEAG}/\text{g}_{\text{resíduo}}$ em função das condições estudadas (a) 20% sólidos, (b) 10% sólidos para a granulometria < 1 mm– Caules de planta de tabaco. Os valores apresentados correspondem à média de 3 ensaios $\pm$ desvio padrão.	54

Figura 38. Avaliação da propriedade antioxidante dos óleos naturais pelo método DPPH das condições estudadas. Os valores apresentados correspondem à média de 3 ensaios $\pm$ desvio padrão.	55
Figura 39. Ensaio antibacteriano com <i>S. aureus</i> dos óleos naturais (a) Ouriços 0,25 mm 10% sólidos 100% H ₂ O; (b) Dreche 0,25 mm 10% sólidos 100% H ₂ O; (c) Podas de videira 0,25 mm 10% sólidos 100% H ₂ O; (d) Caules de planta de tabaco 10% sólidos 100% H ₂ O; (e) Controlo positivo; (f) Controlo negativo.	58
Figura 40. Espectros de absorção de cor dos Ouriços 0,25 mm 20% sólidos 100% H ₂ O (FD= 213), Dreche 0,25 mm 30% sólidos xilanase + pectinase (FD= 179), Podas de videira 0,25 mm 10% sólidos 100% H ₂ O (FD= 209) e Caules de planta de tabaco 10% sólidos 100% H ₂ O (FD= 258).	59
Figura 41. Representação gráfica dos espectros FTIR dos óleos naturais.	60
Figura 42. Conteúdo fenólico dos substratos têxteis estudados e dos 2 controlos (malha 100% algodão e malha com pré-tratamentos). Os valores apresentados correspondem à média de 3 ensaios $\pm$ desvio padrão.	62
Figura 43. Propriedade antioxidante dos substratos têxteis funcionalizados e 2 controlos (malha 100% algodão e malha com pré-tratamentos). Os valores apresentados correspondem à média de 3 ensaios $\pm$ desvio padrão.	63
Figura 44. Ângulos de contacto ($^{\circ}$) obtidos para os substratos têxteis escolhidos– (a) Ouriços de castanha; (b) Dreche; (c) Podas de videira; (d) Caules de planta de tabaco– antes da lavagem. Os valores apresentados correspondem à média de 5 ensaios $\pm$ desvio padrão. ...	66
Figura 45. FTIR das malhas funcionalizadas com óleo natural de Ouriços 0,25 mm 10% sólidos 100% H ₂ O e das malhas controlo.	71
Figura 46. FTIR das malhas funcionalizadas com óleo natural de Dreche 0,25 mm 10% sólidos 100% H ₂ O e das malhas controlo.	72
Figura 47. FTIR das malhas funcionalizadas com óleo natural de Podas de videira 0,25 mm 10% sólidos 100% H ₂ O e das malhas controlo.	73
Figura 48. FTIR das malhas funcionalizadas com óleo natural de Caules de planta de tabaco 10% sólidos 100% H ₂ O e das malhas controlo.	74

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Recentes abordagens de funcionalização têxtil utilizando produtos naturais	16
Tabela 2. Lista dos reagentes e respetivo fabricante utilizados no trabalho	20
Tabela 3. Condições testadas na preparação das diferentes infusões	22
Tabela 4. Critérios para a caracterização das superfícies têxteis quanto à sua hidrofobicidade ou hidrofiliidade	33
Tabela 5. Classificação qualitativa da proteção UV	34
Tabela 6. Caracterização colorimétrica dos óleos naturais	61
Tabela 7. Substratos têxteis com tempos de absorção de água superior a 3 minutos.....	65
Tabela 8. Coordenadas de cor L^* , a^* , b^* e ΔE , K/S dos substratos têxteis com melhores resultados em termos de repelência antes e após a lavagem.....	67
Tabela 9. Substratos têxteis funcionalizados com índice de proteção UV bom ou muito bom	69
Tabela 10. Coordenadas de cor L^* , a^* , b^* e ΔE , K/S dos substratos têxteis com índice de proteção UV bom ou muito bom	70

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Atividade Antioxidante
ATP	Associação Têxtil e Vestuário de Portugal
C	Celulase
$C_{64}H_{124}O_{26}$	<i>Tween 80</i>
CAGR	<i>Compound Annual Growth Rate</i>
CO_2	Dióxido de Carbono
COPAM	Companhia Portuguesa de Amidos
CPT	Caules de Planta de Tabaco
DP	Desvio Padrão
DPPH	2,2-difenil-1-picrilhidrazil
EAG	Equivalente em Ácido Gálico
ECE	<i>European Colourfastness Establishment</i>
EtOH	Etanol
FD	Fator de Diluição
FTIR	<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>
GOTS	<i>Global Organic Textile Standard</i>
GRAS	<i>Generally Recognized As Safe</i>
H_2O	Água
IR	Infravermelha
Na_2CO_3	Carbonato de Sódio
$Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$	Fosfato de sódio dibásico heptahidratado
$NaH_2PO_4 \cdot H_2O$	Fosfato de sódio monobásico monohidratado
P	Pectinase
PIB	Produto Interno Bruto
PV	Podas de Videira
ROS	<i>Reactive oxygen species</i>
s	sólidos
<i>S. aureus</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
TF	Tampão Fosfato
TSA	<i>Tryptic Soy Agar</i>
UPF	<i>Ultraviolet Protection Factor</i>
u.a.	unidades arbitrárias
UV	Ultravioleta
X	Xilanase

1. Introdução

1.1. Contextualização e objetivos

Atualmente a indústria têxtil apresenta inúmeros desafios associados maioritariamente à poluição ambiental que esta acarreta. Aspetos como o consumo de grandes quantidades de água, poluição da água com químicos tóxicos, alta pegada de carbono, elevadas quantidades de resíduos sólidos são determinantes para esta ser considerada uma das indústrias mais poluentes, especificamente a segunda a seguir à produção de combustíveis fósseis (Teixeira *et al.*, 2023; Costa *et al.*, 2020; Shirvanimoghaddam *et al.*, 2020). Segundo a Comissão Europeia, esta indústria surge em quinto lugar das indústrias que mais quantidade de matérias-primas necessitam e mais gases efeito de estufa produzem. Anualmente, são gastos cerca de 79 bilhões de metros cúbicos de água (correspondente a 20% do consumo de água global), libertados 1,7 bilhões de toneladas de CO₂ e produzidos 92 milhões de toneladas de resíduos têxteis. Estima-se que em 2030, estes valores aumentem em 50% (Comissão Europeia, 2023; Šajn, 2019).

O cultivo de algodão representa um dos problemas da indústria têxtil com mais impacto ambiental e social. Concretamente, a produção desta fibra exige um elevado consumo de água. Para se produzir 1 kg de algodão são necessários cerca de 22000 L de água (Muthu *et al.*, 2012). De outro ponto de vista, a produção de uma *T-shirt* de algodão implica o uso de 2700 L de água e uma grande quantidade de químicos que afetam o solo, o ecossistema e a saúde populacional (Shirvanimoghaddam *et al.*, 2020).

Para além da produção dos têxteis, outro grande problema desta indústria consiste na reciclagem usada e o seu desperdício. Quando uma peça de roupa já não tem utilidade é descartada sendo o seu destino o aterro ou a incineração (Loetscher *et al.*, 2017). Assim, urge tornar a produção têxtil mais sustentável tendo por base a economia circular (Centobelli *et al.*, 2022).

Este trabalho explora uma abordagem sustentável e promissora nos acabamentos têxteis, uma vez que visa a utilização de óleos naturais extraídos de subprodutos e resíduos agroindustriais e consequente aplicação em substratos têxteis para atribuição de propriedades têxteis, nomeadamente propriedade antimicrobiana e antioxidante, hidrofobicidade, proteção UV. Desta forma, os materiais têxteis podem beneficiar diretamente das propriedades que os óleos naturais oferecem de uma forma mais ecológica e sem recurso a químicos.

Deste modo, os principais objetivos deste trabalho passam pela extração de óleos naturais de ouriços de castanha, lúpulo, dreche, podas de videira e caules de planta de tabaco e quantificação de compostos fenólicos presentes; estudo da influência das diferentes granulometrias e razão de biomassa/volume de solvente dos resíduos/subprodutos no rendimento de extração dos óleos; funcionalização dos substratos têxteis de algodão e estudo das propriedades supramencionadas nos materiais têxteis.

Este trabalho está inserido no Projeto Be@t (bioeconomia na indústria têxtil) que pretende revolucionar a Indústria Têxtil e Vestuário através da implementação e desenvolvimento de produtos e materiais têxteis rastreáveis, de origem biológica e com menor impacto ambiental do que os atualmente comercializados. Assim, os materiais utilizados são obtidos de matérias-primas de base renovável (fibras naturais, resíduos agroindustriais e florestais) sendo utilizadas tecnologias e processos de produção sustentáveis, abordagens de eco design e eco engenharia sempre com os conceitos de circularidade e sustentabilidade na base do projeto (CITEVE, 2024a).

1.2. Entidade de acolhimento

Este trabalho foi realizado no Departamento de Química e Biotecnologia do CITEVE (Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e Vestuário de Portugal).

O CITEVE é uma organização privada sem fins lucrativos, fundada em 1989, com sede em Vila Nova de Famalicão e outras delegações no Brasil, Tunísia, Argentina, Paquistão, Chile e Índia. Este centro compreende a certificação de produtos, ensaios laboratoriais, consultoria técnica e tecnológica, investigação e desenvolvimento (I&D) apoiando outras empresas do setor têxtil e vestuário, assente nos pilares da sustentabilidade e economia circular (CITEVE, 2024b).

2. Estado da Arte

Este capítulo tem como objetivo apresentar uma revisão do estado atual, oportunidades e desafios da indústria têxtil mais concretamente, na área dos acabamentos e funcionalização têxtil. Para além disso, refere-se a importância da valorização de resíduos e/ou subprodutos gerados por diferentes indústrias nacionais na funcionalização dos têxteis.

2.1. Indústria têxtil e o papel da bioeconomia circular

Segundo a Comissão Europeia, nas duas últimas décadas, a produção de têxteis duplicou. Em 2024, o mercado dos têxteis está avaliado em cerca de 156 biliões de euros, mundialmente. A nível europeu este mercado representa cerca de 50 biliões de euros correspondendo a 32% do mercado mundial. Para além disso, a taxa de crescimento anual composta (em inglês, *Compound Annual Growth Rate*, CAGR) esperada entre 2024 e 2028 é de 6,41%. Atualmente, os Estados Unidos da América, China, Turquia, Japão, Índia e Indonésia são os países em que o mercado têxtil tem mais expressão e consequente maior faturação (Statista, 2024).

Em Portugal, segundo a Pordata, em 2022, o setor têxtil e vestuário era responsável pela existência de 12208 empresas, representando cerca de 10% do volume de negócios da indústria transformadora nacional (ATP, 2024).

De acordo com o Banco de Portugal, em 2022, cerca de 61,5% correspondiam a microempresas, 0,63% a grandes empresas e as restantes a pequenas e médias empresas. Para além disso, em 2016, a indústria têxtil representava um peso de 4% no produto interno bruto (PIB) português. Relativamente à localização geográfica, a maioria do setor têxtil encontra-se na zona Norte do país, Centro e Área Metropolitana de Lisboa sendo que a restante se divide pelo Alentejo, Algarve, Madeira e Açores como representado na Figura 1.

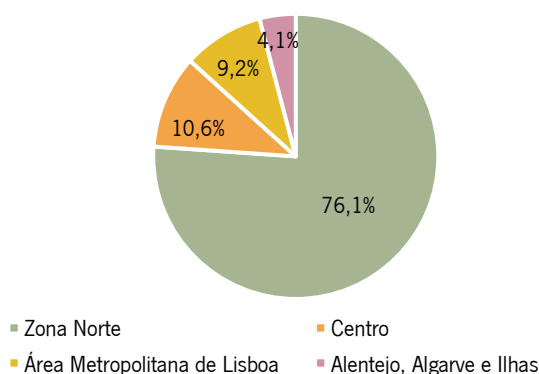


Figura 1. Distribuição geográfica da indústria têxtil em Portugal (Costa *et al.*, 2020).

A nível mundial, a economia circular e sustentabilidade estão a ganhar cada vez mais destaque no setor têxtil surgindo como oportunidades na redução do impacto ambiental e climático desta indústria (Shirvanimoghaddam *et al.*, 2020; Centobelli *et al.*, 2022). De uma forma geral, a economia circular está presente na adoção de processos sustentáveis, utilização de menor quantidade de recursos, reutilização dos mesmos e incorporação de resíduos têxteis em novos têxteis através da reciclagem (Hora *et al.*, 2023).

Segundo o Parlamento Europeu, a economia circular é um modelo de produção e consumo que prolonga o ciclo de vida dos produtos e reduz ao mínimo o desperdício. O objetivo passa pelo afastamento do modelo tradicional e linear que se baseia no padrão comprar-consumir-descartar, não havendo reaproveitamento dos materiais (Parlamento Europeu, 2023).

De acordo com a Comissão Europeia, a bioeconomia circular pode ser definida pela produção de recursos biológicos renováveis e consequente conversão do fluxo de resíduos em produtos de valor acrescentado, tais como rações animais, produtos biológicos, alimentos e bioenergia. Assim, o conceito de economia circular culmina numa definição mais atual: a de bioeconomia circular (Stegmann *et al.*, 2020).

O uso de algodão orgânico, com menor impacto ambiental do que o algodão convencional, a certificação GOTS (*Global Organic Textile Standard*) que atesta a utilização de fibras orgânicas em produtos têxteis provenientes de culturas tratadas com consumo reduzido de água e produtos não tóxicos, são algumas das tendências na tentativa de tornar este setor cada vez mais verde e sustentável (Centobelli *et al.*, 2022).

O tingimento com corantes naturais é uma abordagem mais sustentável em detrimento da utilização de corantes sintéticos de base fóssil e é uma realidade de muitas tinturarias nacionais (Centobelli *et al.*, 2022). No projeto *TexBion* da *Tintex Textiles* desenvolveram-se malhas a partir de biopolímeros renováveis tingidas com corantes naturais (Portugal Têxtil, 2023). A Tintex em parceria com a Circular Systems propõem a utilização de extratos vegetais de compostos de origem natural como tomilho, castanheiro, folhas de gambir, entre outros para o tingimento têxtil em substituição das substâncias químicas utilizadas que produzem efluentes tóxicos e nocivos (Portugal Têxtil, 2021). Mais recentemente, tem surgido na indústria a utilização de corantes produzidos por microrganismos como bactérias, fungos e microalgas (Kramar e Kostic, 2022).

Na área dos acabamentos têxteis têm surgido novas abordagens sustentáveis e com menor impacto ambiental: a Acatel produziu o *BioSoftener 4*, um acabamento feito à base de sementes de plantas e componentes de bioresíduos adequado para qualquer fibra que garante a redução até 60% da produção de CO₂ em comparação com produtos com desempenho semelhante (Jornal T, 2022); a *RDD Textiles*, empresa do setor têxtil, recentemente desenvolveu uma linha de roupa interior que integra fibra de banana na sua composição, uma forma inovadora de reaproveitamento de resíduos (Jornal T, 2024); a *Fafedry* propõe um acabamento semelhante ao desgaste *fade-out*, com menor impacto ambiental. Implementou um novo processo de tingimento recorrendo a resíduos como casca de romã, amoreira, ruiva dos tintureiros, etc. e com resultados promissores em termos de solidez à luz, lavagem e fricção, tornando-se uma opção ecologicamente responsável (Portugal Têxtil, 2024).

2.2. Resíduos/subprodutos

2.2.1. Ouriços de castanha

A castanha é um fruto de elevada importância comercial na Europa. Itália, França, Espanha e Portugal são os maiores produtores europeus de castanhas sendo a sua época de colheita no outono (Esposito *et al.*, 2019). A nível mundial, a China tornou-se o maior produtor de castanha chegando a produzir cerca de 1 milhão de toneladas deste fruto anualmente (Yang *et al.*, 2023).

Cerca de 85% do fruto é comestível, mas ainda assim geram-se grandes quantidades de subprodutos/resíduos, como folhas, ouriços, tegumentos externos e internos cuja utilidade é subestimada (Esposito *et al.*, 2019). Os ouriços de castanha representam cerca de 10% do peso do fruto sendo que o seu destino acaba por ser a incineração (Yang *et al.*, 2023).

Os ouriços de castanha são materiais lignocelulósicos caracterizados pela sua rigidez, dureza e impermeabilidade. Têm características hidrofóbicas graças à cera, resina e gordura que os constituem (Liang *et al.*, 2021). São compostos por baixas concentrações de proteína (3%) e lípidos (0,5%), elevadas quantidades de hidratos de carbono (60–80%) não digeríveis (lignanas, pectinas e fibras), água (20–30%). Além disso, os ouriços apresentam na sua constituição aminoácidos essenciais e não essenciais (1%) (Esposito *et al.*, 2019; Hu *et al.*, 2021; Pinto *et al.*, 2021).

Apesar disso, os ouriços de castanha são uma fonte rica em compostos biologicamente ativos, como compostos fenólicos (Squillaci *et al.*, 2017). Assim, foram reportadas atividade

antioxidante (Lameirão *et al.*, 2020), anticancerígena (Cacciola *et al.*, 2019), anti-inflamatória (Cerulli *et al.*, 2021), antibacteriana (Wang *et al.*, 2023a) dos compostos fenólicos presentes nos ouriços de castanha.

2.2.2. Lúpulo

O lúpulo (*Humulus lupulus* L.) é uma planta da família *Cannabaceae* e é um dos componentes principais na fabricação de cerveja influenciando o aroma, amargor e espuma da cerveja (González-Salitre *et al.*, 2023). Mundialmente produzem-se entre 80 mil e 100 mil toneladas desta planta, que é maioritariamente utilizada para a produção de cerveja (Karlovic *et al.*, 2020). A nível europeu produz-se cerca de 50 mil toneladas de lúpulo por ano.

O lúpulo tem na sua estrutura inflorescências (onde se localizam as flores) que desenvolvem cones onde estão acumulados os óleos e as resinas amargas da planta. Desta forma, o lúpulo é constituído por resinas (α -ácidos e β -ácidos), proteínas, compostos polifenólicos, gorduras, óleos, lípidos e celulose. Os óleos são importantes para a atribuição de aromas e sabores (Iglesias *et al.*, 2020; Sun *et al.*, 2022; González-Salitre *et al.*, 2023). Segundo Bedini *et al.* (2015), o lúpulo é uma fonte rica de óleos. A sua composição compreende proteínas e fibras (cerca de 23%), extrato livre de nitrogénio, cinzas e lípidos (cerca de 4,5%) (Karlovic *et al.*, 2020).

O facto desta planta ter na sua constituição compostos polifenólicos confere-lhe propriedades anti-inflamatória, antialérgica, antimicrobiana, antioxidante, antienvelhecimento, entre outras que alargam muito as suas aplicações (González-Salitre *et al.*, 2023).

2.2.3. Dreche

A dreche é o subproduto mais abundante da indústria cervejeira (Lynch *et al.*, 2016; Philippoussis, 2009). Mundialmente, produzem-se cerca de 39 milhões de toneladas de dreche por ano. Na Europa produzem-se cerca de 3,4 milhões de toneladas de dreche, cerca de 9% do produzido mundialmente. Por cada 100 L de cerveja produzida, são obtidos 20 kg de dreche (Ferrentino *et al.*, 2019), sendo que a maioria deste subproduto é utilizado como fonte de energia alternativa, ração animal, fertilizante ou desperdiçada apesar do seu enorme potencial de valorização.

No que diz respeito à sua composição, a dreche é um material lignocelulósico composto por 20–30% de proteína, 20–70% de fibras como hemicelulose, celulose e lignina,

cerca de 10% de lípidos, compostos fenólicos e cinzas (Philippoussis, 2009; Lynch *et al.*, 2016; Karlovic *et al.*, 2020; Chetrariu e Dabija, 2023; Macias-Garbett *et al.*, 2021).

A dreche, apresenta propriedades de interesse como por exemplo, atividade antioxidante e anti-inflamatória facultadas pelos compostos polifenólicos presentes, atividade anticancerígena e antidiabética (Lynch *et al.*, 2016; Ferrentino *et al.*, 2019; Chetrariu e Dabija, 2023).

2.2.4. Podas de videira

As podas de videira são resíduos florestais abundantes em matéria lignocelulósica e correspondem a cerca de 93% dos subprodutos gerados na viticultura (Jesus *et al.*, 2022). Portugal ocupa o 11º lugar entre os principais produtores e exportadores de vinho a nível mundial. Desta forma, geram-se muitos resíduos orgânicos (bagaço de uva, podas de videira, borras, entre outros). Dados de 2019 revelam que se produziu em Portugal, na Europa e no mundo, respetivamente cerca de $3,4 \times 10^5$, $5,8 \times 10^6$ e $1,3 \times 10^7$ toneladas de podas de videira (Pereira *et al.*, 2023). Assim, dado o fluxo de produção, geralmente estes resíduos acabam por ser queimados levando à libertação de gases nocivos ao ambiente.

O resíduo da poda de videira é uma fonte lignocelulósica constituída por uma percentagem significativa de celulose (cerca de 40%), hemicelulose (entre 6–27%), lignina (entre 26–47%) e outros componentes minoritários como lípidos, proteínas, vitaminas e compostos fenólicos (Jesus *et al.*, 2022; Pereira *et al.*, 2023).

De modo a solucionar o problema da geração destes resíduos, algumas estratégias têm sido implementadas. Jesus *et al.* (2017) propõem a implementação de duas auto hidrólises consecutivas seguidas de uma hidrólise enzimática e fermentação para a produção de bioetanol tendo como fonte de biomassa as podas de videira. Adicionalmente, durante este processo é possível recuperar alguns xilo-oligossacarídeos com potencial prebiótico e compostos fenólicos com atividade antioxidante, antimicrobiana, anti-inflamatória e anticancerígena. Araújo *et al.* (2023) propõem a obtenção de fibras de celulose a partir de podas de videira para a criação de produtos com valor acrescentado. As fibras de celulose podem ser aplicadas na produção de espumas, filmes, revestimentos, compósitos para a indústria automóvel, aeronáutica e civil, modificação de superfícies e dispositivos médicos (Abitbol *et al.*, 2016).

2.2.5. Caules da planta do tabaco

A planta do tabaco (*Nicotiana tabacum* L.) é uma importante cultura presente no mundo cultivada em diversas regiões como China, Índia, Brasil e EUA (Gao *et al.*, 2019; Sun *et al.*, 2019). Em 2022, a produção de caules de planta de tabaco atingiu as 5,8 milhões de toneladas, sendo que o descarte e a queima acabam por ser as soluções para estes resíduos contribuindo para poluição dos solos e liberação de toxinas ou gases com efeito de estufa (Hu *et al.*, 2024).

Alguns estudos reportam que o tabaco contém na sua constituição inúmeras substâncias com enorme potencial como alcaloides (onde se inclui a nicotina), polifenóis, terpenóides, óleos essenciais, compostos aromáticos álcoois, e fitoesteróis (Shen e Shao, 2006; Zou *et al.*, 2021a; Banožić *et al.*, 2020). Estes compostos apresentam propriedades antioxidante, anti-inflamatória e antimicrobiana (Zou *et al.*, 2021a).

2.3. Potencial bioativo dos resíduos/subprodutos

Os compostos bioativos são metabolitos secundários, ou seja, substâncias químicas encontradas em plantas, alimentos e outras fontes naturais (frutas, legumes, árvores, óleos, frutos secos e cereais) (Rani *et al.*, 2021; Pai *et al.*, 2022) e que podem ser extraídos por microrganismos (fungos, bactérias, vírus, algas, etc.). Quimicamente, estas substâncias são maioritariamente hidrofóbicas e apresentam uma solubilidade reduzida (Khezerlou e Jafari, 2020). A importância destes compostos reside nas suas inúmeras propriedades como atividade anti-inflamatória e antioxidante (redução da oxidação das células), antimicrobiana, anticancerígena e antidiabética (proteção do sistema imunitário) (Lemes *et al.*, 2022; Rani *et al.*, 2021).

Os compostos bioativos subdividem-se em diferentes grupos: terpenos e terpenóides (aproximadamente 25000 tipos), alcaloides (cerca de 12000 tipos) e compostos fenólicos (aproximadamente 8000 tipos) (Khezerlou e Jafari, 2020). Os compostos fenólicos são os metabolitos secundários mais abundantes nas plantas. Estes fitoquímicos são uma importante subclasse de compostos bioativos. São compostos que se degradam facilmente, sensíveis ao oxigénio, calor e luz (Ayad e Akkal, 2019; Khezerlou e Jafari, 2020).

A extração dos compostos fenólicos pode ser efetuada por diferentes métodos nomeadamente por solventes orgânicos; assistida por enzimas ou ultrassons; por Soxhlet; por fluídos supercríticos; entre outros (Shi *et al.*, 2022). Para além disso, a quantidade e tipo de compostos extraídos depende do método de extração utilizado, da natureza química e

propriedades destas substâncias, do tamanho das partículas, da presença de outros compostos que interfiram na extração e das condições de armazenamento. Assim, a eficiência de extração depende de outros fatores como o solvente, pH do meio, natureza do material, tempo de extração, temperatura, granulometria da matéria-prima e rácio sólido/líquido (Alara *et al.*, 2021).

Atualmente, um dos maiores problemas industriais é a produção de inúmeras quantidades de resíduos e subprodutos cujo descarte ou desperdício tem um enorme impacto ambiental (Reguengo *et al.*, 2022). Segundo a Comissão Europeia, o termo resíduo diz respeito a algo que sobra ou matéria que permanece após terem sido aplicados processos de recuperação do produto principal e subproduto refere-se a qualquer substância resultante do processo de produção em que a sua obtenção não é o objetivo primário (Comissão Europeia, 2024a; Comissão Europeia, 2024b).

Por todo o mundo são produzidos cerca de 190 milhões de toneladas de subprodutos como folhas, sementes, bagaços, cascas, melaços, caules, matérias-primas danificadas ou outros resíduos gerados ao longo do processo (Rațu *et al.*, 2023). Normalmente, o descarte desta matéria orgânica é feito em aterros com a libertação de gases com efeito de estufa, onde a proliferação de microrganismos aumenta e se ocupam grandes áreas de solo (Reguengo *et al.*, 2022).

Assim, a valorização destes subprodutos e resíduos em diferentes indústrias surge como uma alternativa e reduz a sua pegada ecológica. Atualmente esta matéria orgânica tem sido implementada na produção de energia como biogás, bioetanol e bio hidrogénio (Domínguez-Bocanegra *et al.*, 2015). Panzella *et al.* (2020) resume os diferentes compostos bioativos que podem ser extraídos de subprodutos frutíferos, vegetais e lignocelulósicos. Exemplos disso são as cascas de romãs ricas em elagitaninos como a pulicanina e punicalagina que apresentam atividade antioxidante e podem ser implementadas na cosmética, farmacêutica ou alimentação funcional (Sarkar *et al.*, 2024). As cascas de cebola são outro subproduto composto por substâncias bioativas que o podem tornar um ingrediente funcional com propriedades prebióticas. Para além disso, este subproduto pode ser utilizado como bio estimulante na proliferação do crescimento de microalgas ou ser integrado em processos fermentativos, hidrólise enzimática, entre outros. para a produção de ácidos orgânicos, polissacáridos, biocombustíveis e pigmentos (Zhang *et al.*, 2024).

Na indústria têxtil, os compostos bioativos extraídos de resíduos e subprodutos são igualmente implementados. Estas substâncias bioativas podem ser utilizadas como agentes antimicrobianos e corantes para o tingimento de substratos têxteis. Um exemplo disso é a utilização de extratos das folhas de canforeiro com potencial antibacteriano no tingimento de têxteis (Nguyen *et al.*, 2024).

2.4. Funcionalização têxtil e a sua importância

O mercado dos têxteis funcionais tem vindo a crescer ao longo dos anos. Em 2022, estava avaliado em 128,86 biliões de euros, esperando-se um crescimento a uma CAGR de 7,7% entre 2023 e 2031 (Growth Market Reports, 2024). A Ásia-Pacífico tem sido a região dominante neste mercado sendo responsável por 53,3% da receita em 2022. Já a Europa e os EUA assumem uma posição secundária neste mercado sendo que principalmente, a Alemanha, França, Itália e Reino Unido têm desenvolvido têxteis inovadores existindo muita margem de progressão (Grand View Research, 2023).

Assim, os têxteis inteligentes, técnicos ou funcionais possuem propriedades físicas e químicas específicas, para além das propriedades intrínsecas aos substratos têxteis (Liu *et al.*, 2019). Em particular, a funcionalização têxtil refere-se ao processo de incorporação de propriedades funcionais em têxteis como por exemplo, antioxidante, antimicrobiana, proteção UV, hidrofobicidade, hidrofiliidade, retardância à chama (Klinkhammer *et al.*, 2024), repelência a nódoas (Hanumansetty *et al.*, 2012), anti-vincos (Fang, 2018) e regulação de temperatura (Pakdel e Wang, 2023), entre outros. Estas funcionalidades podem ser incorporadas em vestuário de proteção, fardas, têxteis para a área do desporto, médica e automóvel (Klinkhammer *et al.*, 2024).

São muitos os métodos de funcionalização têxtil. Alguns dos mais utilizados na indústria têxtil são o esgotamento, impregnação e o *spray-coating* (Gries *et al.*, 2015; Singh, 2021).

O método de esgotamento consiste em introduzir o substrato têxtil num recipiente fechado (geralmente um aparelho de tingimento, por exemplo *Mathis Labomat*) numa solução aquosa com os agentes funcionais (banho de esgotamento), utilizando agitação contínua, controlo do tempo e temperatura tal como apresentado na Figura 2. A designação banho de esgotamento deve-se ao fato de a concentração do agente funcional na solução ir diminuindo gradualmente à medida que se fixa no material têxtil. O processo termina quando é alcançado

um estado de equilíbrio, ou seja, assim que a concentração do composto no substrato têxtil e na solução não apresentar alterações significativas (Cay *et al.*, 2009; Clark, 2011; Mathis e Mehling, 2011).



Figura 2. Representação do equipamento utilizado para funcionalização de materiais têxteis por esgotamento (Esquire Group, 2025).

A impregnação, representada na Figura 3, é um método contínuo que serve para fixação de um composto no têxtil. Primeiramente, os agentes de funcionalização são mantidos em contacto com o têxtil e posteriormente ocorre a fixação dos mesmos com o auxílio de rolos que exercem pressão no material têxtil. Neste processo, é necessário garantir que a solução aquosa contendo os agentes funcionais é distribuída uniformemente para assegurar a correta distribuição da funcionalidade no substrato têxtil. Após este processo é essencial proceder à fixação dos compostos no material têxtil sendo a exposição a temperaturas elevadas (termofixação) uma das técnicas mais utilizadas (Clark, 2011; Gries *et al.*, 2015; Mathis and Mehling, 2011).

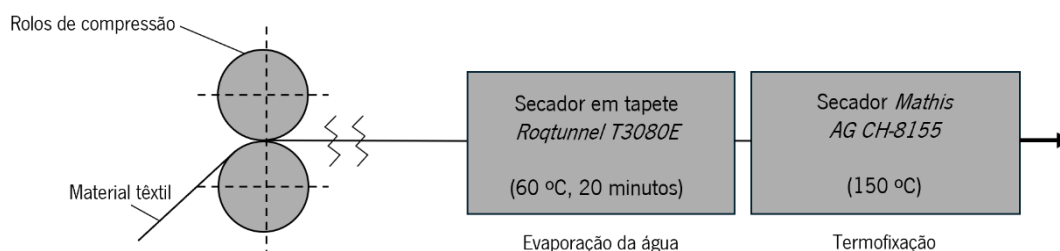


Figura 3. Processo de impregnação de um material têxtil (adaptado de Heins *et al.*, 2023).

O método *spray*, representado na Figura 4, é uma técnica de acabamento têxtil que emprega um dispositivo de pulverização, geralmente com ar comprimido para pulverizar o material têxtil com os agentes funcionais. Este processo possibilita uma elevada uniformidade

da funcionalização e a sua manutenção é fácil. Para além disso, é uma técnica que requer o uso de menor quantidade de água, produtos químicos e energia. Diferentes tipos de acabamentos funcionais como antimicrobiano, repelência à água e suavidade podem ser aplicados utilizando este processo (Pratibha *et al.*, 2024; Basyigit, 2021).

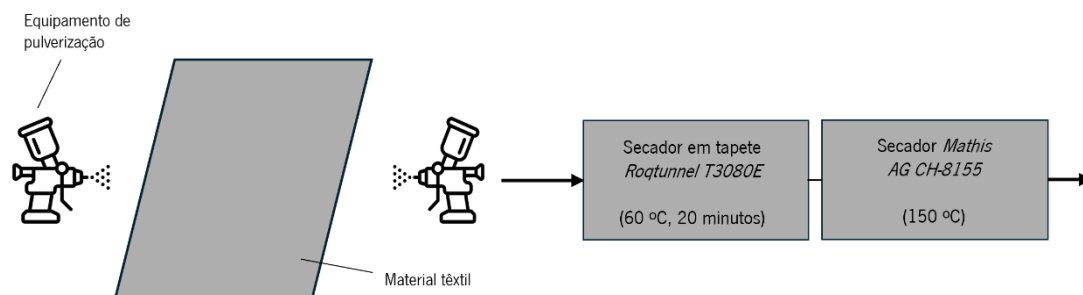


Figura 4. Método de spray de um material têxtil.

Como supramencionado, a sustentabilidade dos acabamentos têxteis tem ganho cada vez mais notoriedade, uma vez que permite obter excelentes resultados diminuindo o impacto ambiental e o consumo de recursos. Assim, seguidamente são inumerados alguns dos acabamentos têxteis mais utilizados na atualidade e a sua relevância na indústria têxtil.

2.4.1. Propriedade antioxidante

A proteção dos substratos têxteis contra a deterioração é algo vantajoso, porque contribui para o prolongamento da sua vida útil. A humidade nos substratos têxteis interfere negativamente na estrutura química da celulose, um dos principais componentes dos têxteis, contribuindo para a sua danificação. Por exemplo, os contaminantes presentes no ar como SO_2 , NO_2 e CO_2 podem-se transformar em ácido sulfúrico, nítrico e carbónico, respetivamente e reagir com a celulose desencadeando um processo de hidrólise das suas cadeias polisacarídicas. Este processo pode levar à rutura da estrutura da celulose e contribuir para a perda de resistência do substrato têxtil. A presença de humidade encontra-se adicionalmente ligada ao crescimento de microrganismos que degradam o substrato têxtil através de reações enzimáticas (Mazzon *et al.*, 2021; Di Carlo *et al.*, 2017).

Desta forma, os têxteis antioxidantes podem contribuir para a ausência destas reações pejorativas e servir conjuntamente como sistema de armazenamento e fornecimento de antioxidantes à pele. Os substratos têxteis antioxidantes regulam o equilíbrio dos níveis de Espécies Reativas de Oxigénio (ROS) e visam a sua neutralização, uma vez que estas são responsáveis pela degradação oxidativa dos materiais (Roy *et al.*, 2022). Assim, devido à presença destes antioxidantes a cor do têxtil permanece durante uma maior duração (Toussiro

et al., 2014). Toussiro *et al.* (2014) demonstrou a eficácia da funcionalização de substratos têxteis com extratos antioxidantes da planta da espécie *Hubera nitidissima* (família das dicotiledóneas) na proteção da cor quando aplicados testes de solidez à luz.

2.4.2. Propriedade antimicrobiana

Os substratos têxteis antimicrobianos são têxteis funcionais que impedem ou inibem o crescimento e proliferação de microrganismos como bactérias, fungos, vírus, algas e protozoários (Gulati *et al.*, 2022).

A atividade antimicrobiana é convencionalmente conferida aos têxteis através da integração de nanopartículas de prata (Mofidfar *et al.*, 2019) e cobre (Hussein *et al.*, 2024); de compostos naturais como a curcumina (Ahmed *et al.*, 2021), quitosano (Khan *et al.*, 2020), ciclodextrinas (Firmino *et al.*, 2024); ou processos químicos como o tratamento com plasma (Song *et al.*, 2019; Franco *et al.*, 2019; Tanasa *et al.*, 2023).

Assim, a implementação desta propriedade é igualmente útil, uma vez que está relacionada com a redução de odores, aumento da durabilidade do produto, melhoria do conforto e higiene e maior sustentabilidade do têxtil pela menor necessidade de lavagem do mesmo (Gao e Cranston, 2008).

2.4.3. Proteção ultravioleta (UV)

A radiação solar inclui a radiação infravermelha (IR), ultravioleta (UV), luz visível e outras radiações. Estas radiações apresentam diferentes gamas de comprimentos de onda (Bashari *et al.*, 2019; Akgun *et al.*, 2010).

De uma forma geral, os têxteis não tingidos apresentam baixa proteção UV. Após o tingimento e consequente atribuição de cor à peça, os índices UPF (*Ultraviolet Protection Factor*) dos substratos têxteis aumentam. Tal deve-se ao facto de os substratos têxteis mais claros refletirem a radiação solar de forma mais eficiente do que os mais escuros (Bashari *et al.*, 2019).

A proteção UV dos materiais têxteis pode ser alcançada através da utilização de óxidos metálicos (Schneider e Lim, 2018) e agentes sintéticos como corantes e pigmentos químicos (Lellis *et al.*, 2019) que têm um enorme impacto ambiental e por isso têm sido cada vez mais procuradas alternativas sustentáveis. A implementação de corantes e pigmentos naturais (Shahidi *et al.*, 2021; Kamboj *et al.*, 2024) ou óleos vegetais (Montenegro e Santagati, 2019) impõe-se como uma escolha viável e promissora.

2.4.4. Repelência à água

A repelência à água é um acabamento têxtil importante que acrescenta valor ao substrato têxtil, uma vez que impede a penetração da água na superfície têxtil tornando-a hidrofóbica. Esta propriedade é conferida aos têxteis através do revestimento com silicone, poliuretano, cera ou compostos fluorocarbonados, no entanto, estes últimos são muito prejudiciais ao meio ambiente uma vez que libertam compostos químicos tóxicos e se acumulam nos tecidos humanos e animais (Rungruangkitkrai *et al.*, 2024; Mohamed *et al.*, 2023). Assim, a União Europeia tem vindo a impor restrições no sentido de limitar a utilização destes produtos sendo que em 2021, a utilização dos compostos fluorocarbonados tornou-se muito restrita (Agência Europeia das Substâncias Químicas, 2024).

Assim, a hidrofobicidade do substrato têxtil pode ser implementada por diferentes técnicas mais ecológicas: utilização de plasma, *electrospinning*, abordagens sol-gel e encapsulação de substâncias naturais hidrofóbicas, como por exemplo óleos naturais, sílica (Mohamed *et al.*, 2023; Peng *et al.*, 2023; Stefanovic *et al.*, 2014). Os materiais impermeáveis funcionam como uma barreira à humidade, uma vez que os poros do substrato têxtil são bloqueados interferindo negativamente no conforto do utilizador. Assim, a solução passa pela criação de têxteis impermeáveis e respiráveis, ou seja, materiais têxteis que são impermeáveis à água líquida, mas permeáveis aos vapores do suor (Loghin *et al.*, 2018). A repelência à água é útil uma vez que pode ser aplicada em têxteis técnicos (equipamentos médicos e militares), têxtil lar (toalhas de malha) e vestuário (capas de chuva e roupa desportiva) (Loghin *et al.*, 2018; Uddin *et al.*, 2021).

2.5. Papel dos óleos naturais na funcionalização têxtil

Os óleos naturais são óleos não voláteis de origem animal ou vegetal. Estes tipos de óleos ao contrário dos óleos essenciais (voláteis) obtidos por destilação a vapor de matéria vegetal são normalmente obtidos a partir de partes de plantas por prensagem mecânica ou extração por solventes (McMullen, 2024). Estes óleos podem ser encontrados nas pétalas, flores, sementes, caules, folhas, raízes sendo armazenados nos pelos glandulares, células epidérmicas ou nas cavidades secretoras da parede celular das plantas (Mehta e MacGillivray, 2022; Sil *et al.*, 2020).

A maioria dos óleos naturais são incolores ou amarelo-pálido, líquidos à temperatura ambiente e possuem densidade inferior à água. Para além disso, os seus constituintes têm

baixo peso molecular e são solúveis na maioria dos solventes orgânicos e insolúveis em água (Sousa *et al.*, 2023).

A composição dos óleos naturais consiste numa mistura complexa de compostos orgânicos como terpenos, compostos fenólicos, cetonas, álcoois, ésteres, aminas e amidas, entre outros, responsável pelo seu odor (Liang *et al.*, 2023; Tariq *et al.*, 2024). Os flavonoides, alcaloides, taninos e fitoquímicos igualmente presentes nos óleos naturais possibilitam a sua capacidade antimicrobiana (Karagönlü *et al.*, 2018).

Os terpenos, compostos orgânicos naturais, são os componentes maioritários dos óleos naturais. Quimicamente são constituídos por unidades de isopreno (C_5H_8) sendo esta a sua unidade estrutural. Dependendo do número de carbonos da molécula, os terpenos podem classificados como monoterpenos ($C_{10}H_{16}$), sesquiterpenos ($C_{15}H_{24}$) e diterpenos ($C_{20}H_{32}$) (Kumar *et al.*, 2020; Sousa *et al.*, 2023).

Os óleos naturais têm inúmeras propriedades que os tornam verdadeiros aliados em diversas áreas como medicina, indústria alimentar, cosmética, têxtil (Żukowska e Durczyńska, 2024; Mehta e MacGillivray, 2022). Muitos óleos naturais apresentam atividade antiviral, antibacteriana, antioxidante, anti-inflamatória e inseticida. Kačániová *et al.* (2020) demonstraram as atividades antioxidante, antimicrobiana e anti biofilme do óleo de coentros e sugerem a sua aplicação no pão para inibir o crescimento de microrganismos como alternativa aos químicos utilizados.

A funcionalização têxtil pode estar presente através da integração de óleos naturais nos substratos têxteis podendo agregar valor aos substratos têxteis através de processos mais sustentáveis (Mohamed *et al.*, 2023 e El-Molla e El-Ghorab, 2022). Stefanovic *et al.* (2014) propõem a utilização de emulsões com óleos vegetais na redução dos vincos formados em substratos têxteis de algodão; Mohamed *et al.* (2023) referem a utilização de óleos vegetais como agentes de repelência à água, uma vez que estes são hidrofóbicos, não-tóxicos, biodegradáveis e *Generally Recognized As Safe* (GRAS); El-Molla e El-Ghorab (2022) exploram a utilização de ciclodextrinas na encapsulação de óleos essenciais tendo como objetivo a atribuição de fragrâncias e aromas a têxteis médicos; Tariq *et al.* (2024) fazem uma revisão sobre os mais recentes estudos sobre a microencapsulação de óleos essenciais e aplicação em substratos têxteis. Na Tabela 1, encontra-se um resumo das mais recentes abordagens sustentáveis de funcionalização têxtil.

Tabela 1. Recentes abordagens de funcionalização têxtil utilizando produtos naturais

Produto	Tipo	Propriedades	Aplicação	Referência
Óleos naturais	Óleo de colza	Repelência à água e redução de formação de vincos	Têxteis repelentes à água e têxteis com menos vincos	Stefanovic <i>et al.</i> (2014)
	Óleo de linhaça			
	Óleo de girassol			
	Azeite			
	Óleo de coco			
	Óleo de cártamo			
Extratos naturais	Extrato de pitaia	Corante, antibacteriana	Tingimento de têxteis; têxteis antibacterianos	Sadannavar <i>et al.</i> (2024)
	Extrato das folhas e caules de nim	Corante, antibacteriana, inseticida, antifúngico	Tingimento de têxteis; têxteis antimicrobianos	El-Salam <i>et al.</i> (2024)
	Extrato de pele de amendoim	Antioxidante, antibacteriana, proteção UV	Têxteis antioxidantes, antibacterianos e com proteção UV	Rehan <i>et al.</i> (2024)

3. Materiais e Métodos

Esta secção tem como objetivo apresentar e explicar os materiais e métodos utilizados ao longo do trabalho experimental para a obtenção de óleos naturais de subprodutos e resíduos agroindustriais e posterior funcionalização têxtil.

3.1. Materiais

Ao longo do trabalho experimental foram utilizados resíduos e subprodutos vegetais para a extração de óleos naturais

3.1.1. Ouriços de castanha

Os ouriços de castanha, ilustrados na Figura 5, foram um dos resíduos explorados neste projeto. Este resíduo foi fornecido por um produtor local e adequado para otimizar a extração de óleos.



Figura 5. Ouríços de castanha.

3.1.2. Lúpulo

O lúpulo, ilustrado na Figura 6, subproduto da indústria cervejeira foi fornecido pela Cervejaria Letra sob a forma de lúpulo fresco. O seu armazenamento e conservação foram assegurados pela congelação do mesmo até à sua utilização.



Figura 6. Lúpulo fresco descongelado.

3.1.3. Dreche

A dreche, foi igualmente cedida pela Cervejaria Letra, sendo um subproduto desta indústria. Neste caso, foi necessária a secagem do resíduo no secador em tapete *Roq tunnel* T3080E, apresentada na Figura 7, a 50 °C durante 5 dias com ventilação, até peso constante. Após a secagem, este resíduo, ilustrado na Figura 8, foi posteriormente adequado em diferentes granulometrias conforme explicado no subcapítulo 1.2.1. Adequação do resíduo/subproduto.



Figura 7. Secador em tapete *Roqtunnel/T3080E*.



Figura 8. Dreche seca.

3.1.4. Podas de videira

As podas de videira, ilustradas na Figura 9, foram cedidas pela Quinta de Amares. Primeiramente, o resíduo foi partido manualmente e seco a 50 °C no secador em tapete *Roqtunnel/T3080E da ROQ*, durante 1 dia. De seguida, as podas de videira foram moídas no primeiro crivo (10 mm) e secas novamente a 50 °C, durante 1 dia. Por fim, o resíduo foi adequado em diferentes granulometrias e seco no secador em tapete *Roqtunnel/T3080E*, a 50 °C, durante 1 dia (até peso constante).



Figura 9. Podas de videira secas.

3.1.5. Caules de planta de tabaco

Os caules de planta de tabaco apresentados na Figura 10 foram cedidos pela CETARSA, empresa espanhola que comercializa tabaco em rama. Neste caso, não foi necessária a adequação deste resíduo, uma vez que este já se encontrava com uma granulometria $< 1\text{ mm}$.



Figura 10. Caules de planta de tabaco.

3.2. Reagentes

Os reagentes utilizados ao longo deste trabalho, encontram-se na Tabela 2, com o seu respetivo fabricante.

Tabela 2. Lista dos reagentes e respetivo fabricante utilizados no trabalho

Reagentes	Fabricante
Etanol absoluto 99,8% (EtOH)	<i>Fisher Scientific</i> , Reino Unido
Fosfato de sódio dibásico heptahidratado ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	<i>Merck Millipore</i> , Alemanha
Fosfato de sódio monobásico monohidratado ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	<i>Merck Millipore</i> , Alemanha
<i>Tween 80</i> ($\text{C}_{64}\text{H}_{124}\text{O}_{26}$)	CRODA, Reino Unido
Amido cationizado	COPAM (Companhia Portuguesa de Amidos), Portugal
Carbonato de sódio (Na_2CO_3)	<i>Merck Millipore</i> , Alemanha
<i>Folin-Ciocalteu</i>	<i>PanReac AppliChem</i> , Espanha
Ácido gálico	<i>Fisher Scientific</i> , Alemanha
Celulase (NewCell Supreme 40000L)	<i>Aquitex</i> , Portugal
Pectinase (Newprep 3000L)	<i>NewEnzymes</i> , Portugal
Xilanase	<i>Sunson Enzymes</i> , China
ECE não fosfatado	<i>Enterprises Limited</i>

3.3. Métodos

Ao longo deste trabalho foram utilizados diferentes métodos nas várias etapas previstas, nomeadamente na adequação do resíduo, preparação das infusões, otimização das condições de extração dos óleos, filtração dos extratos, obtenção dos óleos naturais e funcionalização dos substratos têxteis.

3.3.1. Adequação do resíduo/subproduto

A adequação do resíduo/subproduto diz respeito à diminuição do tamanho e uniformização do tamanho de partícula para facilitar a extração dos óleos. A dreche, os ouriços de castanha e as podas de videira foram adequadas aos crivos 10 mm, 4 mm, 1 mm e 0,25 mm representados na Figura 11. (b) utilizando-se o moinho de lâminas *Retsch SM 300* apresentado na Figura 11. (a).

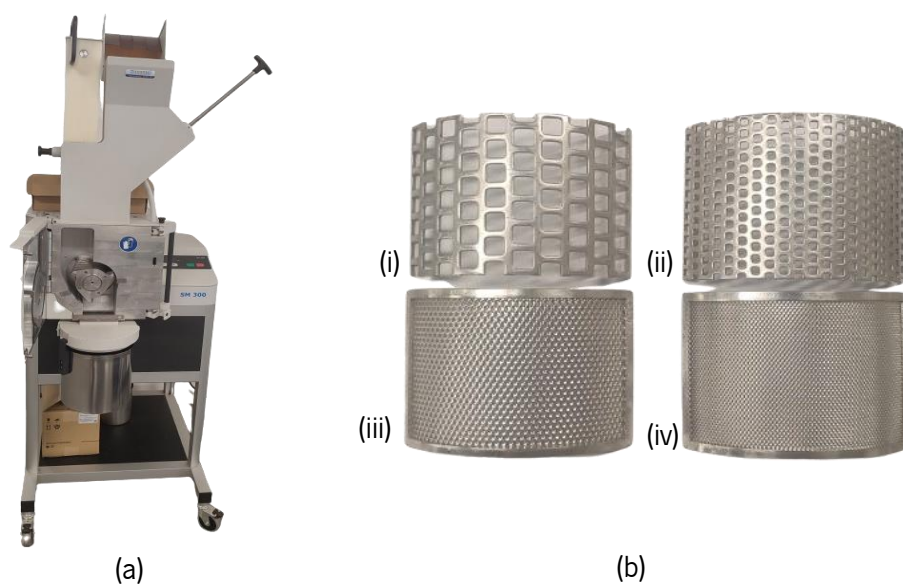


Figura 11. (a) Moinho de lâminas *Retsch SM 300* utilizado na adequação dos resíduos/subprodutos; (b) (i) crivo 10 mm, (ii) crivo 4 mm, (iii) crivo 1 mm, (iv) crivo 0,25 mm.

3.3.2. Condições de extração de óleos naturais do resíduo/subproduto

Posteriormente à adequação do resíduo/subproduto procedeu-se à obtenção das infusões no equipamento *Mathis Labomat*, apresentado na Figura 12, utilizado na indústria têxtil no tingimento por esgotamento à escala laboratorial.



Figura 12. *Mathis Labomat*.

Assim, para todas as condições testadas utilizou-se um volume de 150 mL de solvente em copos de 300 mL, a 50 °C durante 2 horas com gradiente de temperatura de 2 °C/min. As extrações efetuaram-se com diferentes solventes: 100% H₂O, 95% EtOH, 100% Tampão Fosfato e com diferentes quantidades de resíduo/subproduto (% de sólidos). Adicionalmente, foram testadas extrações enzimáticas com as seguintes concentrações: 1.67% (v/v) de celulase

(*NewCell Supreme 40000L*), 1,67% (v/v) de pectinase (*Newprep 3000L*) ou 33,3% (m/v) de xilanase, ou uma combinação de duas adequando-se a utilização de enzimas a cada resíduo/subproduto para maximizar o rendimento de extração. Para as condições enzimáticas, utilizou-se tampão fosfato (pH 7) como solvente, para manter o pH do meio constante. De uma forma sucinta, na Tabela 3 encontra-se o esquema representativo de todas as condições testadas ao longo do trabalho para cada granulometria de resíduos/subprodutos.

Tabela 3. Condições testadas na preparação das diferentes infusões

Resíduo/ Subproduto	Pré-tratamento	% sólidos	Solvente	Enzimas
Ouriços 0,25 mm Ouriços 1 mm Ouriços 4 mm Ouriços 10 mm	—	30% 20% 10%	95% EtOH 100% H ₂ O 100% Tampão Fosfato	Xilanase Celulase Xilanase + Celulase
Lúpulo fresco descongelado	—	30% 20%	50% EtOH 100% H ₂ O	Celulase Pectinase Celulase + Pectinase
	Ultrassons	6,67%	95% EtOH 50% EtOH	
Dreche 0,25 mm Dreche 1 mm Dreche 4 mm Dreche 10 mm	—	30% 20% 10%	95% EtOH 100% H ₂ O 100% Tampão Fosfato	Xilanase Pectinase Xilanase + Celulase Xilanase + Pectinase Pectinase + Celulase
Podas de videira 0,25 mm Podas de videira 1 mm Podas de videira 4 mm Podas de videira 10 mm	—	30% 20% 10%	95% EtOH 100% H ₂ O 100% Tampão Fosfato	Xilanase Celulase Celulase + Xilanase
Caules de planta de tabaco	—	20% 10%	95% EtOH 100% H ₂ O 100% Tampão Fosfato	Celulase Pectinase Celulase + Pectinase

3.3.3. Filtração das infusões

De seguida, procedeu-se à filtração das infusões na bomba de vácuo *VWR VP 220* apresentada na Figura 13, com papel de filtro 90 mm para separar a fase sólida (resíduo/subproduto) da fase líquida (mistura de solvente + solução extraída do resíduo).



Figura 13. Bomba de vácuo *VWR VP 220*.

3.3.3.1. Avaliação do teor fenólico das infusões pelo método *Folin-Ciocalteu*

Nesta etapa, procedeu-se à determinação da massa de compostos fenólicos presentes em todas as condições testadas da Tabela 2, em equivalente em ácido gálico (EAG), composto fenólico mais usado como referência neste ensaio, uma vez que é uma substância estável, com elevada pureza e económica (Martins *et al.*, 2021). O método *Folin-Ciocalteu* baseia-se numa reação oxidação-redução em que há transferência de eletrões do composto antioxidante para o reagente *Folin-Ciocalteu*, que atua como espécie oxidante. Mais detalhadamente, esta reação em que há transferência de eletrões para os complexos de ácido fosfotúngstico/fosfomolibdico presentes no reagente de *Folin-Ciocalteu*, em meio alcalino, permite que ocorra uma mudança de cor de amarelo para azul, na presença de compostos fenólicos. Os complexos azuis que se formam quando ocorre a reação são detetados num comprimento de onda 765 nm (Peréz *et al.*, 2023).

No que diz respeito à determinação da massa dos compostos fenólicos presentes nas infusões, preparou-se a solução de *Folin-Ciocalteu* e a solução de carbonato de sódio. Para além disso, determinou-se a curva padrão de ácido gálico que relaciona a massa de ácido gálico com a absorvância e permite a quantificação dos compostos fenólicos presentes nas amostras.

- **Solução de *Folin-Ciocalteu* 25% (v/v)**

Preparou-se uma solução de *Folin-Ciocalteu* 25% (v/v) em água destilada. Esta formulação deve ser preparada em ambiente escuro e no próprio dia do ensaio, uma vez que este é um reagente sensível à luz.

- **Solução de carbonato de sódio 3,8% (m/v)**

Preparou-se uma solução de carbonato de sódio 3,8% (m/v) em água destilada. Esta solução foi deixada em repouso por 12 horas e armazenada até 1 mês no frigorífico.

- **Curva padrão de ácido gálico**

Preparou-se uma solução *stock* de 1 g/L de ácido gálico em água. Seguidamente, preparam-se diluições intermédias a partir da solução *stock* para as seguintes concentrações: 100 mg/L, 200 mg/L, 300 mg/L, 400 mg/L, 500 mg/L, 600 mg/L, 700 mg /L, 800 mg/L, 900 mg/L. A água destilada foi utilizada como solvente de diluição.

Seguidamente, preparou-se a curva padrão. Retiraram-se 50 µL de cada diluição intermédia, adicionou-se 1 mL da solução de *Folin-Ciocalteu* 25% (v/v) e 4 mL da solução de carbonato de sódio 3,8% (m/v) em frascos de vidro. Foi incluído um branco: 50 µL de água destilada, 1 mL da solução de *Folin-Ciocalteu* 25% (v/v) e 4 mL da solução de carbonato de sódio 3,8% (m/v). As amostras reagiram durante 2 horas, à temperatura ambiente e em ambiente escuro. A leitura das mesmas foi efetuada em triplicado no suporte de amostras líquidas do espectrofotómetro UV-vis *SHIMADZU UV-2600i*, apresentado na Figura 14 no comprimento de onda 765 nm. A curva padrão obtida encontra-se na Anexo 1.



Figura 14. Espectrofotómetro UV-vis SHIMADZU UV-2600i.

Relativamente às infusões, aplicou-se o protocolo de forma análoga: 50 µL de infusão + 1 mL da solução de *Folin-Ciocalteu* 25% (v/v) + 4 mL da solução de carbonato de sódio 3,8% (m/v). O cálculo da massa de ácido gálico das infusões procede-se segundo a Equação 1, em que FD corresponde ao fator de diluição, nos casos aplicáveis.

$$m_{\text{ácido gálico}}(mg) = \frac{(Abs_{\text{medida}} - \text{Branco}) - \text{ordenada}_{\text{curva padrão}}}{\text{declive}_{\text{curva padrão}}} \times FD \quad \text{Equação 1}$$

De seguida, calculou-se a concentração de compostos fenólicos [fenólicos] ($mg_{EAG}/g_{\text{resíduo}}$) em cada amostra, tal como apresentado na Equação 2, em que V_{amostra} diz respeito a 50 μL da amostra em análise, neste caso infusão.

$$[\text{fenólicos}] \left(\frac{mg_{EAG}}{g_{\text{resíduo}}} \right) = \frac{m_{EAG \text{ média}} \times FD}{\frac{m_{\text{resíduo}}}{V_{\text{solução}}} \times V_{\text{amostra}}} \quad \text{Equação 2}$$

3.3.4. Obtenção dos óleos naturais por evaporação

Nesta etapa, utilizou-se o evaporador rotativo *IKA RV 3 V*, apresentado na Figura 15, para concentrar os óleos naturais presentes nas infusões.

O evaporador rotativo é um equipamento laboratorial constituído pelo condensador, banho de aquecimento e balão de evaporação. O banho de aquecimento aquece a mistura do balão de evaporação, promovendo a evaporação do solvente. O condensador arrefece o vapor que se gera e converte-o em líquido que é recolhido num frasco separado. Desta forma, este aparelho é útil para separar solventes de uma solução e é utilizado nos processos de evaporação, concentração e cristalização de produtos (IKA, 2024).

Assim, para cada condição testada mediu-se o volume de infusão obtida e procedeu-se à evaporação da mesma. O evaporador operou nas seguintes condições: $T_{\text{torre de arrefecimento}} = 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{banho de aquecimento}} = 33 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $v_{\text{agitação da bomba}} = 285 \text{ rpm}$.



Figura 15. Evaporador Rotativo *IKA RV 3 V*.

Após este processo foi possível calcular o rendimento das extrações tal como apresentado na Equação 3.

$$\text{Rendimento de Extração} \left(\frac{g_{\text{óleo}}}{g_{\text{resíduo}} \cdot \text{mL}} \right) = \frac{m_{\text{óleo}}}{m_{\text{resíduo}} \times V_{\text{líquido extração}}} \quad \text{Equação 3}$$

3.3.4.1. Estabilidade e conservação dos óleos naturais

Relativamente à estabilidade, após a obtenção dos óleos naturais por evaporação estes foram armazenados na estufa a 50 °C, durante 30 minutos. Posteriormente, os óleos foram colocados no exsicador até que a massa do óleo fosse constante. Esta etapa é necessária para remover a água que possa não ter sido evaporada concentrando o óleo.

No que diz respeito à conservação dos óleos, de seguida estes foram armazenados no frigorífico até nova utilização (avaliação das propriedades funcionais e aplicação nos substratos têxteis).

3.3.4.2. Teste preliminar para avaliação da existência de óleos naturais

Esta etapa teve como objetivo avaliar a existência de óleos naturais extraídos no evaporador rotativo e a sua comparação com o óleo de ricino. Este é um óleo vegetal utilizado comercialmente na indústria química obtido pela prensagem das sementes do ricino (Patel *et al.*, 2016). Assim, adicionou-se 30 mL de água destilada num gobelé e posteriormente 1 mL de óleo de ricino. Procedeu-se de forma análoga para quatro dos óleos extraídos dos diferentes resíduos/subprodutos: Ouriços de castanha 4 mm 10% s 100% Tampão Fosfato, Dreche 4 mm 10% s 100% Tampão Fosfato, Podas de Videira 4 mm 10% s 100% Tampão Fosfato e Caules de Planta de Tabaco 10% s 100% Tampão Fosfato. De acordo com o seu comportamento na água comparativamente com o óleo de ricino foi possível a atribuição da sua nomenclatura.

3.3.4.3. Avaliação do teor fenólico dos óleos naturais pelo método *Folin-Ciocalteu*

De forma análoga ao subcapítulo 3.3.3.1. Avaliação do teor fenólico das infusões pelo método *Folin-Ciocalteu*, aplicou-se o mesmo método para determinação do teor fenólico dos óleos naturais e calculou-se a massa de ácido gálico presente em cada amostra. Nesta etapa foi necessário diluir os óleos previamente. Utilizaram-se os seguintes fatores de diluição: Ouriços de castanha (FD=500); Dreche (FD=20); Podas de videira (FD=10); Caules de planta de tabaco (FD=100).

3.3.4.4. Avaliação das propriedades antioxidantes dos óleos naturais

As propriedades antioxidantes dos óleos foram avaliadas recorrendo-se ao método DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazil). Este é um teste colorimétrico em que os compostos antioxidantes doam eletrões para neutralizar o radical DPPH (Munteanu e Apetrei, 2021). Esta reação é acompanhada pela alteração de cor do DPPH de roxo para amarelo no comprimento

de onda 517 nm. O DPPH dissolve-se apenas em solventes orgânicos e a exposição à luz influencia a leitura de absorvância tendendo a diminuí-la, pelo que esta análise deve ser efetuada em ambiente escuro (Sadeer *et al.*, 2020).

Relativamente ao método DPPH, preparou-se uma solução *stock* de DPPH 0,024% (m/v) em etanol. De seguida, preparou-se uma solução de uso de DPPH 20% (v/v) a partir da solução *stock*. Posteriormente, adicionou-se 150 µL de cada óleo diluído a 6 mL de solução de uso de DPPH 20% (v/v), homogeneizou-se no *vortex* e deixou-se reagir por 2 horas. Após a reação, a absorvância foi lida a 517 nm no espectrofotómetro UV-vis *SHIMADZU UV-2600i*. O etanol foi usado como branco. O cálculo da percentagem de atividade antioxidante (AA) em cada amostra foi realizado segundo a Equação 4.

$$AA (\%) = \frac{Branco - Abs_{medida}}{Branco} \times 100 \quad \textbf{Equação 4}$$

As condições analisadas recorrendo a este método foram Dreche 0,25 mm 10% sólidos 100% H₂O, Ouriços 0,25 mm 10% sólidos 100% H₂O, Podas de videira 0,25 mm 10% sólidos 100% H₂O e Caules de planta de tabaco 10% sólidos 100% H₂O. Previamente, utilizou-se um fator de diluição 50, sendo água destilada o solvente, para todas as condições. Isso porque, sendo os óleos hidrofóbicos, a diluição facilita a interação dos compostos antioxidantes do óleo com o etanol e o DPPH (Gulcin e Alwasel, 2023). Para além disso, a diluição foi necessária, uma vez que a adição da solução de uso de DPPH diretamente no óleo natural causava a deposição e a coagulação do mesmo no fundo do tubo de ensaio interferindo posteriormente na leitura da absorvância.

3.3.4.5. Avaliação das propriedades antibacterianas dos óleos naturais

As propriedades antimicrobianas foram avaliadas pelo método de difusão em gota. O microrganismo utilizado foi *S. aureus*. O microrganismo foi inoculado na fase de crescimento tendo sido feitas diluições sucessivas até à concentração de 10⁸ UFC/mL. De seguida, retirou-se 1 mL da suspensão bacteriana e adicionou-se a 150 mL de meio TSA (*Tryptic Soy Agar*). Posteriormente, em ambiente assético colocaram-se 5 mL da mistura anterior em placas de Petri e após esta solidificar adicionou-se 50 µL de cada óleo em duplicado. Para além disso, foram utilizados 2 controlos: controlo positivo que valida o ensaio antibacteriano, ou seja, utilizou-se uma malha antibacteriana, onde se obteve um halo de inibição e o controlo negativo em que se adicionou uma gota de água destilada, solvente utilizado na extração dos óleos naturais testados, onde não se formou halo de inibição.

As condições testadas neste ensaio foram: Ouriços 0,25 mm 10% sólidos 100% H₂O, Dreche 0,25 mm 10% sólidos 100% H₂O, Podas de videira 0,25 mm 10% sólidos 100% H₂O e Caules de planta de tabaco 10% sólidos 100% H₂O. Foram escolhidas estas quatro condições, em que o solvente utilizado foi água, para garantir que as enzimas ou o etanol utilizado na extração não interferissem na atividade antimicrobiana a ser estudada. Na Figura 16, encontram-se os ensaios antibacterianos realizados para as condições estudadas.

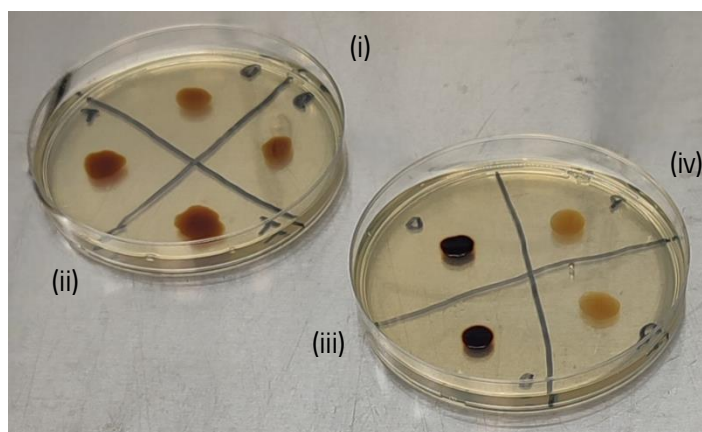


Figura 16. Ensaio antibacteriano com inoculação de *S. aureus*. Ensaio em duplicado com (i) Dreche 0,25 mm 10% sólidos 100% H₂O; (ii) Caules de planta de tabaco 10% sólidos 100% H₂O; (iii) Ouriços 0,25 mm 10% sólidos 100% H₂O; (iv) Podas de videira 0,25 mm 10% sólidos 100% H₂O.

3.3.4.6. Caracterização química dos óleos naturais

Para caracterizar quimicamente os óleos extraídos recorreu-se a duas técnicas diferentes: espectroscopia UV-vis e espectroscopia infravermelha por transformada de *Fourier* (FTIR, *Fourier-transform infrared spectroscopy*).

A espectroscopia UV-vis permitiu obter o espectro de absorção de cor na gama de comprimento de onda 200-700 nm para cada óleo analisado, isto é, permitiu obter os valores de absorvância em função do comprimento de onda. Assim, pesou-se uma massa idêntica de óleo das quatro condições testadas: Ouriços 0,25 mm 20% sólidos 100% H₂O, Dreche 0,25 mm 30% sólidos xilanase + pectinase, Podas de videira 0,25 mm 10% sólidos 100% H₂O e Caules de planta de tabaco 10% sólidos 100% H₂O, per fez-se com água num balão volumétrico de 25 mL e homogeneizou-se. Seguidamente, retirou-se o espectro de cada amostra no espectrofotómetro.

Para a espectroscopia infravermelha por transformada de *Fourier* utilizou-se o equipamento *PerkinElmer Precisely Spectrum 1* apresentado na Figura 17. Aplicou-se uma gota de cada óleo testado: Ouriços 0,25 mm 10% sólidos 100% H₂O, Dreche 0,25 mm 10% sólidos

100% H₂O, Podas de videira 0,25 mm 10% sólidos 100% H₂O e Caules de planta de tabaco 10% sólidos 100% H₂O no equipamento e determinaram-se os espectros infravermelhos de absorção dos óleos, ou seja, obtiveram-se os gráficos da transmitância em % em função da frequência em cm⁻¹, na gama de 500-4000 cm⁻¹.



Figura 17. FTIR.

3.3.4.7. Caracterização colorimétrica dos óleos naturais

Nesta etapa, aplicaram-se duas gotas de óleo das seguintes condições: Dreche 0,25 mm 30% sólidos xilanase + pectinase, Caules de planta de tabaco 10% sólidos pectinase, Ouriços 0,25 mm 20% sólidos 100% H₂O e Podas de videira 0,25 mm 10% sólidos 100% H₂O a uma porção de malha 100% algodão tal como representado na Figura 18.

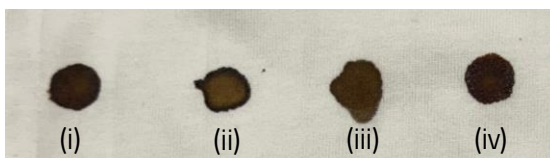


Figura 18. Malha 100% algodão com 2 gotas de óleo das condições (i) Dreche 0,25 mm 30% sólidos xilanase + pectinase; (ii) Caules de planta de tabaco 10% sólidos pectinase; (iii) Ouriços 0,25 mm 20% sólidos 100% H₂O; (iv) Podas de videira 0,25 mm 10% sólidos 100% H₂O.

De seguida, estas amostras foram analisadas no colorímetro *Datacolor Spectro 750*, apresentado na Figura 19. Para isso, colocou-se cada amostra no equipamento e na escala de cor CIE L*a*b* retirou-se as coordenadas de cor L*a*b*, o ΔE e o K/S, parâmetros essenciais para caracterizar os substratos têxteis relativamente à sua cor.



Figura 19. Colorímetro *Datacolor Spectro 750*.

Explicando mais pormenorizadamente cada parâmetro do espaço de cores CIE (Comissão Internacional de Iluminação) apresentado na Figura 20: L^* diz respeito à luminosidade, representando o par de cores preto/branco, isto é, um maior valor de L^* indica coloração brilhante e clara e um menor valor de L^* indica coloração escura e preta; a^* refere-se à coordenada vermelho/verde, ou seja, um maior valor de a^* , indica coloração vermelha e um menor valor de a^* indica coloração verde e b^* representa o par de cores amarelo/azul, sendo que um maior valor de b^* indica a tonalidade amarela e um menor valor de b^* indica a coloração azul (Almeida *et al.*, 2021). ΔE é uma medida que expressa a diferença total de cor e quantifica o grau de variação entre uma cor padrão e outra em análise, de acordo com a percepção visual humana. Quanto maior o valor de ΔE , mais distintas são as cores, sendo que para $\Delta E=0$, as cores são idênticas. Por último, K/S é um parâmetro que diz respeito à força/intensidade da cor do material têxtil. Quanto maior o valor de K/S, mais intensa é a cor do substrato têxtil (Becerir, 2017).

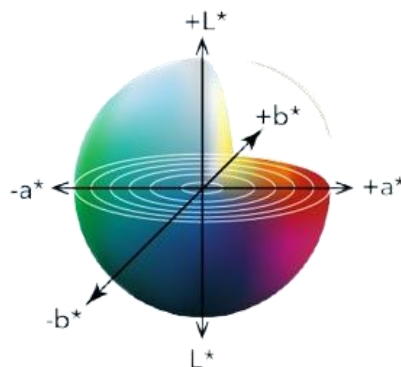


Figura 20. Gráfico do espaço de cores CIE $L^*a^*b^*$ (Adaptado de HunterLab, 2024).

3.3.5. Funcionalização dos substratos têxteis com os óleos naturais

A funcionalização dos substratos têxteis com os óleos naturais foi feita por impregnação no *Foulard Werner Mathis TYPE HVF 28691* apresentado na

Figura **21**. Para isso foi utilizada pressão de 3 bar e velocidade dos rolos de 2 m/min.



Figura 21. *Foulard Werner Mathis TYPE HVF 28691*.

A composição dos substratos têxteis utilizada foi malha 100% algodão sendo que antes da funcionalização estes foram lavados com detergente ECE não fosfatado a 40 °C durante 30 minutos numa máquina de lavar doméstica. Esta etapa foi essencial para remover resíduos, parafinas, óleos e outras impurezas que podiam estar depositadas na malha. Prepararam-se formulações com os diferentes óleos seguindo a seguinte composição: 9 mL de solução stock de amido cationizado 6% (m/v) em água, 16 mL de água destilada, 0,5 mL de *Tween 80* e 900 µL de óleo natural. Posteriormente, as formulações foram filtradas para remover impurezas das mesmas, permitir a uniformidade de aplicação da formulação no substrato têxtil e melhorar a sua adesão. Seguidamente, procedeu-se ao cálculo do *pick-up*, apresentado na Equação 5, que diz respeito à eficiência de impregnação da formulação no substrato têxtil (Repon *et al.*, 2022).

$$\text{Pick - up (\%)} = \frac{\text{Peso amostra molhada} - \text{Peso amostra seca}}{\text{Peso amostra seca}} \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

O substrato têxtil foi mergulhado na formulação e seguidamente foi funcionalizado, passando-o 2 vezes em direções opostas no *Foulard* para garantir homogeneidade no processo de impregnação. Posteriormente, as malhas foram secas no secador em tapete *Roq tunnel T3080E* da *ROQ*, a 60 °C durante 20 minutos, e por fim foram termofixadas a 150 °C durante 5 minutos, no secador *Mathis AG CH-8155*, apresentado na Figura 22, para garantir a fixação da formulação no substrato têxtil.



Figura 22. Secador *Mathis AG CH-8155*.

3.3.5.1. Avaliação do teor fenólico dos substratos têxteis

De forma análoga ao explicado no subcapítulo 3.3.3.1. Avaliação do teor fenólico das infusões pelo método *Folin-Ciocalteu* aplicou-se o mesmo procedimento, com as seguintes alterações: pesou-se 100 mg de substrato têxtil funcionalizado e adicionou-se 1 mL da solução de *Folin-Ciocalteu* e 4 mL da solução de carbonato de sódio 3,8% (m/v). Deixou-se reagir por 2 horas e posteriormente leu-se a absorvância no comprimento de onda 765 nm. Este procedimento foi aplicado apenas às 3 malhas cujos óleos apresentavam maior concentração de compostos fenólicos, aos substratos têxteis com as condições Podas de videira 1 mm 10% s 100% H₂O e Dreche 0,25 mm 10% s 100% H₂O e aos 2 controlos (malha 100% algodão e malha com os pré-tratamentos).

O cálculo da massa de ácido gálico presente foi efetuado tal como apresentado na Equação 1 do subcapítulo 3.3.3.1. Avaliação do teor fenólico das infusões pelo método Folin-Ciocalteu. Posteriormente, calculou-se a concentração de compostos fenólicos, [fenólicos] ($m_{EAG}/mg_{têxtil}$) tal como apresentado na Equação 6.

$$[fenólicos] \left(\frac{mg_{EAG}}{g_{têxtil}} \right) = \frac{m_{EAG} \text{ média}}{m_{têxtil}} \quad \text{Equação 6}$$

3.3.5.2. Avaliação das propriedades antioxidantes dos substratos têxteis

De forma análoga ao mencionado no subcapítulo 3.3.4.4. Avaliação das propriedades antioxidantes dos óleos naturais, aplicou-se o mesmo método. Pesou-se 100 mg de substrato têxtil funcionalizado e adicionou-se 6 mL de solução de uso de DPPH 20% (v/v). Deixou-se reagir por 2 horas e de seguida leu-se a absorvância a 517 nm. As amostras têxteis analisadas foram as malhas funcionalizadas com Ouriços 0,25mm 10% sólidos 100% H₂O, Dreche 0,25mm 10% sólidos 100% H₂O, Podas de videira 0,25mm 10% sólidos 100% H₂O e Caules de

planta de tabaco 10% sólidos 100% H₂O e 2 Controlos (malha 100% algodão e malha com pré-tratamentos).

3.3.5.3. Avaliação da repelência à água dos substratos têxteis

Primeiramente, foi efetuado um estudo preliminar para avaliar o potencial de repelência das amostras têxteis. Para tal, aplicou-se 50 µL de água destilada em cada um dos substratos têxteis funcionalizados e cronometrou-se o tempo que a gota de água demorou a ser absorvida. Este ensaio foi repetido seis vezes em diferentes zonas do substrato têxtil.

Nos substratos têxteis com tempo superior a 3 minutos foi determinado o ângulo de contacto com recurso ao tensiómetro *Biolin Scientific Attension Theta Flex*, apresentado na Figura 23.

Cada gota de água destilada com 3 µL é dispensada automaticamente pelo equipamento, permitindo contabilizar o ângulo de contacto formado entre a superfície têxtil e a gota de água (Huhtamäk *et al.*, 2018). Este procedimento foi repetido 5 vezes em diferentes zonas do substrato têxtil.

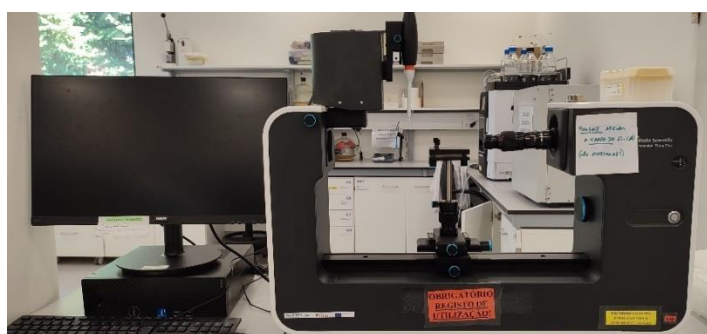


Figura 23. Tensiómetro *Biolin Scientific Attension Theta Flex*.

A classificação quantitativa da caracterização de um substrato têxtil de acordo com a hidrofobicidade e hidrofiliidade é feita segundo os critérios da Tabela 4.

Tabela 4. Critérios para a caracterização das superfícies têxteis quanto à sua hidrofobicidade ou hidrofiliidade

Ângulo, θ (°C)	Classificação
$\theta < 90$ °C	Hidrofilico
$\theta > 90$ °C	Hidrofóbico
$\theta > 150$ °C	Super hidrofóbico

3.3.5.4. Lavagem dos substratos têxteis funcionalizados

A lavagem das malhas foi realizada na *Mathis Labomat* com uma solução de ECE não fosfatado a 4 g/L em água destilada. Cada malha com 750 mg foi cortada e colocada em

copos de 100 mL juntamente com 50 mL da solução de ECE não fosfatado. A lavagem foi efetuada a 40 °C, durante 30 minutos, a 2 °C/minuto e 25 rpm. Após a lavagem, as amostras foram secas à temperatura ambiente. Posteriormente, mediram-se os ângulos de contacto de cada malha analisada de forma análoga ao mencionado no subcapítulo *3.3.5.3. Avaliação da repelência à água dos substratos têxteis*. Este procedimento foi aplicado apenas aos substratos têxteis com ângulo de contacto superior a 150 °C, ou seja, com melhores resultados em termos de repelência à água.

3.3.5.5. Avaliação da proteção UV dos substratos têxteis

A proteção UV foi testada na totalidade dos substratos têxteis funcionalizados segundo a norma australiana/neozelandesa: AS/NZS 4399:1996 *Sun protective clothing- Evaluation and classification* no espectrofotómetro *UV-vis SHIMADZU UV-2600i*. A malha foi inserida no suporte para amostras sólidas do equipamento e mediu-se a transmitância na gama de comprimento de onda 290-400 nm, 6 vezes em zonas diferentes do substrato têxtil. Após a aquisição quantitativa da transmissão de radiação UV através do substrato têxtil, o índice UPF é calculado utilizando a Equação 7.

$$UPF = \frac{\sum_{290}^{400} E_{\lambda} \times S_{\lambda} \times \Delta\lambda}{\sum_{290}^{400} E_{\lambda} \times S_{\lambda} \times T_{\lambda} \times \Delta\lambda} \quad \text{Equação 7}$$

Em que:

E_{λ} = Eficiência espectral eritematosa (Valores na norma AS/NZS 4399:1996)

S_{λ} = Irradiância espectral solar ($W \cdot m^{-2} \cdot nm^{-1}$) (Valores na norma AS/NZS 4399:1996)

T_{λ} = Transmitância espectral do material têxtil

$\Delta\lambda$ = Amplitude do intervalo (nm)

λ = comprimento de onda (nm)

Posteriormente, classifica-se qualitativamente o nível de proteção UV de acordo com a norma AS/NZS 4399:1996 *Sun protective clothing- Evaluation and classification* seguindo os critérios da Tabela 5.

Tabela 5. Classificação qualitativa da proteção UV

Índice UPF	Classificação qualitativa
15-24	Bom
25-39	Muito Bom
40 ou mais	Excelente

3.3.5.6. Caracterização colorimétrica dos substratos têxteis

Para a caracterização colorimétrica dos substratos têxteis, selecionaram-se os substratos têxteis que apresentaram índice UPF e analisaram-se no colorímetro *Datacolor Spectro 750*, de forma análoga ao mencionado no subcapítulo 3.3.4.7. Caracterização colorimétrica dos óleos naturais.

3.3.5.7. Caracterização química dos substratos têxteis

A caracterização química dos substratos têxteis foi efetuada de forma análoga para as malhas correspondentes aos óleos analisados por FTIR, utilizando esta técnica. Os substratos têxteis analisados foram as malhas funcionalizadas com os óleos das seguintes condições: Ouriços 0,25 mm 10% sólidos 100% H₂O, Dreche 0,25 mm 10% sólidos 100% H₂O, Caules de planta de tabaco 10% sólidos 100% H₂O e Podas de videira 0,25 mm 10% sólidos 100% H₂O e as duas malhas controlo (malha 100% algodão sem nenhum tratamento e malha 100% algodão com *Tween 80*, água e amido).

4. Resultados e Discussão

Tal como supramencionado, os óleos extraídos dos resíduos/subprodutos em estudo foram aplicados em malhas de algodão, tendo sido estudados o conteúdo fenólico, as propriedades antioxidantes, antimicrobianas, proteção UV e hidrofobicidade das mesmas. Assim, nesta secção apresentar-se-ão os resultados obtidos neste trabalho.

4.1. Extrações dos óleos naturais: infusões naturais

Como supramencionado, a obtenção das infusões foi efetuada na *Mathis Labomat*. De seguida, obtiveram-se misturas com as infusões e o resíduo/subproduto utilizado (Anexo 2).

Analisando o Anexo 2, nomeadamente a Figura A2, no que diz respeito aos ouriços de castanha, verifica-se que 30% sólidos (45 g de resíduo) foi uma quantidade de resíduo inadequada para o volume de solvente utilizado (150 mL). Para além disso, a granulometria 10 mm ocupa uma grande área superficial no gobelé sendo inadequada à extração de óleos naturais, já que não foi possível a obtenção de líquido de extração Figura A2 (d). Desta forma, diminuiu-se a quantidade de sólidos para 20% sólidos (30 g de resíduo) sendo que esta adaptação não se mostrou verdadeiramente eficaz no aumento de volume de líquido de extração (Figura A3). Assim, diminuiu-se ainda mais a percentagem de sólidos para 10% sólidos (15 g de resíduo) sendo que esta alteração permitiu a obtenção de mais volume de líquido de

extração (Figura A4). Deste modo, a percentagem de sólidos preferencial para a extração de óleos naturais de ouriços de castanha foi 10% sólidos.

Relativamente ao lúpulo, a utilização de 20% sólidos ou 30% sólidos não teve uma diferença significativa no volume de líquido de extração obtido (Figura A5). Provavelmente isso aconteceu, porque o lúpulo se encontrava congelado e o seu estado físico pode ter tido influência no sucesso de extração.

De forma análoga aos ouriços de castanha, a percentagem de sólidos 30% não foi adequada para a extração de óleos naturais de dreche (Figura A6). Assim, precisou-se de reduzir para 10% sólidos para se obter uma quantidade significativa de líquido de extração. Deste modo, 10% sólidos foi a percentagem de sólidos mais adequada (Figura A8).

Relativamente às podas de videira, 10% sólidos (Figura A10) foi a percentagem de sólidos preferencial em comparação com 20% sólidos (Figura A9), já que foi a que obteve uma maior quantidade de líquido de extração.

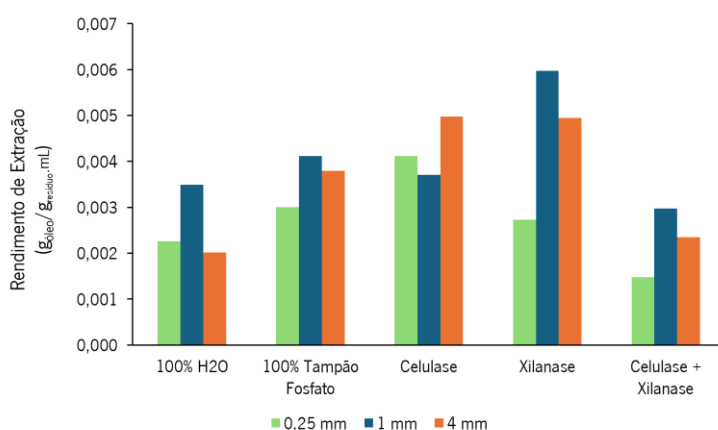
De forma análoga às podas de videira, verifica-se que 10% sólidos foi a quantidade ideal de resíduo em relação ao volume de líquido para os caules de planta de tabaco (Figura A11). Um aumento de percentagem de sólidos, significaria uma diminuição do volume de líquido de extração.

4.1.1. Rendimentos de extração dos óleos naturais

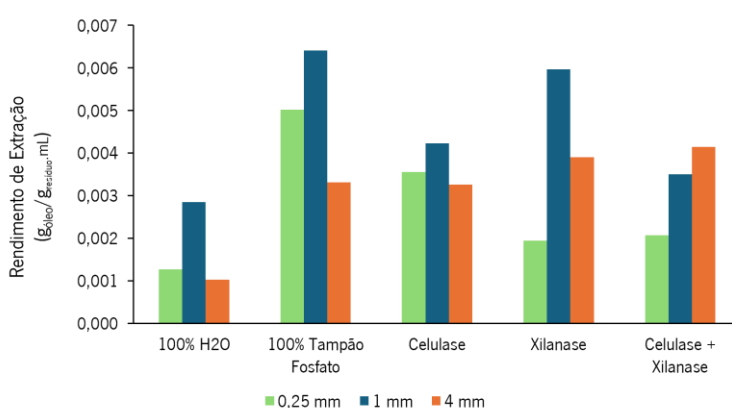
No final da obtenção dos óleos naturais registou-se o volume das infusões, a duração de cada evaporação e a massa dos óleos naturais após a sua estabilização apresentados no Anexo 4 nas Tabelas A2 a A6 para os diferentes resíduos/subprodutos.

De seguida, foi possível calcular os rendimentos de extração para cada uma das condições e resíduos/subprodutos com 20% sólidos e 10% sólidos. Os rendimentos de extração resultaram de uma experiência única, não tendo sido efetuado o cálculo do valor médio e desvio padrão. Para algumas condições, obtiveram-se rendimentos em óleo natural com 30% sólidos para os ouriços de castanha e dreche apresentados no Anexo 5 (Figura A12 e Figura A13, respetivamente). Importa referir que a maior parte das extrações etanólicas (95% EtOH) à exceção das efetuadas para o subproduto caules de planta de tabaco não foram bem-sucedidas, pelo que não se obtiveram rendimentos de extração para essas condições.

Na Figura 24, encontram-se os rendimentos de extração dos óleos naturais em função das condições estudadas para 20% sólidos e 10% sólidos para as granulometrias 0,25 mm, 1 mm e 4 mm dos ouriços de castanha.



(a)



(b)

Figura 24. Rendimentos de extração dos óleos naturais em $\text{g}_{\text{óleo}}/\text{g}_{\text{resíduo}}\cdot\text{mL}$ em função das condições estudadas (a) 20% sólidos, (b) 10% sólidos para as granulometrias 0,25 mm, 1 mm e 4 mm – Ouriços de castanha.

Através da Figura 24, verifica-se que das três granulometrias testadas a que se destaca com maiores rendimentos de extração é a de 1 mm, seguida das granulometrias 0,25 mm e 4 mm com valores próximos entre si. De acordo com Goben *et al.* (2022), quanto maior o tamanho da partícula ou granulometria, menor é o rendimento de extração de óleo, uma vez que as partículas de maiores dimensões apresentam uma menor área superficial de contacto sendo mais resistentes à extração, refletindo-se em menores rendimentos. Importa mencionar que as extrações aquosas apresentaram menores rendimentos comparativamente com as extrações efetuadas com tampão fosfato.

As condições enzimáticas conduziram a valores semelhantes às condições aquosas e com tampão fosfato, nas quais as enzimas permitiram extrair maior quantidade de óleo. Ricochon e Muniglia, 2010 mencionam a utilização de enzimas na quebra da parede celular

das células constituintes da matéria vegetal na libertação dos óleos. Assim, a implementação de processo enzimáticos podem potenciar a extração de óleos naturais. A utilização de xilanase com 20% sólidos e 10% sólidos foi o resultado em que se obteve um maior valor de rendimento de extração no que diz respeito às condições enzimáticas.

Para este resíduo, não se verificou uma influência significativa da percentagem de sólidos nos rendimentos de extração, uma vez que os valores obtidos foram muito semelhantes entre si, comparando as condições testadas.

Relativamente à extrações efetuadas para o lúpulo, apenas a condição 30% sólidos 50% EtOH, obteve um rendimento de extração de $0,010 \text{ g}_{\text{óleo}}/\text{g}_{\text{resíduo}} \cdot \text{mL}$

Na Figura 25, encontram-se os rendimentos de extração dos óleos naturais em função das condições estudadas para 20% sólidos e 10% sólidos para as granulometrias 0,25 mm, 1 mm e 4 mm da dreche.

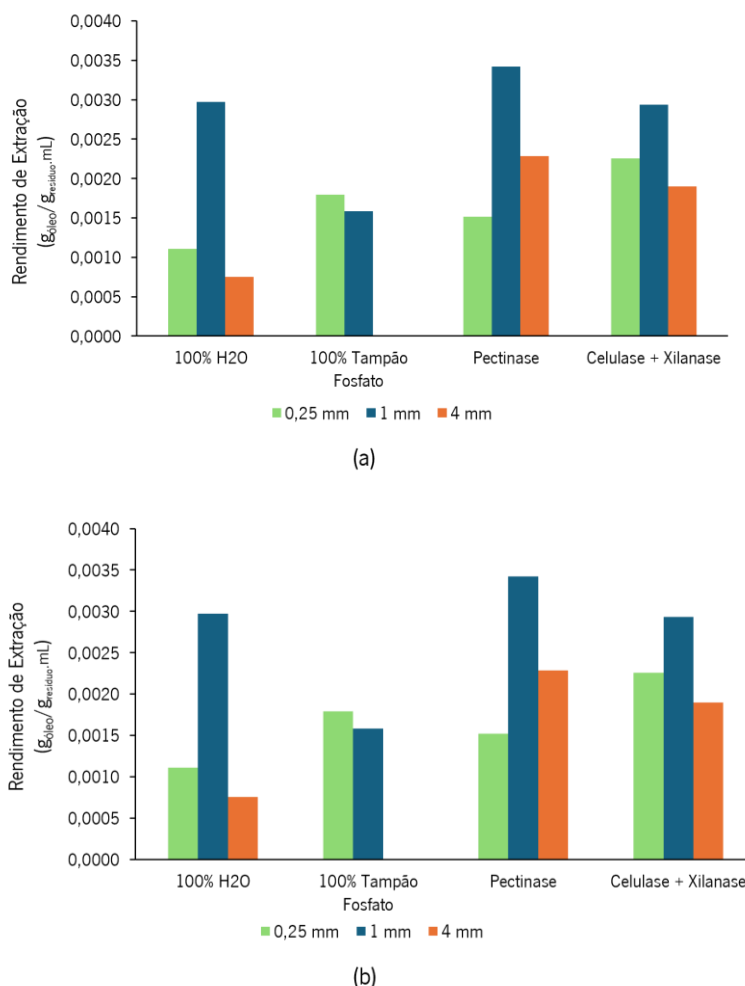


Figura 25. Rendimentos de extração dos óleos naturais em $\text{g}_{\text{óleo}}/\text{g}_{\text{resíduo}} \cdot \text{mL}$ em função das condições estudadas (a) 20% sólidos, (b) 10% sólidos para as granulometrias 0,25 mm, 1 mm e 4 mm – Dreche.

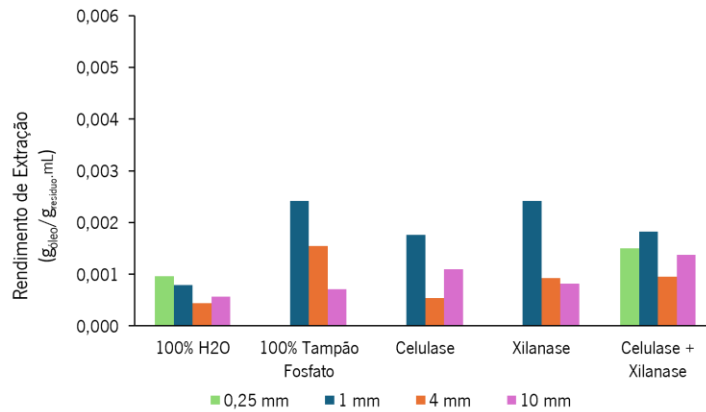
Através da Figura 25, de uma forma geral as granulometrias 1 mm e 0,25 mm apresentaram maiores valores de rendimento de extração de óleo de dreche. Tal é justificado pela influência do tamanho da partícula, no aumento ou diminuição da área superficial de contacto que interfere no rendimento de extração de óleo.

Nas condições enzimáticas verifica-se a influência das granulometrias inferiores na extração mais eficiente de óleo natural de dreche. Aqui, evidencia-se não só a influência do menor tamanho de partícula bem como o impacto das enzimas como fatores determinantes no rendimento de extração. Torna-se relevante mencionar que os rendimentos de extração enzimáticos apresentaram valores semelhantes aos maiores rendimentos obtidos utilizando 100% H₂O e 100% Tampão Fosfato. Assim, as extrações enzimáticas permitiram extrair mais quantidade de óleo de dreche comparativamente com as outras extrações. A utilização combinada de enzimas obteve valores semelhantes às condições com apenas uma enzima.

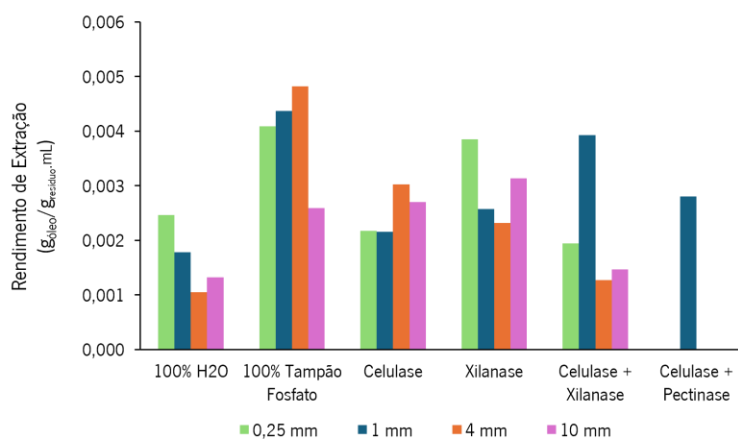
Na Figura 26, encontram-se os rendimentos de extração dos óleos naturais em função das condições estudadas para 20% sólidos e 10% sólidos para as granulometrias 0,25 mm, 1 mm, 4 mm e 10 mm das podas de videira.

Analisando a Figura 26, de uma forma geral, para as menores granulometrias (0,25 mm e 1 mm) obtiveram-se maiores rendimentos de extração do que para as granulometrias superiores, como supramencionado para os óleos de ouriços e dreche. As partículas das podas de videira com granulometria 10 mm apresentaram rendimentos de extração inferiores, uma vez que a sua área de superfície e tamanho de partícula elevadas interferiram na eficácia da extração (Prasedya *et al.*, 2021). Os maiores rendimentos de extração foram obtidos com 100% Tampão Fosfato com 10% sólidos.

Importa referir que, para o residuo podas de videira, para a mesma condição quanto menor a percentagem de sólidos, maior é o rendimento de extração. Observa-se que para 10% sólidos se obtêm maiores valores de rendimentos de extração. Por exemplo, o rendimento de extração de óleo de podas de videira na condição 0,25 mm celulase 20% sólidos é inferior ao rendimento do óleo extraído na condição 0,25 mm celulase 10% sólidos. Neste caso, verifica-se igualmente a influência das enzimas que proporcionaram rendimentos de extração superiores comparativamente com as extrações não enzimáticas.



(a)



(b)

Figura 26. Rendimentos de extração dos óleos naturais em g_{óleo}/g_{resíduo}.mL em função das condições estudadas (a) 20% sólidos, (b) 10% sólidos para as granulometrias 0,25 mm, 1 mm, 4 mm e 10 mm – Podas de videira.

Na Figura 27, encontram-se os rendimentos de extração dos óleos naturais em função das condições estudadas para 20% sólidos e 10% sólidos para a granulometria < 1 mm dos caules de planta de tabaco.

No que concerne à Figura 27, relativamente às condições não enzimáticas, obtiveram-se rendimentos de extração muito semelhantes, não se verificando a influência da percentagem de sólidos no rendimento de extração. Para este subproduto, foi possível a extração de óleo ainda que com um rendimento de extração bastante inferior.

Verifica-se a influência positiva das enzimas no rendimento de extração de óleo. Isto porque, se obtiveram valores superiores comparativamente com as extrações não enzimáticas. Importa mencionar que nas extrações enzimáticas quanto menor a percentagem de sólidos, maior o rendimento de extração de óleo. Para além disso, a utilização simultânea de duas

enzimas celulase e pectinase não potenciou a extração de maior quantidade de óleo. Isso pode ter acontecido, porque a combinação de enzimas nem sempre é mais eficiente na rutura da parede celular da matéria vegetal dificultando o acesso aos lípidos e seus compostos intrínsecos (Puri *et al.*, 2012; Siedentop *et al.*, 2021).

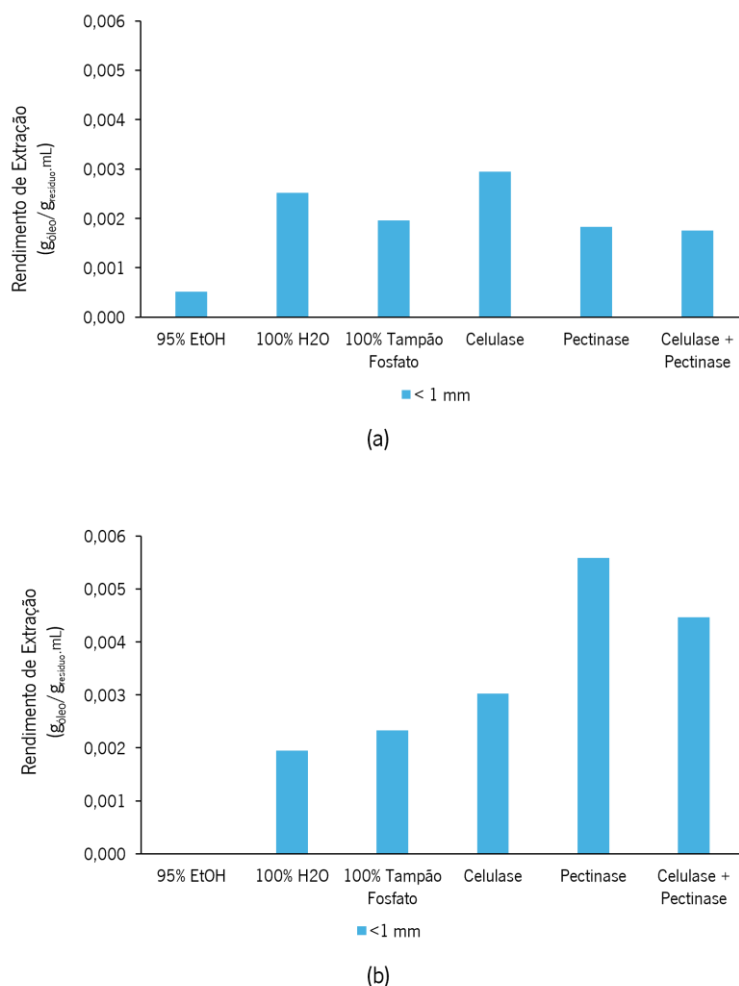


Figura 27. Rendimentos de extração dos óleos naturais em g_{óleo}/g_{resíduo}.mL em função das condições estudadas (a) 20% sólidos, (b) 10% sólidos para a granulometria < 1 mm– Caules de planta de tabaco.

4.1.2. Conteúdo fenólico total das infusões

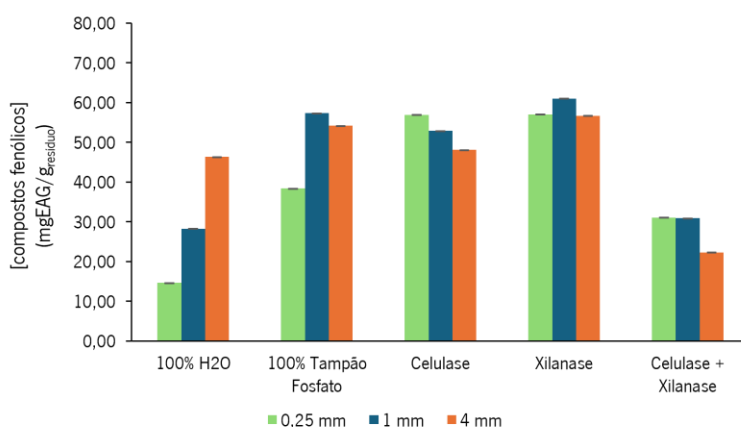
O conteúdo fenólico total das infusões extraídas dos resíduos/subprodutos estudados foi determinado a partir da curva padrão da Equação 8, apresentada no Anexo 1.

$$\text{Absorvância} = (20,82 \pm 0,563) \times m_{\text{ácido gálico}} (\text{mg}) - (0,011 \pm 0,016) \quad \text{Equação 8}$$

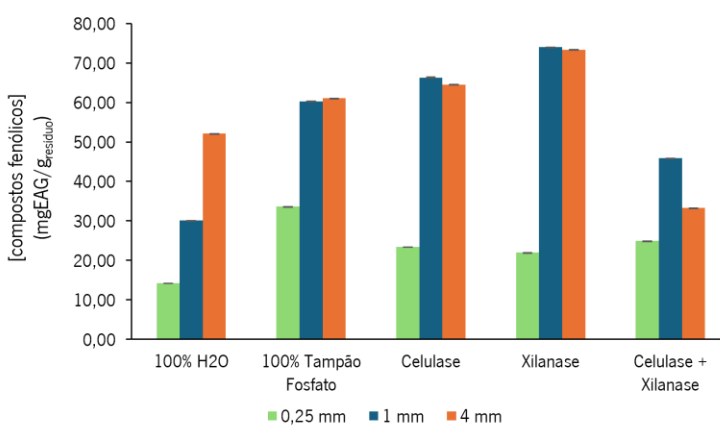
Analisando a regressão linear efetuada, verifica-se que esta apresenta um coeficiente de determinação, $R^2 = 0,999$, o que significa que os dados de absorvância se ajustam integralmente ao modelo linear.

Após a aplicação do método de *Folin-Ciocalteu* a cada uma das condições estudadas, calculou-se a concentração de equivalente em ácido gálico presente nas infusões. Os valores obtidos para as infusões utilizando 30% sólidos apresentam-se no Anexo 6 para os ouriços de castanha e dreche. Para além disso, apresentam-se os resultados obtidos para o lúpulo utilizando 6,67 % sólidos com ultrassons.

Na Figura 28, expressam-se as concentrações em equivalente em ácido gálico presentes nas infusões naturais com 20% sólidos e 10% sólidos para as granulometrias 0,25 mm, 1 mm e 4 mm, para os ouriços de castanha.



(a)



(b)

Figura 28. Concentração de compostos fenólicos das infusões em mgEAG/g_{resíduo} em função das condições estudadas (a) 20% sólidos, (b) 10% sólidos para as granulometrias 0,25 mm, 1 mm e 4 mm– Ouriços de castanha. Os valores apresentados correspondem à média de 3 ensaios $\pm$ desvio padrão.

Pela análise da Figura 28, verifica-se de uma forma geral que quanto maior a granulometria, maior é a concentração de compostos fenólicos das infusões de ouriços para a

mesma condição. Por exemplo, para a condição 100% H₂O 20% sólidos, a granulometria 4 mm é que apresenta maior concentração de compostos fenólicos e 0,25 mm apresenta a menor. Esta tendência deveria ser inversa. Prasedya *et al.* (2021) referem que para menores granulometrias se obtêm maiores valores de concentração de compostos fenólicos. Isto porque, tal como mencionado acima, quanto menor for o tamanho da partícula, maior interação se verifica entre o resíduo e o solvente de extração e mais se promove a extração dos compostos fenólicos.

Adicionalmente, importa referir a influência das enzimas na extração de compostos fenólicos. As enzimas potenciam a libertação dos compostos fenólicos, uma vez que são capazes de quebrar as ligações das paredes celulares dos resíduos/subprodutos que têm na sua constituição muitos destes compostos naturais, aumentando a eficiência da extração (Nicolescu *et al.*, 2022). Assim, a utilização de enzimas tem uma influência direta no aumento da concentração de compostos fenólicos. Essa expressão é verificada nos ouriços de castanha: para a granulometria 0,25 mm, as condições em que se utilizou celulase com 20% sólidos e xilanase com 20% sólidos foram as que se obtiveram os maiores valores ($56,91 \pm 9,05 \times 10^{-4}$ mgEAG/g_{resíduo} e $57,00 \pm 4,53 \times 10^{-4}$ mgEAG/g_{resíduo}, respetivamente); para as granulometrias 1 mm e 4 mm a utilização da xilanase com 10% sólidos foram as condições com maiores concentrações de compostos fenólicos nas infusões ($73,99 \pm 7,84 \times 10^{-4}$ e $73,35 \pm 4,53 \times 10^{-4}$, respetivamente). Yazdi *et al.* (2018) refere a combinação de enzimas como uma solução para extrair uma maior quantidade de compostos fenólicos. No entanto, contrariamente ao esperado, verificou-se que a utilização de enzimas separadamente seria mais benéfico, isto porque, tal como supramencionado a utilização conjunta de enzimas pode dificultar o acesso aos compostos intracelulares (Puri *et al.*, 2012; Siedentop *et al.*, 2021).

Importa ainda referir que para a granulometria 0,25 mm, com o aumento da percentagem de sólidos, a concentração de compostos fenólicos aumenta. Para as granulometrias 1 mm e 4 mm, verifica-se a tendência contrária, ou seja, de uma forma geral para a mesma condição quanto menor a percentagem de sólidos, maior é a concentração de compostos fenólicos. Predescu *et al.* (2016) concluíram que quanto maior o volume de solvente face à massa de sólidos, ou seja, quanto maior a relação solvente-sólido, maior é a eficiência de extração e a concentração de compostos fenólicos obtida. Isto justifica-se com o princípio de transferência de massa onde a força motriz durante esse processo é o gradiente de

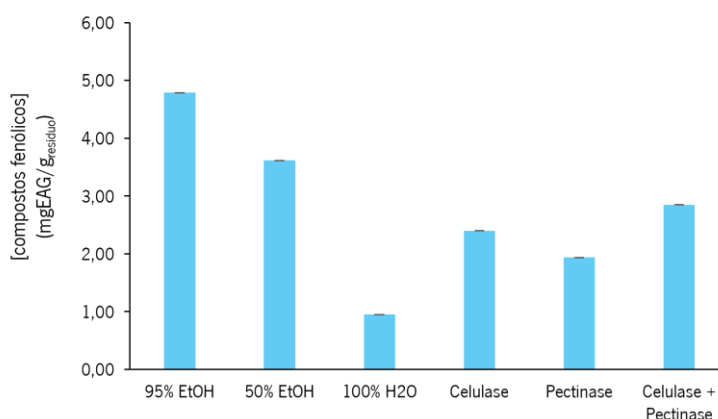
concentração entre o sólido e o líquido, que é maior quando há uma menor proporção de sólidos para o solvente (Yazdi *et al.*, 2018).

O solvente de extração tem influência na concentração de compostos fenólicos obtida. Esperava-se que as extrações com 95% EtOH tivessem extraído maiores concentrações de compostos fenólicos em comparação com as condições aquosas. O etanol tem uma maior capacidade de solubilizar e consequentemente extrair mais compostos fenólicos (Jiménez-Moreno *et al.*, 2019), isto porque o etanol é um solvente menos polar do que a água. Apesar disso, este solvente apresenta alguma polaridade devido ao seu grupo -OH, o que permite a sua interação com compostos fenólicos mais hidrofílicos (mais polares) e mais hidrofóbicos (compostos apolares) (Sari *et al.*, 2021). As misturas binárias etanol-água são mais polares em comparação com o etanol absoluto, contribuindo adicionalmente para uma maior eficiência da extração de compostos fenólicos polares (Lohvina *et al.*, 2022; Puri *et al.*, 2012). No entanto, a utilização de 95% EtOH como solvente não apresentou valores elevados de concentração de compostos fenólicos, pelo que se pode concluir que o 95% EtOH extraiu majoritariamente os compostos fenólicos polares não tendo sido capaz de extrair igualmente os compostos apolares.

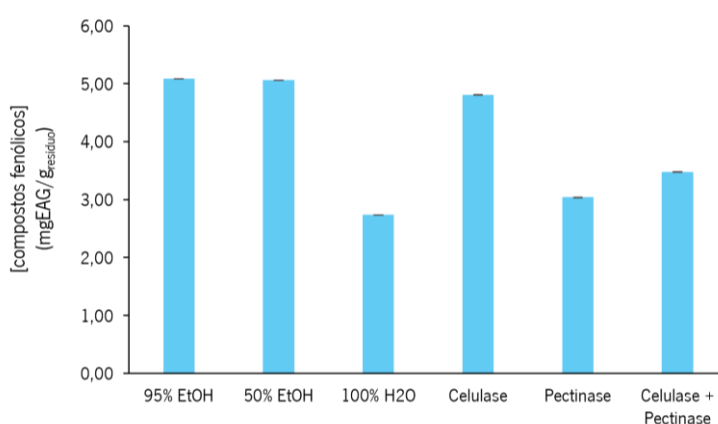
Na Figura 29, expressam-se as concentrações em equivalente em ácido gálico presentes nas infusões naturais com 30% sólidos e 20% sólidos para o lúpulo.

Pela análise da Figura 29, verifica-se que as extrações com 95% EtOH foram mais eficientes, uma vez que se obtiveram maiores concentrações de compostos fenólicos nas infusões de lúpulo. Ainda assim, as extrações com 50% EtOH apresentaram valores muito próximos às efetuadas com 95% EtOH. A utilização exclusiva de ultrassons não teve grande influência na extração de compostos como era esperado (Anexo 6, Figura A15). A utilização de ultrassons é um método que aplica ondas sonoras com altas frequências e são úteis para quebrar as paredes celulares das células vegetais e atingir mais facilmente os compostos fenólicos (Baakili *et al.*, 2023).

A concentração de compostos fenólicos obtida para as condições enzimáticas foi muito semelhante apenas se destacando o maior valor para a condição celulase 20% sólidos ($4,81 \pm 5,66 \times 10^{-4}$ mgEAG/g_{resíduo}). Aqui a combinação enzimática não potenciou a extração de compostos fenólicos. De forma análoga ao mencionado na Figura 28 e tendo por base as mesmas justificações para o sucedido, observou-se uma maior concentração de compostos fenólicos utilizando uma menor percentagem de sólidos.



(a)



(b)

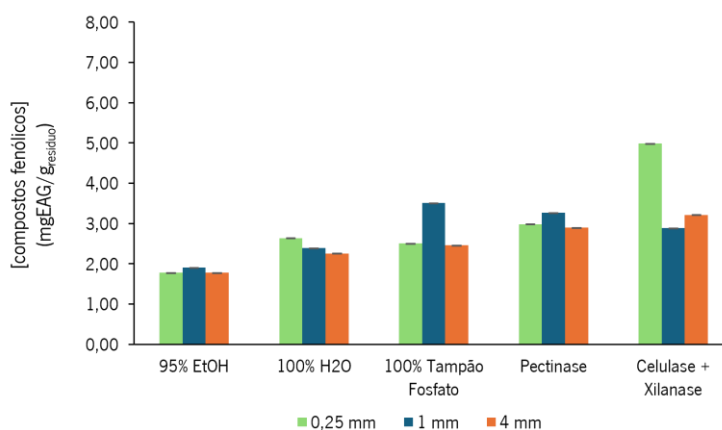
Figura 29. Concentração de compostos fenólicos das infusões em mgEAG/g_{resíduo} em função das condições estudadas (a) 30% sólidos, (b) 20% sólidos– Lúpulo. Os valores apresentados correspondem à média de 3 ensaios $\pm$ desvio padrão.

Na Figura 30, expressam-se as concentrações em equivalente em ácido gálico presentes nas infusões naturais com 20% sólidos e 10% sólidos para as granulometrias 0,25 mm, 1 mm e 4 mm, para a dreche.

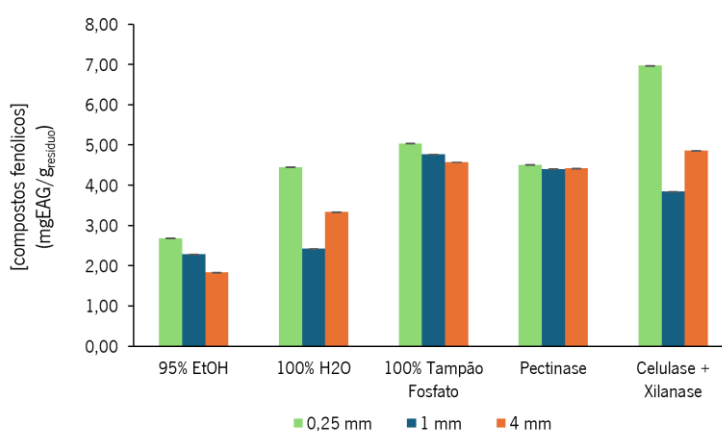
Analisando a Figura 30, verifica-se a mesma tendência, ou seja, para percentagens de sólidos inferiores, obtêm-se maiores concentrações de compostos fenólicos nas infusões de dreche. Verifica-se que as condições em que se utilizou tampão fosfato como solvente obtiveram valores de infusões com concentrações de compostos fenólicos semelhantes às condições enzimáticas. De uma forma geral, quanto menor a granulometria para a mesma condição, maior é a concentração de compostos fenólicos extraídos. Por exemplo, na condição 100% Tampão Fosfato 20% sólidos, as granulometrias 0,25 mm e 1 mm apresentam maior expressão em comparação com a granulometria 4 mm, isto porque, menor granulometria

significa maior área de superfície em contacto com o solvente de extração e potencia as concentrações de compostos fenólicos extraídos tal como explicado anteriormente.

A combinação enzimática não teve grande expressão na concentração de compostos fenólicos das infusões de dreche. No entanto, a condição em que se obtiveram maiores valores de concentração de compostos fenólicos foi 0,25 mm com celulase + xilanase. De uma forma geral, todas as condições enzimáticas testadas apresentaram concentrações de compostos fenólicos semelhantes e na mesma ordem de grandeza.



(a)



(b)

Figura 30. Concentração de compostos fenólicos das infusões em mgEAG/g_{resíduo} em função das condições estudadas (a) 20% sólidos, (b) 10% sólidos para as granulometrias 0,25 mm, 1 mm e 4 mm–Dreche. Os valores apresentados correspondem à média de 3 ensaios $\pm$ desvio padrão.

Na Figura 31, expressam-se as concentrações em equivalente em ácido gálico presentes nas infusões com 20% sólidos e 10% sólidos para as granulometrias 0,25 mm, 1 mm, 4 mm e 10 mm, para as podas de videira.

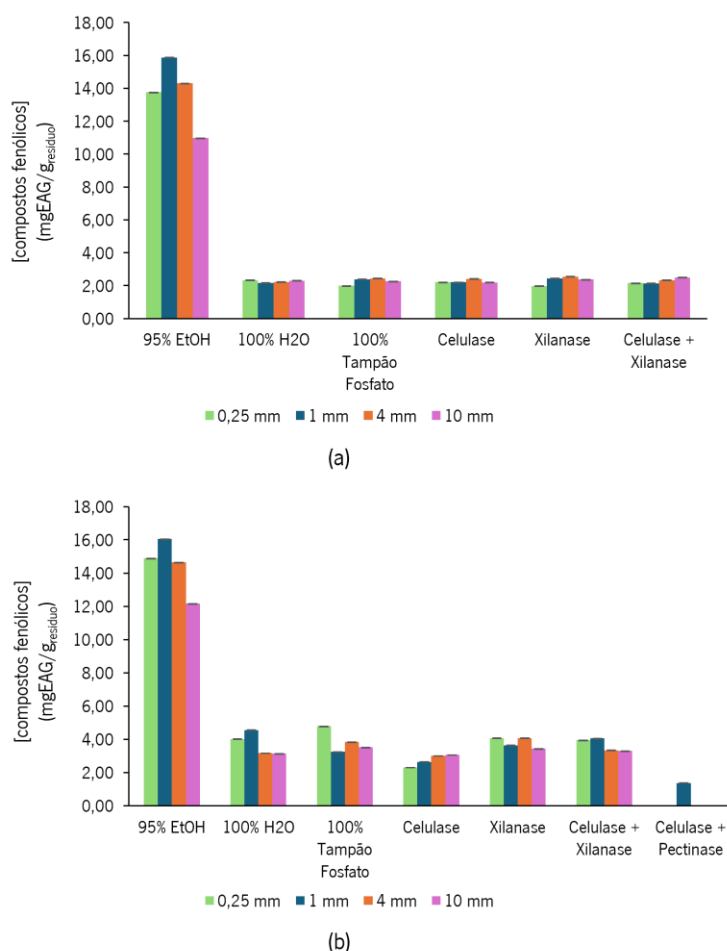


Figura 31. Concentração de compostos fenólicos das infusões em mgEAG/g_{resíduo} em função das condições estudadas (a) 20% sólidos, (b) 10% sólidos para as granulometrias 0,25 mm, 1 mm, 4 mm, 10 mm– Podas de videira. Os valores apresentados correspondem à média de 3 ensaios $\pm$ desvio padrão.

Pela análise da Figura 31, verifica-se a mesma tendência observada para os resíduos/subprodutos anteriores (ouríços de castanha, lúpulo e dreche): quanto menor a percentagem de sólidos, maior a concentração de compostos fenólicos obtida nas infusões de podas de videira. Contrariamente ao supracitado para os outros resíduos/subprodutos, as extrações etanólicas foram as mais eficientes na extração de compostos fenólicos para todas as granulometrias. As granulometrias mais pequenas apresentaram maiores concentrações de compostos fenólicos, de uma forma geral.

A combinação de enzimas teve alguma influência, já que para as condições com celulase e xilanase 10% sólidos se obtiveram concentrações de compostos fenólicos de podas de videira semelhantes às condições com xilanase 10% sólidos.

Na Figura 32, expressam-se as concentrações em equivalente em ácido gálico presentes nas infusões naturais com 20% sólidos e 10% sólidos para a granulometria < 1 mm, para os caules de planta de tabaco.

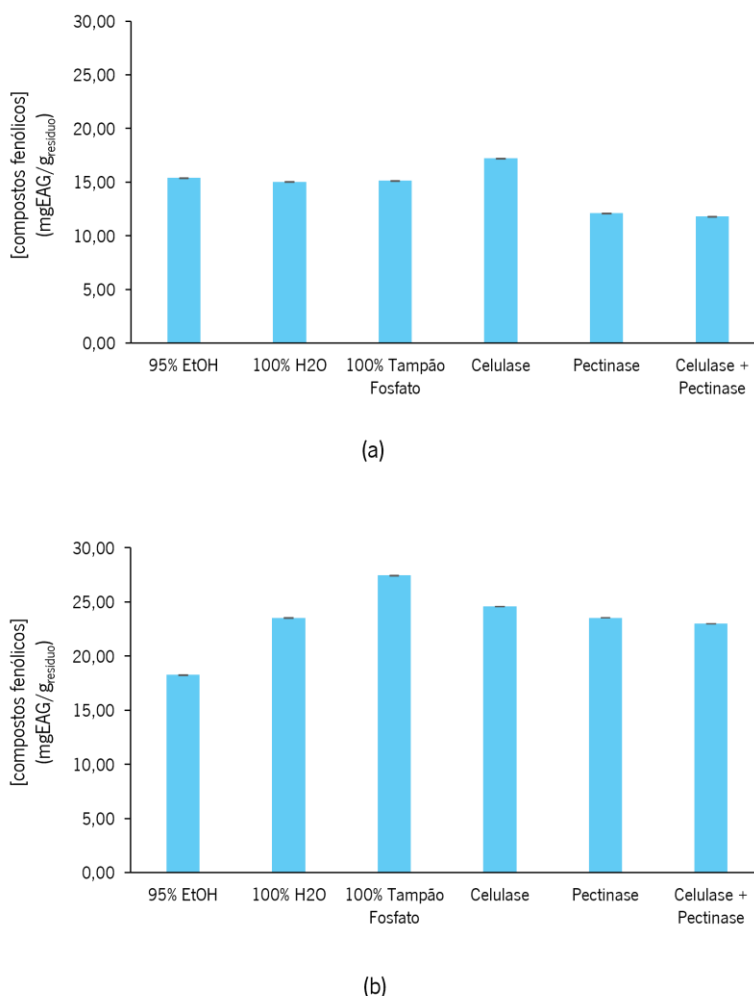


Figura 32. Concentração de compostos fenólicos das infusões em mgEAG/g_{resíduo} em função das condições estudadas (a) 20% sólidos, (b) 10% sólidos para a granulometria < 1 mm– Caules de planta de tabaco. Os valores apresentados correspondem à média de 3 ensaios $\pm$ desvio padrão.

Analisando a Figura 32, verifica-se uma vez mais que para 10% sólidos a concentração de compostos fenólicos obtida é maior em comparação com 20% sólidos. Observa-se que a utilização de 95% EtOH como solvente não teve grande influência, sendo que a condição 10% sólidos 100% Tampão Fosfato foi a mais eficiente.

As condições enzimáticas obtiveram valores muito próximos das restantes condições sendo que a combinação de enzimas não teve grande expressão na concentração de compostos fenólicos das infusões de caules de planta de tabaco.

Resumindo, para as infusões de lúpulo e podas de videira as extrações etanólicas foram eficientes não se verificando essa tendência nos outros resíduos/subprodutos. De uma forma geral, quanto menor a percentagem de sólidos ou a granulometria do resíduo/subproduto, maior é a concentração de compostos fenólicos das infusões. A utilização de enzimas em simultâneo não potenciou a extração de compostos fenólicos. Seguindo uma ordem decrescente, as infusões de ouriços de castanha apresentam uma maior concentração de compostos fenólicos seguidas dos caules de planta de tabaco, podas de videira, dreche e lúpulo.

4.1.3. Comprovação dos óleos naturais

Para ser atribuída a designação de “óleo natural” de cada mistura viscosa obtida pelo evaporador rotativo, procedeu-se à avaliação dos seus comportamentos quando adicionados a uma fase aquosa e comparação com o óleo de rícino tal como apresentado na Figura 33.

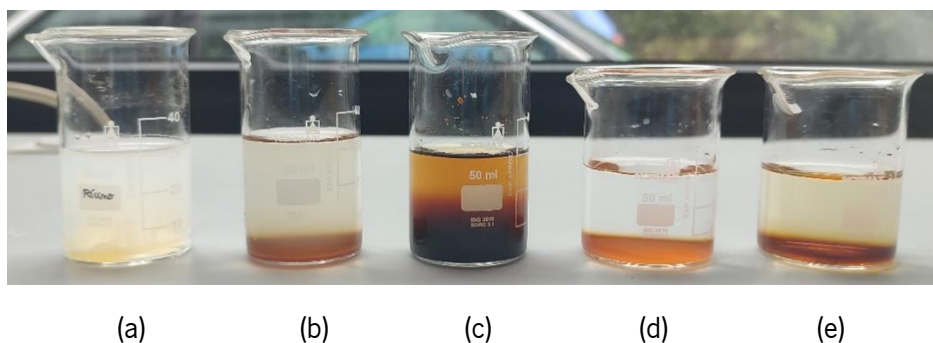


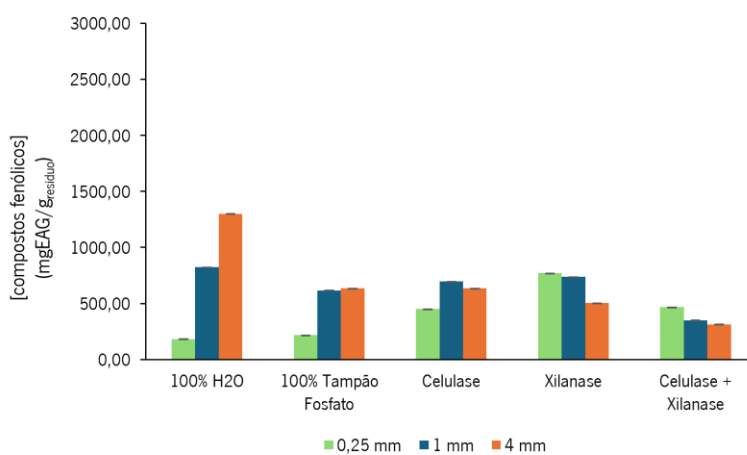
Figura 33. Avaliação do comportamento das misturas extraídas por evaporação (b) óleo da condição Dreche 4 mm 10% s 100% Tampão Fosfato; (c) óleo da condição Ouriços 4 mm 10% s 100% Tampão Fosfato; (d) óleo da condição Podas de videira 4 mm 10% s 100% Tampão Fosfato; (e) Caules de planta de tabaco 10% s 100% Tampão Fosfato em comparação com (a) óleo de rícino.

Através da Figura 33, pode-se concluir que as quatro misturas se comportaram de forma semelhante ao óleo de rícino, ou seja, aquando da sua aplicação na fase aquosa, estas imediatamente se depositam no fundo do gobelé.

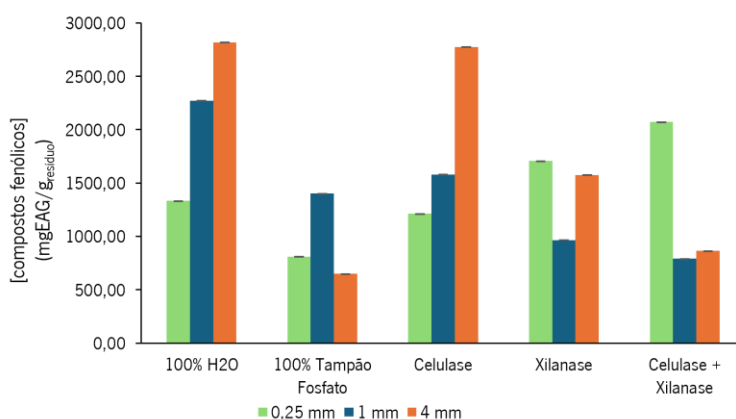
4.1.4. Conteúdo fenólico total dos óleos naturais

As extrações dos óleos naturais etanólicas não foram bem-sucedidas não se obtendo concentrações de compostos fenólicos relevantes à exceção do subproduto caules de planta de tabaco, pelo que os seus valores não estão expressos nos graficamente. No Anexo 7, encontram-se as concentrações de compostos fenólicos com 30% sólidos para as condições e resíduos/subprodutos em que foi possível a sua obtenção.

Na Figura 34, encontra-se a representação gráfica das concentrações de compostos fenólicos em equivalente de ácido gálico presentes nos óleos naturais com 20% sólidos e 10% sólidos para as granulometrias 0,25 mm, 1 mm e 4 mm, para os ouriços de castanha.



(a)



(b)

Figura 34. Concentração de compostos fenólicos dos óleos naturais em mgEAG/g_{resíduo} em função das condições estudadas (a) 20% sólidos, (b) 10% sólidos para as granulometrias 0,25 mm, 1 mm e 4 mm– Ouriços de castanha. Os valores apresentados correspondem à média de 3 ensaios $\pm$ desvio padrão.

Através da Figura 34, verifica-se a mesma tendência observada para as infusões, quanto menor o rácio de sólidos face ao volume de solvente, ou seja, para as condições com 10% sólidos, maior concentração de compostos fenólicos nos óleos naturais.

Constata-se que os óleos de ouriços de castanha com maior concentração de compostos fenólicos se obtiveram nas condições aquosas com 20% sólidos e 10% de sólidos. A utilização de celulase com 10% sólidos potenciou a extração de maiores concentrações de compostos fenólicos nos óleos. A combinação de enzimas não teve um impacto acentuado na

extração de maior quantidade de compostos fenólicos. De forma análoga ao supramencionado, a utilização simultânea de diferentes enzimas pode dificultar a ruptura celular e o consequente acesso aos compostos intracelulares.

Para a granulometria 0,25 mm as condições enzimáticas a par das condições aquosas foram as mais eficientes obtendo-se valores de concentração de compostos fenólicos entre 2000 e 2500 mgEAG/g_{resíduo}. No que diz respeito às granulometrias 1 mm e 4 mm as condições aquosas foram as mais eficazes, sendo que nesta última, as condições utilizando celulase também alcançaram valores elevados de concentração de compostos fenólicos.

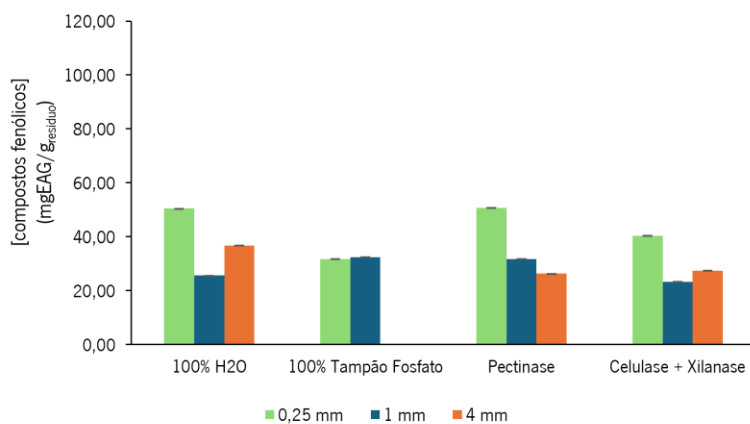
Relativamente ao lúpulo, apenas se obteve óleo para uma única condição (50% EtOH 30% sólidos) com a concentração 50,00 mgEAG/g_{resíduo}. Dada a ineficiência da extração de óleo natural de lúpulo para as diferentes condições testadas, este subproduto foi excluído da avaliação das restantes propriedades.

Na Figura 35, encontra-se a representação gráfica das concentrações de compostos fenólicos em equivalente de ácido gálico presentes nos óleos naturais com 20% sólidos e 10% sólidos para as granulometrias 0,25 mm, 1 mm e 4 mm, para a dreche.

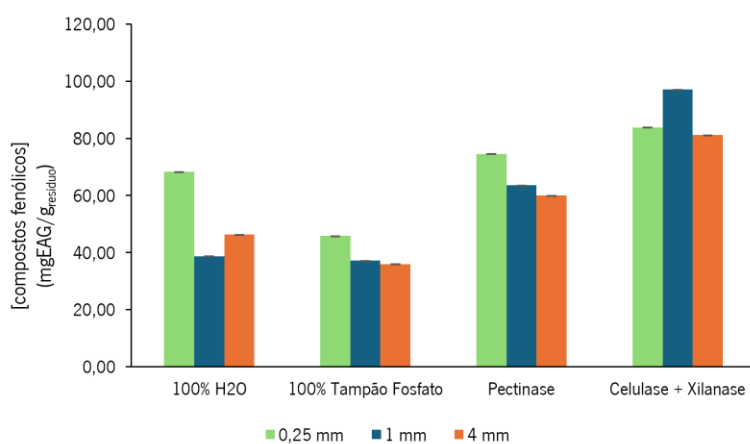
Através da Figura 35, verifica-se a mesma tendência observada para as infusões: para as condições com 10% sólidos, os óleos naturais são mais concentrados em compostos fenólicos. Verifica-se que as concentrações de compostos fenólicos das condições aquosas com 20% sólidos e 10% sólidos foram elevadas.

As condições utilizando 10% sólidos com celulase + xilanase foram as condições enzimáticas com maiores concentrações de compostos fenólicos. Neste caso, a combinação de enzimas celulase e xilanase teve alguma influência na concentração de compostos fenólicos dos óleos de dreche.

Para a granulometria 0,25 mm, as condições enzimáticas obtiveram valores muito próximos dos das condições aquosas (entre 70,00 e 80,00 mgEAG/g_{resíduo}). Para as granulometrias 1 mm e 4 mm, as condições celulase + xilanase 10% sólidos obtiveram os maiores valores de concentração de compostos fenólicos ($97,10 \pm 1,83 \times 10^{-3}$ mgEAG/g_{resíduo} e $81,10 \pm 1,63 \times 10^{-3}$, respetivamente). Conclui-se que a granulometria 1 mm foi a que obteve maior concentração de compostos fenólicos comparativamente com as outras, de uma forma geral.



(a)



(b)

Figura 35. Concentração de compostos fenólicos dos óleos naturais em mgEAG/g_{resíduo} em função das condições estudadas (a) 20% sólidos, (b) 10% sólidos para as granulometrias 0,25 mm, 1 mm e 4 mm– Dreche. Os valores apresentados correspondem à média de 3 ensaios $\pm$ desvio padrão.

Na Figura 36, encontra-se a representação gráfica das concentrações de compostos fenólicos em equivalente de ácido gálico presentes nos óleos naturais com 20% sólidos e 10% sólidos para as granulometrias 0,25 mm, 1 mm, 4 mm e 10 mm, para as podas de videira. No que diz respeito à Figura 36, verifica-se que quanto menor a presença de sólidos, maior a concentração de compostos fenólicos como nos resíduos/subprodutos anteriores (ouriços de castanha e dreche). Importa referir que as condições aquosas foram as que obtiveram maiores concentrações de compostos fenólicos nos óleos naturais de podas de videira, todavia muito próximos das restantes.

As condições enzimáticas com celulase + xilanase obtiveram valores muito próximos entre si de concentração de compostos fenólicos nos óleos naturais, para 20% sólidos e 10%

sólidos. As percentagens de sólidos testadas não tiveram influência na extração de óleos das condições enzimáticas já que se obtiveram valores muito próximos entre si.

Para as granulometrias 0,25 mm, 1 mm e 4 mm, as condições aquosas obtiveram elevados valores de concentração de compostos fenólicos (entre 50,00 e 80,00 mgEAG/g_{resíduo}). As condições enzimáticas apresentaram concentrações de compostos fenólicos semelhantes comparativamente com as condições não enzimáticas para todas as granulometrias. Adicionalmente, importa mencionar que as partículas das podas de videira com granulometria 10 mm apresentavam uma área de superfície e tamanho de partícula elevadas (Prasedya *et al.*, 2021), o que poderia ter resultado numa menor concentração de compostos fenólicos nos óleos, mas tal não se verificou.

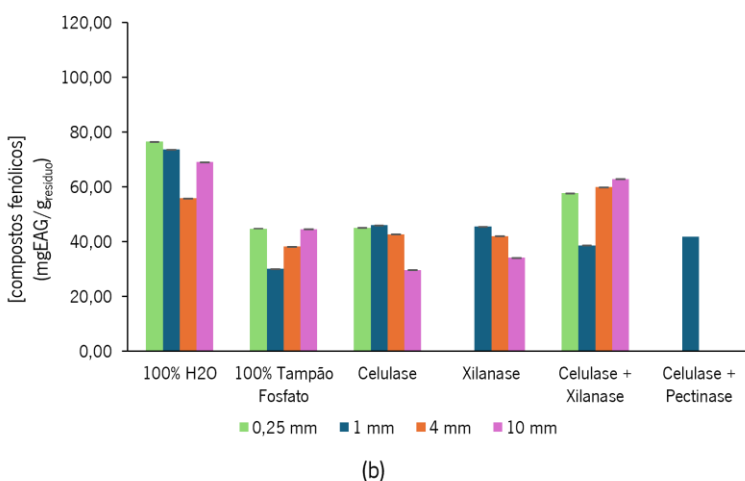
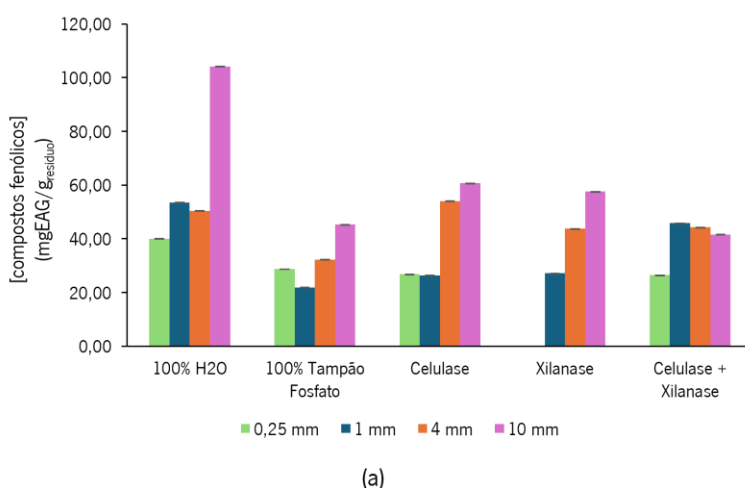
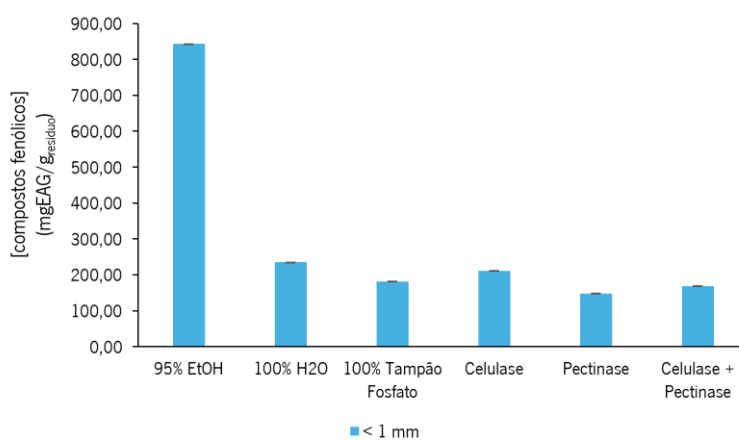
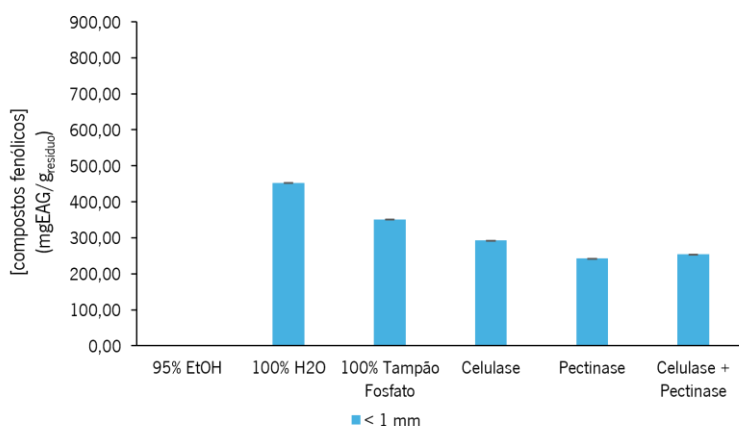


Figura 36. Concentração de compostos fenólicos dos óleos naturais em mgEAG/g_{resíduo} em função das condições estudadas (a) 20% sólidos, (b) 10% sólidos para as granulometrias 0,25 mm, 1 mm, 4 mm e 10 mm– Podas de videira. Os valores apresentados correspondem à média de 3 ensaios $\pm$ desvio padrão.

Na Figura 37, encontra-se a representação gráfica das concentrações de compostos fenólicos em equivalente de ácido gálico presentes nos óleos naturais com 20% sólidos e 10% sólidos para a granulometria < 1 mm e 4 mm, para os caules de planta de tabaco.



(a)



(b)

Figura 37. Concentração de compostos fenólicos dos óleos naturais em mgEAG/g_{resíduo} em função das condições estudadas (a) 20% sólidos, (b) 10% sólidos para a granulometria < 1 mm– Caules de planta de tabaco. Os valores apresentados correspondem à média de 3 ensaios $\pm$ desvio padrão.

Pela Figura 37, observa-se que para 10% sólidos a concentração de compostos fenólicos obtida é maior em comparação com as condições com 20% sólidos tal como verificado para os ouriços de castanha, dreche, podas de videira. Verifica-se que a única condição etanólica em que foi possível obter óleo apresentou um valor elevado de concentração de compostos fenólicos ($843,12 \pm 7,84 \times 10^{-3}$ mgEAG/g_{resíduo}) seguido das condições aquosas.

Importa referir que as condições enzimáticas obtiveram valores próximos das restantes condições sendo que a combinação enzimática não potenciou uma maior extração de compostos fenólicos nos óleos de caules de planta de tabaco.

Na generalidade, quanto menor a percentagem de sólidos do resíduo/subproduto, maior é a concentração de compostos fenólicos dos óleos naturais. A utilização de enzimas em simultâneo não teve grande impacto nas concentrações de compostos fenólicos presentes nos óleos. Seguindo uma ordem decrescente, os óleos de ouriços de castanha destacam-se com maiores concentrações de compostos fenólicos seguidos dos óleos de caules de planta de tabaco, podas de videira, dreche e lúpulo, tal como se verificou nas infusões.

4.1.5. Propriedade antioxidante dos óleos naturais

A Figura 38 apresenta a atividade antioxidante (%) obtida pelo método DPPH das quatro condições estudadas.

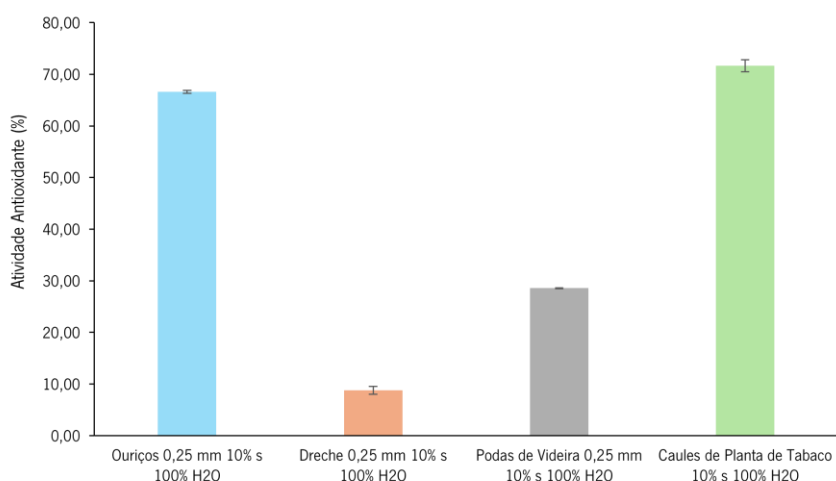


Figura 38. Avaliação da propriedade antioxidante dos óleos naturais pelo método DPPH das condições estudadas. Os valores apresentados correspondem à média de 3 ensaios $\pm$ desvio padrão.

As condições escolhidas para avaliação da atividade antioxidante foram: Ouriços 0,25 mm 10% s 100% H₂O, Dreche 0,25 mm 10% s 100% H₂O, Podas de videira 0,25 mm 10% s 100% H₂O e Caules de Planta de Tabaco 10% s 100% H₂O apresentadas na Figura 38.

Escolheram-se as condições com base aquosa de forma a garantir a não interferência externa de outros fatores (enzimas e outros solventes) nos resultados da atividade antioxidante. Foi escolhida a percentagem de sólidos 10%, uma vez que este foi o rácio sólidos/solvente em que se obtiveram maiores concentrações de compostos fenólicos nos óleos naturais para todos os resíduos/subprodutos em comparação com as outras percentagens de sólidos testadas, para a granulometria 0,25 mm. Por fim, das granulometrias estudadas, o crivo 0,25 mm foi o

selecionado, já que a maior parte dos resíduos/subprodutos adequados a esse tamanho de partícula (Dreche, Podas de Videira e Caules de Planta de Tabaco) apresentaram igualmente maiores valores de concentração de compostos fenólicos em comparação com as outras granulometrias. De um ponto de vista científico, maior concentração de compostos fenólicos pode significar maior atividade antioxidante (Kumar e Goel, 2019) pelo que se escolheram as condições em que isso se verificava.

Pela análise da Figura 38, verifica-se que a condição Caules de planta de tabaco 10% s 100% H₂O ($71,64 \pm 1,14\%$) e Ouriços 0,25 mm 10% s 100% H₂O ($66,60 \pm 0,27\%$) apresentam uma atividade antioxidante muito superior comparativamente com Podas de videira 0,25 mm 10% s 100% H₂O ($28,56 \pm 0,09\%$) e Dreche 0,25 mm 10% s 100% H₂O ($8,78 \pm 0,76\%$).

4.1.6. Propriedade antibacteriana dos óleos naturais

Na Figura 39 apresenta-se o resultado dos ensaios antibacterianos realizados para as condições escolhidas Ouriços 0,25 mm 10% sólidos 100% H₂O, Dreche 0,25 mm 10% sólidos 100% H₂O, Podas de videira 0,25 mm 10% sólidos 100% H₂O e Caules de planta de tabaco 10% sólidos 100% H₂O.

Analisando a Figura 39, verifica-se que nenhum dos óleos testados apresentou atividade antibacteriana. Apesar disso, observa-se que a formação de colónias ocorreu de forma diferenciada nas condições testadas.

Comparando as colónias formadas, verifica-se que a colónia formada com os óleos de ouriços (a) foi aquela em o crescimento bacteriano foi parcialmente inibido, isto porque, no local onde se encontra a gota de óleo não se formaram colónias de forma tão acentuada, existem zonas sem crescimento bacteriano. Ciriaco *et al.* (2023) comprovaram a atividade antibacteriana de extratos de ouriços de castanha. Aplicaram o método de difusão em disco e obtiveram um halo de inibição de 10,26 mm contra *S. aureus*. Lee *et al.* (2022) demonstraram igualmente a capacidade antibacteriana de extratos de ouriços de castanha contra este microrganismo. Assim, este ensaio sugere uma atividade antibacteriana limitada por parte do óleo de ouriços.

No que diz respeito à colónia formada no óleo de dreche (b), verifica-se que houve crescimento bacteriano sendo que esta aparentava ter um aspeto húmido diferente das outras colónias. Neste caso, o crescimento bacteriano é mais evidente, já que se formou uma camada

bacteriana mais densa e homogénea. Isto indica que o óleo de dreche tem pouca ou nenhuma eficácia antibacteriana contra *S. aureus*. No entanto, Moreirinha *et al.* (2020) comprovaram a propriedade antibacteriana de biofilmes de dreche contra *S. aureus* indicando alguma potencialidade antibacteriana da dreche.

Relativamente ao óleo de podas de videira (c), formou-se igualmente uma colónia ainda que com um aspeto diferente das outras, o que indica que este óleo não apresenta atividade antibacteriana contra *S. aureus*. Aqui, a formação de colónias é homogénea sendo que em determinadas zonas se encontram sobrepostas e há maior expressão bacteriana. Todavia, Gullón *et al.* (2017) referem as propriedades antimicrobianas de extratos de podas de videira contra *S. aureus*.

Por último, verifica-se que o óleo de caules de planta de tabaco (d) permitiu a formação de colónias de forma homogénea sugerindo um aspeto cristalizado. De todas as colónias formadas, esta foi a que se formou mais uniformemente. Deste modo, comprova-se a ausência de atividade antibacteriana do óleo de caules de planta de tabaco contra *S. aureus*. No entanto, Ameya *et al.* (2017) comprovaram a propriedade antibacteriana de extratos de planta de tabaco contra *S. aureus*. Assim, verifica-se que esta planta pode apresentar algum tipo de atividade antibacteriana ainda que não tenha sido comprovada.

Relativamente aos controlos, estes serviram para comprovar a eficácia do método de difusão em gota (Driscoll *et al.*, 2012). Através do controlo positivo, pôde-se observar uma zona de inibição clara e definida indicando a eficácia do agente antibacteriano utilizado como referência. No controlo negativo não há zona de inibição, uma vez que o crescimento bacteriano é uniforme por toda a superfície. Isso confirma a ausência de qualquer efeito antibacteriano.

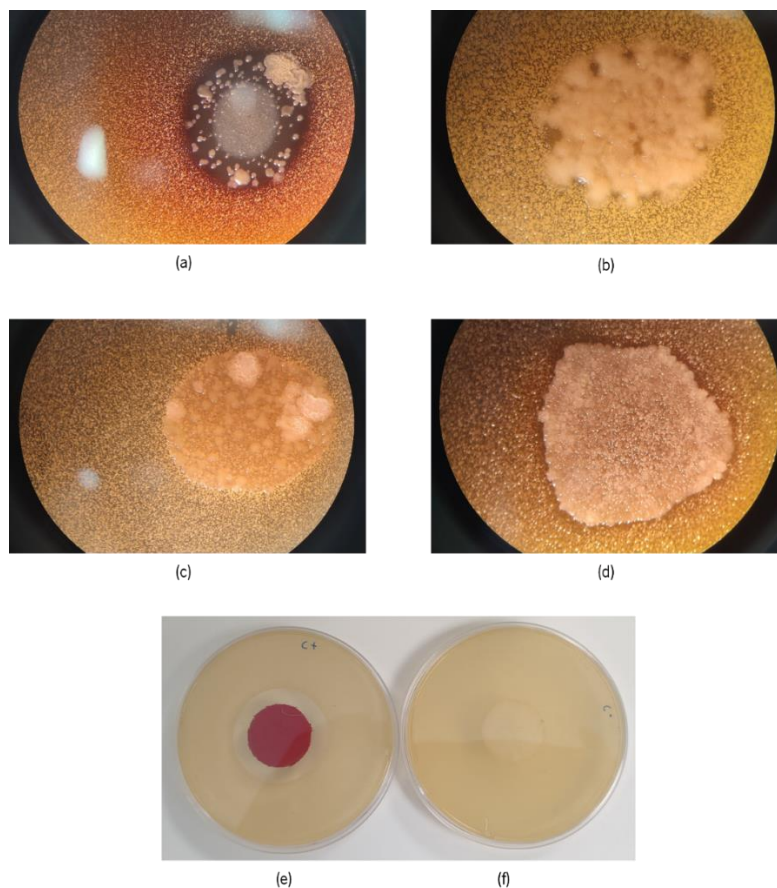


Figura 39. Ensaio antibacteriano com *S. aureus* dos óleos naturais (a) Ouriços 0,25 mm 10% sólidos 100% H₂O; (b) Dreche 0,25 mm 10% sólidos 100% H₂O; (c) Podas de videira 0,25 mm 10% sólidos 100% H₂O; (d) Caules de planta de tabaco 10% sólidos 100% H₂O; (e) Controlo positivo; (f) Controlo negativo.

4.1.7. Caracterização química dos óleos naturais

A caracterização química dos óleos naturais foi feita através dos espectros de absorção de cor e por FTIR.

4.1.7.1. Espectro de absorção de cor

Os espectros de absorção de cor das condições estudadas (Ouriços 0,25 mm 20% sólidos 100% H₂O, Dreche 0,25 mm 30% sólidos xilanase + pectinase, Podas de videira 0,25 mm 10% sólidos 100% H₂O e Caules de planta de tabaco 10% sólidos 100% H₂O) estão representados na Figura 40.

Através da Figura 40, observa-se que o pico de absorção de cor das podas de videira e da dreche é o mesmo, correspondendo a 285 nm. O pico de absorção de cor dos ouriços de castanha surge no comprimento de onda 300 nm e o pico de absorção de cor dos caules de planta de tabaco surge em 310 nm. Para além disso, verifica-se que o pico de absorvância dos

caules de planta de tabaco é superior ao dos ouriços seguido do das podas de videira e da dreche em simultâneo. Assim, conclui-se que o óleo de caules de planta de tabaco possui uma cor mais intensa do que o óleo de ouriços; seguidamente o óleo de podas de videira apresenta uma cor menos intensa comparativamente com os anteriores e o óleo de dreche apresenta a cor mais ténue.

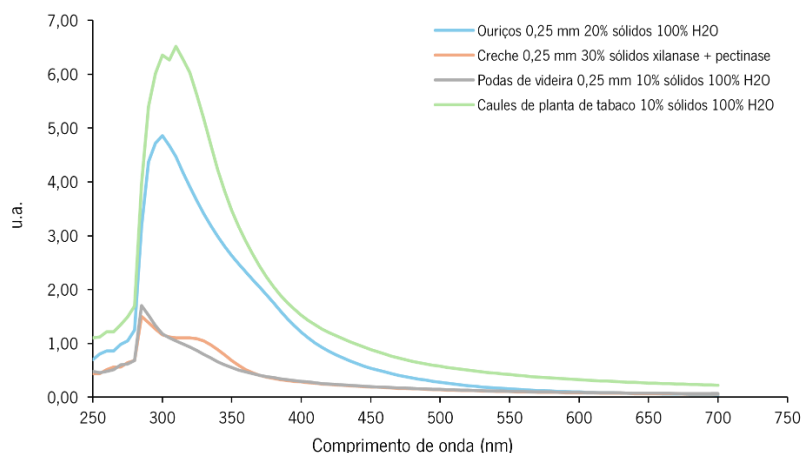


Figura 40. Espectros de absorção de cor dos Ouriços 0,25 mm 20% sólidos 100% H₂O (FD= 213), Dreche 0,25 mm 30% sólidos xilanase + pectinase (FD= 179), Podas de videira 0.25 mm 10% sólidos 100% H₂O (FD= 209) e Caules de planta de tabaco 10% sólidos 100% H₂O (FD= 258).

4.1.7.2. FTIR

Na Figura 41 apresentam-se os espectros FTIR dos óleos naturais das condições Ouriços 0,25 mm 10% sólidos 100% H₂O, Dreche 0,25 mm 10% sólidos 100% H₂O, Podas de videira 0,25 mm 10% sólidos 100% H₂O e Caules de planta de tabaco 10% sólidos 100% H₂O.

Analisando a Figura 41, observa-se a presença de um pico acentuado na gama 3000-3700 cm⁻¹, o que implica a presença da ligação -OH, característica dos compostos polares como álcoois, ácidos carboxílicos e água (Wei *et al.*, 2022; Yeagle, 2016). A intensidade deste pico é diferente nos quatro óleos sendo mais acentuado no óleo de caules de planta de tabaco, o que pode significar a presença de mais grupos -OH, possivelmente presentes nos ácidos gordos, compostos maioritários dos óleos vegetais (Orsavova *et al.*, 2015). A região 2800-3000 cm⁻¹ apresenta ligeiras vibrações que dizem respeito ao alongamento das ligações C-H das cadeias alifáticas dos ácidos gordos saturados e insaturados (Wang *et al.*, 2023b). Observa-se um pico mais intenso no óleo de podas de videira, ainda que muito próximo dos picos dos óleos de ouriços e caules de planta de tabaco, o que pode indicar uma maior composição em

ácidos gordos saturados e insaturados. Em 1700 cm^{-1} encontra-se outro pico característico dos quatro óleos, que representa a ligação $\text{C}=\text{O}$, característica do grupo carbonilo presente nos ácidos gordos ou ésteres (Rozali *et al.*, 2015, Agatonovic-Kustrin *et al.*, 2020). Este pico é mais intenso no óleo de podas de videira, sugerindo mais uma vez um maior teor em ácidos gordos ou compostos com ligação $\text{C}=\text{O}$, e menos intensa no óleo de caules de planta de tabaco. Na gama $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ observam-se alguns picos correspondentes à ligação C-O , presente em ésteres ou álcoois (Agatonovic-Kustrin *et al.*, 2020). Estes picos são mais intensos no óleo de podas de videira, pelo que é possível que se verifiquem mais destes compostos químicos neste óleo natural. Abaixo de 1000 cm^{-1} , apresentam-se algumas vibrações que diferem entre os quatro óleos estudados, que refletem as suas diferenças estruturais (Agatonovic-Kustrin *et al.*, 2020). Agatonovic-Kustrin *et al.* (2020) referem quatro picos característicos de óleos essenciais e que são igualmente visualizados na Figura 41: em 2900 cm^{-1} , 1700 cm^{-1} , 3400 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} apresentam-se vibrações correspondentes ao alongamento das ligações C-H , $\text{C}=\text{O}$, $-\text{OH}$ e C-O , respetivamente. Estas conformações químicas estão presentes nos compostos terpenóides que constituem os óleos em análise, podendo significar a sua presença.

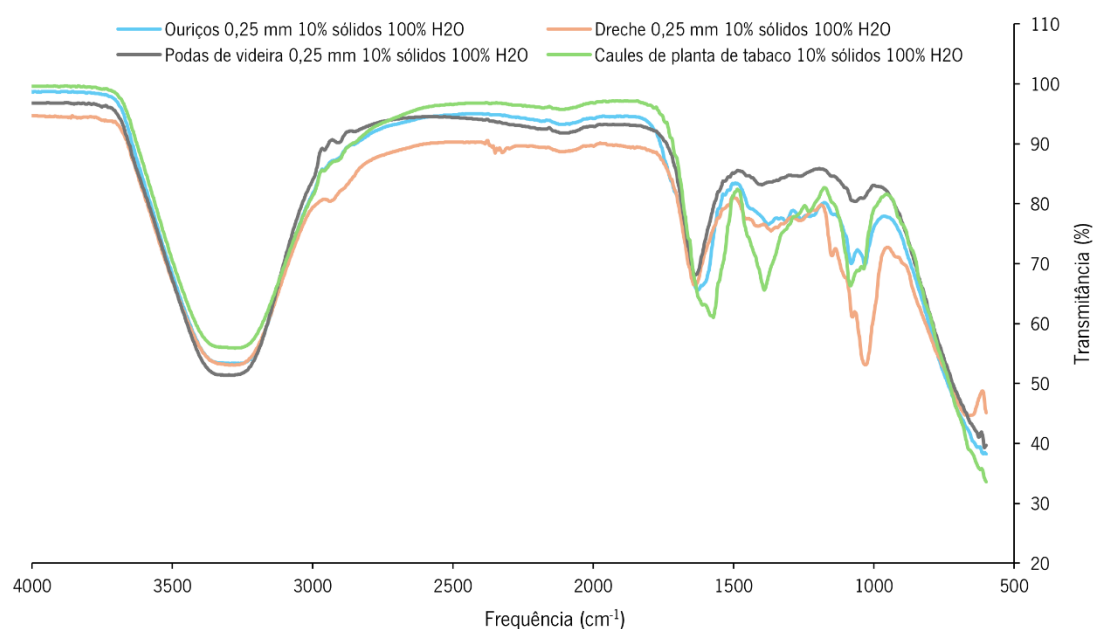


Figura 41. Representação gráfica dos espectros FTIR dos óleos naturais.

4.1.8. Caracterização colorimétrica dos óleos naturais

A Tabela 6 apresenta as coordenadas L^* , a^* , b^* , K/S e respetiva cor dos óleos naturais aplicados na malha de algodão das condições: Ouriços 0,25 mm 20% sólidos 100% H_2O ;

Dreche 0,25 mm 30% sólidos xilanase + pectinase; Podas de videira 0,25 mm 10% s 100% H₂O; Caules de planta de tabaco 10% sólidos pectinase.

Tabela 6. Caracterização colorimétrica dos óleos naturais

Condição	L*	a*	b*	K/S	Cor
Ouriços 0,25 mm 20% s 100% H₂O	43,29	9,62	21,00	11,87	
Dreche 0,25 mm 30% s xilanase + pectinase	48,82	8,59	16,95	5,66	
Podas de videira 0,25 mm 10% s 100% H₂O	37,23	13,89	14,33	8,13	
Caules de planta de tabaco 10% s pectinase	41,38	11,68	22,13	11,67	

De forma análoga aos espectros de absorção de cor, a partir da caracterização colorimétrica dos óleos naturais é possível detalhar e especificar a cor de cada um deles. De uma forma geral, percebe-se que a cor dos quatro óleos testados apresenta uma tonalidade castanha.

Analisando os valores de K/S (parâmetro que expressa a força da cor) obtidos para cada um dos óleos verifica-se que a força da cor para as condições Ouriços 0,25 mm 20% s 100% H₂O e Caules de planta de tabaco 10% s pectinase é muito semelhante. Quer isto dizer que apresentam cores mais intensas em comparação com as outras duas condições, sendo que a cor de Ouriços 0,25 mm 20% s 100% H₂O é ligeiramente mais intensa. Para além disso, estas duas cores são semelhantes, uma vez que os valores das coordenadas L*, a* e b* são muito próximos. A condição Caules de planta de tabaco 10% s pectinase é a que apresenta a tonalidade mais amarelada devido ao maior valor de b*.

A condição Dreche 0,25 mm 30% s xilanase + pectinase é a condição com a cor mais clara em comparação com as restantes. O seu K/S é o mais pequeno e a coordenada L* a maior, o que justifica a sua cor menos intensa.

A condição Podas de videira 0,25 mm 10% s 100% H₂O é a terceira cor mais intensa devido ao seu valor de K/S. Para além disso, a condição Podas de videira 0,25 mm 10% s 100% H₂O apresenta uma coordenada a* superior à condição Dreche 0,25 mm 30% s xilanase + pectinase, o que significa que esta apresenta uma tonalidade mais avermelhada.

4.2. Funcionalização dos substratos têxteis com os óleos naturais

A incorporação dos óleos naturais nos substratos têxteis foi efetuada por impregnação no Foulard. Os valores de *pick-up* das malhas funcionalizadas encontram-se na Tabela A1 do Anexo 3. Sabe-se que quanto maior a percentagem de *pick-up* melhor a taxa de impregnação da formulação no substrato têxtil. Assim, pela Tabela A1 verifica-se que os valores de *pick-up* variaram entre 61,49% e 106,14%, valores adequados à correta impregnação do óleo natural no substrato têxtil.

4.2.1. Conteúdo fenólico dos substratos têxteis

A Figura 42 apresenta o conteúdo fenólico das 3 malhas cujos óleos apresentavam maior concentração de compostos fenólicos, dos substratos têxteis funcionalizados: Ouriços 4 mm 10% sólidos 100% H₂O, Ouriços 4 mm 10% sólidos celulase, Ouriços 1 mm 10% sólidos 100% H₂O, Caules de planta de tabaco 20% s 95% EtOH, Caules de planta de tabaco 10% sólidos 100% H₂O, Caules de planta de tabaco 10% sólidos 100% Tampão Fosfato e Podas de videira 1 mm 10% s 100% H₂O, Dreche 0,25 mm 10% s 100% H₂O e dos 2 controlos (malha 100% algodão e malha com os pré-tratamentos).

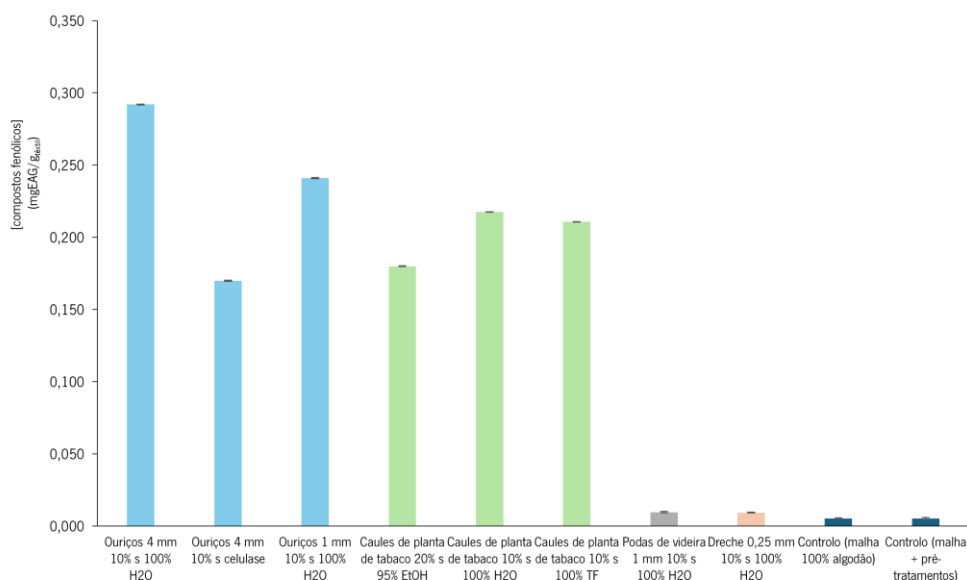


Figura 42. Conteúdo fenólico dos substratos têxteis estudados e dos 2 controlos (malha 100% algodão e malha com pré-tratamentos). Os valores apresentados correspondem à média de 3 ensaios $\pm$ desvio padrão.

Através da Figura 42, verifica-se que de uma forma geral os substratos têxteis funcionalizados com ouriços e caules de planta de tabaco apresentaram maiores

concentrações de compostos fenólicos em comparação com as condições de podas de videira e dreche. Os substratos têxteis de podas de videira e dreche apresentaram valores significativamente baixos em comparação com os restantes materiais têxteis. Estes resultados eram expectáveis na medida em que os óleos de ouriços de castanha e caules de planta de tabaco foram os que apresentaram maiores concentrações de compostos fenólicos em comparação com os outros dois resíduos/subprodutos. Assim sendo, verifica-se que as malhas correspondentes aos óleos com maiores concentrações de compostos fenólicos deveriam apresentar maior conteúdo fenólico, o que foi observado. De forma análoga e uma vez que os óleos de dreche e podas de videira apresentaram concentrações mais baixas de compostos fenólicos, o mesmo aconteceu para as malhas funcionalizadas com esses óleos.

4.2.2. Propriedade antioxidante dos substratos têxteis

Na Figura 43, apresenta-se a atividade antioxidante de cada um dos substratos têxteis analisados: Ouriços 0,25 mm 10% sólidos 100% H₂O, Dreche 0,25 mm 10% sólidos 100% H₂O, Podas de videira 0,25 mm 10% sólidos 100% H₂O, Caules de planta de tabaco 10% sólidos 100% H₂O e 2 controlos (malha 100% algodão e malha com pré-tratamentos).

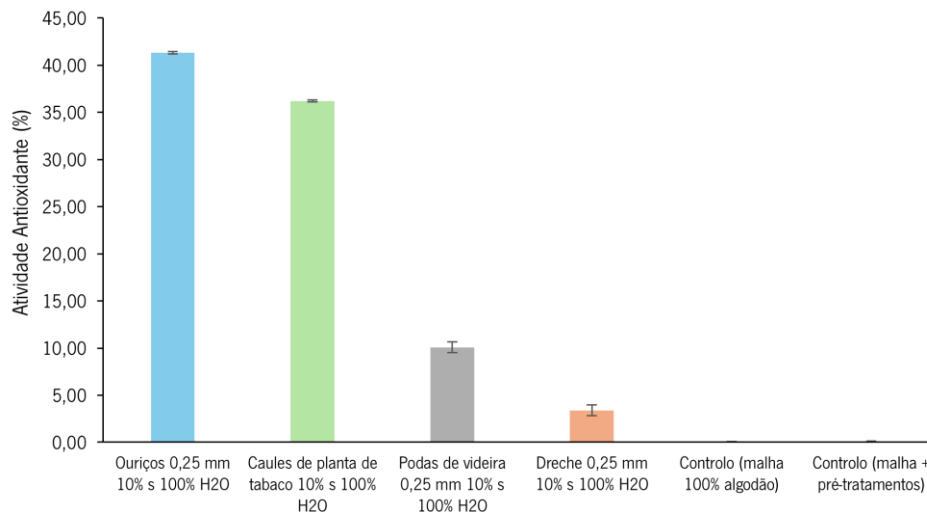


Figura 43. Propriedade antioxidante dos substratos têxteis funcionalizados e 2 controlos (malha 100% algodão e malha com pré-tratamentos). Os valores apresentados correspondem à média de 3 ensaios $\pm$ desvio padrão.

Através da Figura 43, verifica-se que o substrato têxtil com funcionalizado com Ouriços 0,25 mm 10% sólidos 100% H₂O foi o que apresentou maior atividade antioxidante (41,32 $\pm$ 0,14%) seguido da malha com Caules de planta de tabaco 10% sólidos 100% H₂O (36,20 $\pm$ 0,14%).

0,12%), seguido pelo substrato têxtil com Podas de videira 0,25 mm 10% sólidos 100% H₂O (10,08 ± 0,57%) sendo a condição Dreche 0,25 mm 10% sólidos 100% H₂O a que apresentou menor atividade antioxidante (3,38 ± 0,57%).

De notar que a tendência observada para os substratos têxteis correspondeu ao verificado na atividade antioxidante e no conteúdo fenólico dos óleos naturais (Figura 38), isto é, por exemplo o óleo de Ouriços 0,25 mm 10% sólidos 100% H₂O foi o que apresentou uma maior atividade antioxidante verificando-se o mesmo para a malha funcionalizada com essa condição. Esta tendência observou-se para as restantes condições testadas. De uma forma geral, os substratos têxteis apresentaram atividade antioxidante inferior aos óleos naturais, uma vez que o óleo é uma mistura mais concentrada e cada malha é funcionalizada com 900 µL de óleo.

4.2.3. Repelência à água dos substratos têxteis

A repelência dos substratos têxteis foi primeiramente avaliada através de um teste preliminar nos substratos têxteis funcionalizados não-lavados: cronometragem do tempo de absorção de uma gota de 50 µL de água destilada em seis zonas diferentes do substrato têxtil, para seleção das malhas mais promissoras no que concerne a esta propriedade. Assim, os resultados desse teste encontram-se na Tabela A7 do Anexo 8. Apenas os substratos têxteis com tempo de absorção superior a 3 minutos, apresentados na Tabela 7 foram selecionados para posterior análise do ângulo de contacto.

Pela análise da Tabela 7, verifica-se que as condições das podas de videira apresentam maiores tempos de absorção da gota de água juntamente com as condições de dreche. Assim, obtiveram-se 28 substratos têxteis funcionalizados com tempos de absorção da gota de água superior a 3 minutos. Seguidamente, procedeu-se à medição dos ângulos de contacto destes substratos têxteis antes da lavagem no tensiómetro como apresentado na Figura 44.

Pela análise da Figura 44, os ângulos de contacto de todas as condições analisadas foram superiores a 100 ° e muito próximos entre si, encontrando-se na gama de valores 127,52±6,20 – 160,45±12,83 °. Estes resultados foram muito promissores no que concerne a esta propriedade. Deste modo, apenas se procedeu à lavagem dos substratos têxteis funcionalizados com ângulos de contacto superiores a 150 °. Na totalidade, obtiveram-se 12 substratos têxteis superhidrofóbicos antes da lavagem.

Tendo com objetivo entender se a repelência à água destes substratos têxteis se mantinha, procedeu-se à lavagem dos mesmos. Assim sendo, apenas o substrato têxtil funcionalizado com Ouriços 0,25 mm 20% sólidos celulase + xilanase obteve ângulo de contacto ($143,33 \pm 9,05^\circ$) após a lavagem. Os restantes substratos têxteis analisados perderam a hidrofobicidade alcançada. Assim, conclui-se que a lavagem dos substratos têxteis influenciou negativamente a repelência à água das malhas funcionalizadas.

Tabela 7. Substratos têxteis com tempos de absorção de água superior a 3 minutos

Condição	Tempo médio (min)	Desvio padrão
Ouriços 0,25 mm 20% s xilanase	22,11	7,98
Ouriços 0,25 mm 20% s celulase + xilanase	17,12	4,70
Ouriços 1 mm 20% s celulase + xilanase	3,61	0,77
Ouriços 1 mm 10% s celulase + xilanase	3,13	0,50
Dreche 0,25mm 10% s celulase + xilanase	19,34	3,66
Dreche 1mm 10% s celulase + xilanase	16,24	0,50
Dreche 1mm 10% s 100% H ₂ O	13,97	1,25
Dreche 0,25mm 20% s pectinase	12,18	0,08
Dreche 1mm 10% s pectinase	8,85	0,34
Dreche 4mm 10% s pectinase	6,74	0,10
Dreche 4mm 20% s celulase + xilanase	6,59	0,99
Dreche 0,25mm 30% s pectinase	6,17	2,22
Dreche 0,25mm 30% s 100% Tampão Fosfato	5,18	0,93
Dreche 0,25mm 10% s pectinase	3,89	0,11

Condição	Tempo médio (min)	Desvio padrão
Dreche 4mm 10% s 100% H ₂ O	3,84	3,23
PV 10 mm 10% s celulase + xilanase	46,54	0,20
PV 0,25 mm 10% s celulase + xilanase	45,47	20,71
PV 1 mm 20% s celulase	33,95	17,37
PV 10 mm 20% s celulase + xilanase	25,53	33,66
PV 1 mm 20% s celulase + xilanase	19,48	8,97
PV 4 mm 20% s 100% Tampão Fosfato	12,66	0,37
PV 10 mm 20% s celulase	9,07	5,55
PV 4 mm 10% s celulase + xilanase	5,86	1,76
PV 10 mm 20% s 100% H ₂ O	5,65	0,44
PV 10 mm 10% s 100% H ₂ O	4,79	2,50
PV 1 mm 20% s xilanase	3,99	0,26
CPT 20% s pectinase	6,61	0,96
CPT 20% s celulase	5,82	1,05

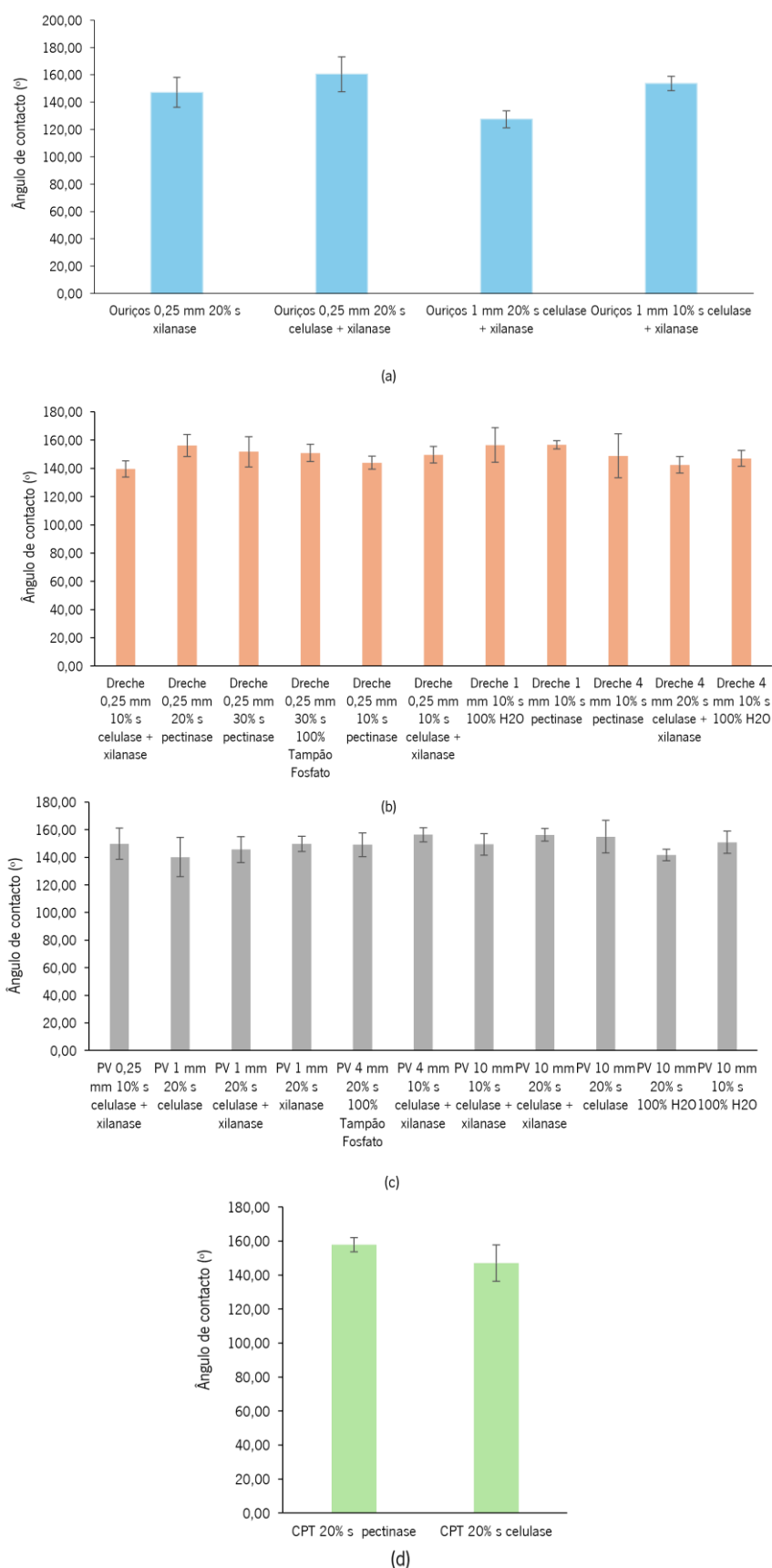


Figura 44. Ângulos de contacto (°) obtidos para os substratos têxteis escolhidos– (a) Ouriços de castanha; (b) Dreche; (c) Podas de videira; (d) Caules de planta de tabaco– antes da lavagem. Os valores apresentados correspondem à média de 5 ensaios $\pm$ desvio padrão.

Na Tabela 8, encontram-se as coordenadas de cor das malhas com melhores resultados em termos de repelência antes e após a lavagem

Tabela 8. Coordenadas de cor L*, a*, b* e ΔE , K/S dos substratos têxteis com melhores resultados em termos de repelência antes e após a lavagem

Condição	L* antes	L* após	a* antes	a* após	b* antes	b* após	ΔE antes	ΔE após	K/S antes	K/S após	Cor antes/após
Malha + formulação	95,86	-	4,07	-	-17,55	-	-	-	1,87	-	
Ouriços 0,25 mm 20% s celulase + xilanase	83,72	84,68	4,20	3,75	7,79	5,96	28,52	25,90	2,81	2,58	
Ouriços 1 mm 10% s celulase + xilanase	86,38	88,92	3,80	2,61	4,54	-0,68	24,34	18,12	2,53	2,22	
Dreche 0,25 mm 30% s 100% Tampão Fosfato	89,09	92,39	2,90	2,11	3,98	-6,51	22,29	11,48	2,31	2,14	
Dreche 0,25 mm 30% s pectinase	91,69	93,74	1,66	1,87	0,78	-8,62	18,68	9,13	2,29	2,08	
Dreche 0,25 mm 20% s pectinase	89,29	93,33	2,70	2,23	5,12	-6,20	23,42	11,48	2,25	2,05	
Dreche 1 mm 10% s 100% Água	93,20	94,61	1,34	2,11	-3,61	-10,52	14,14	7,06	2,21	1,98	
Dreche 1 mm 10% s pectinase	91,48	93,65	1,98	2,09	1,98	-7,56	19,85	10,13	2,18	2,01	
Podas de videira 4 mm 10% s celulase + xilanase	91,54	92,37	2,03	2,65	0,63	-6,53	18,53	11,40	2,20	2,11	
Podas de videira 10 mm 10% s 100% Água	89,37	92,32	2,37	2,28	4,50	-5,79	22,82	12,17	2,40	2,06	
Podas de videira 10 mm 20% s celulase	88,86	91,41	2,77	2,67	5,17	-4,41	23,60	13,73	2,37	2,10	
Podas de videira 10 mm 20% s celulase + xilanase	89,21	91,31	2,62	2,65	5,67	-4,72	23,98	13,48	2,35	2,15	
Caules de planta de tabaco 20% s pectinase	90,51	91,69	1,60	2,17	2,30	-6,46	20,45	11,77	2,29	2,16	

Analisando a Tabela 8, verifica-se que de uma forma geral as coordenadas L* e a* se mantiveram muito semelhantes antes e após a lavagem, com um ligeiro aumento de L* e diminuição de a*, isto porque os substratos têxteis após a lavagem perderam a cor. No que diz respeito à coordenada b*, esta tornou-se negativa para a maioria dos têxteis, o que justifica a cor azul que estes apresentaram após a lavagem. Relativamente ao ΔE dos substratos têxteis, este valor diminui de uma forma geral, isto porque com a perda de cor, os substratos têxteis a analisar apresentaram uma cor muito mais próxima do controlo e assim sendo ΔE diminui. O K/S após a lavagem também diminui ainda que de forma pouco expressiva, uma vez que a força da cor também se perdeu com a lavagem havendo interência direta neste parâmetro.

Todavia, importa mencionar as melhores condições no que concerne à solidez à lavagem, isto é, as condições Ouriços 0,25 mm 20% sólidos celulase + xilanase e Ouriços 1 mm 10% sólidos celulase + xilanase foram as que perderam menos cor após a lavagem. Nestas duas condições, as coordenadas L*, a* e os parâmetros K/S e ΔE antes e após a lavagem

mantiveram-se muito próximos entre si. O parâmetro b^* diminui no entanto de uma forma menos acentuada comparativamente com as outras condições. Esta análise justifica o facto de estas condições serem as que a solidez à lavagem foi mais notória. Assim, conclui-se que os substratos têxteis funcionalizados com óleo de ouriços podem ser mais promissores na solidez à lavagem, o que pode ser justificado pelo mencionado no subcapítulo 4.1.8. Caracterização colorimétrica dos óleos naturais, isto é, o óleo de ouriços foi o que apresentou maior intensidade de cor em comparação com os óleos dos outros resíduos/subprodutos.

4.2.4. Proteção UV dos substratos têxteis

Relativamente à proteção UV, esta foi estudada seguindo a norma AS/NZS 4399:1996 *Sun protective clothing- Evaluation and classification*. Na Tabela A8 do Anexo 9 encontra-se a compilação dos valores UPF e respetivos índices da totalidade de malhas funcionalizadas. Na Tabela 9 encontram-se apenas as malhas funcionalizadas que obtiveram classificação qualitativa bom ou muito bom no que concerne à proteção UV e as malhas controlo.

Através da Tabela 9, verifica-se que os substratos têxteis funcionalizados com óleo de ouriços e caules de planta de tabaco foram os que apresentaram valores mais altos de proteção UV. Uma possível explicação para isso reside no facto de estes óleos naturais terem uma tonalidade mais escura comparativamente com os de dreche e podas de videira. Assim, as malhas funcionalizadas com óleo de ouriços e caules de planta de tabaco apresentam uma tendência para serem mais escuras. Os substratos têxteis mais escuros tendem a absorver mais a radiação impedindo a sua passagem e cores mais claras tendem a ser mais permissíveis à passagem da radiação influenciando desta forma os índices UPF obtidos (Asetijono et al., 2023).

Tabela 9. Substratos têxteis funcionalizados com índice de proteção UV bom ou muito bom

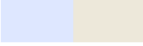
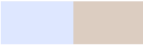
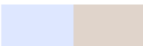
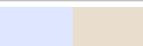
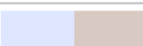
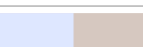
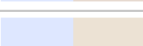
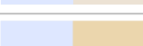
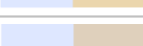
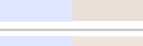
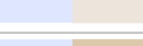
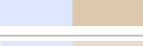
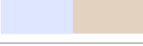
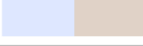
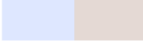
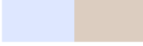
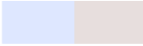
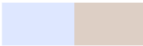
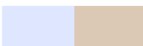
Condição	Valor UPF	Índice UPF
Malha 100% algodão	3,90	-
Malha com pré-tratamentos	3,99	-
Ouriços 0,25 mm 30% s 95% EtOH	22,92	15
Ouriços 0,25 mm 30% s 100% H ₂ O	15,11	15
Ouriços 0,25 mm 10% s 100% H ₂ O	18,47	15
Ouriços 0,25 mm 20% s celulase	17,35	15
Ouriços 0,25 mm 10% s celulase	18,95	15
Ouriços 0,25 mm 10% s xilanase	32,37	30
Ouriços 0,25 mm 20% s celulase + xilanase	15,19	15
Ouriços 1 mm 20% s 100% Tampão Fosfato	16,47	15
Ouriços 1 mm 10% s 100% Tampão Fosfato	22,24	15
Ouriços 1 mm 20% s celulase	28,84	15
Ouriços 1 mm 10% s celulase	27,49	15
Ouriços 1 mm 20% s xilanase	23,28	15
Ouriços 1 mm 10% s xilanase	28,40	15
Ouriços 1 mm 20% s celulase + xilanase	18,68	15
Ouriços 1 mm 10% s celulase + xilanase	18,30	15
Ouriços 4 mm 20% s 100% H ₂ O	36,58	30
Ouriços 4 mm 10% s 100% H ₂ O	19,19	15
Ouriços 4 mm 20% s 100% Tampão Fosfato	16,90	15
Ouriços 4 mm 10% s 100% Tampão Fosfato	21,99	15
Ouriços 4 mm 20% s celulase + xilanase	15,84	15
Dreche 0,25 mm 10% s 100% Tampão Fosfato	20,43	15
PV 1 mm 10% s xilanase	21,91	15
PV 1 mm 10% s celulase + xilanase	19,67	15
PV 4 mm 10% s xilanase	17,41	15
CPT 20% s Etanol 95%	20,98	15
CPT 10% s 100% Tampão Fosfato	30,33	30
CPT 20% s celulase	18,01	15

4.2.5. Caracterização colorimétrica dos substratos têxteis

Na Tabela 10, encontra-se a compilação das coordenadas de cor L^* , a^* , b^* e ΔE , K/S e respectivos desvios padrões (DP) dos substratos têxteis com índice de proteção UV bom ou muito bom.

No que diz respeito à Tabela 10, verifica-se que o parâmetro K/S é determinante para a classificação do índice UPF. Geralmente, quanto maior o K/S e menor a luminosidade, L^* maior o índice UPF, como verificado para as condições, Ouriços 0,25 mm 10% sólidos xilanase, Ouriços 4 mm 20% sólidos 100% H₂O e Caules de planta de tabaco 10% sólidos 100% Tampão Fosfato em que o índice UPF foi maior (índice UPF= 30). Quanto menor L^* , mais escura é a cor do substrato têxtil, ou seja, maior a absorção de radiação o que se reflete em índices UPF mais elevados (Asetijono *et al.*, 2023, Saha *et al.*, 2024). Importa mencionar os valores ΔE , que são elevados para todos os substratos têxteis traduzindo a diferença de cor existente entre o padrão e cada um dos substratos têxteis em análise.

Tabela 10. Coordenadas de cor L*, a*, b* e ΔE , K/S dos substratos têxteis com índice de proteção UV bom ou muito bom

Condição	UPF	L*	DP	a*	DP	b*	DP	ΔE	DP	K/S	DP	Cor
Malha 100% algodão	-	95,85	0,30	3,78	0,10	-17,63	0,18	0,56	0,17	1,97	0,02	
Malha + pré-tratamentos	-	95,86	0,11	4,07	0,08	-17,55	0,21	-	-	1,87	0,04	
Ouriços 0,25 mm 30% s 95% EtOH	15	86,80	0,46	1,60	0,10	6,94	0,27	26,35	0,36	2,74	0,06	
Ouriços 0,25 mm 30% s 100% H ₂ O	15	82,17	1,64	4,67	0,29	4,21	2,39	25,40	2,90	2,55	0,14	
Ouriços 0,25 mm 10% s 100% H ₂ O	15	82,11	0,26	4,61	0,08	5,47	0,51	26,50	0,52	2,56	0,09	
Ouriços 0,25 mm 20% s celulase	15	85,11	0,34	3,64	0,10	7,63	0,74	27,81	0,81	2,71	0,15	
Ouriços 0,25 mm 10% s celulase	15	79,81	0,68	5,57	0,23	3,12	1,61	25,91	1,67	2,62	0,10	
Ouriços 0,25 mm 10% s xilanase	30	78,23	0,06	5,60	0,13	6,76	0,93	30,19	0,74	2,99	0,12	
Ouriços 0,25 mm 20% s celulase + xilanase	15	83,72	0,87	4,20	0,20	7,79	1,28	28,52	1,51	2,81	0,08	
Ouriços 1 mm 20% s 100% Tampão Fosfato	15	81,76	3,29	4,34	0,73	10,02	2,06	31,44	3,29	2,85	0,23	
Ouriços 1 mm 10% s 100% Tampão Fosfato	15	82,55	0,29	4,07	0,15	21,21	0,38	41,42	0,33	3,42	0,05	
Ouriços 1 mm 20% s celulase	15	79,21	0,95	4,66	0,24	11,44	0,59	33,83	0,98	3,19	0,10	
Ouriços 1 mm 10% s celulase	15	79,95	0,21	4,37	0,05	11,92	0,08	33,61	0,03	3,35	0,07	
Ouriços 1mm 20% s xilanase	15	81,00	0,38	4,32	0,21	10,51	0,72	32,15	0,79	2,96	0,11	
Ouriços 1 mm 10% s xilanase	15	75,80	0,38	5,53	0,07	13,86	0,42	37,67	0,31	3,43	0,04	
Ouriços 1 mm 20% s celulase + xilanase	15	85,43	0,26	4,10	0,08	5,33	0,37	25,56	0,44	2,57	0,06	
Ouriços 1 mm 10% s celulase + xilanase	15	86,38	0,58	3,80	0,05	4,54	0,48	24,34	0,50	2,53	0,04	
Ouriços 4 mm 20% s 100% H ₂ O	30	78,43	0,59	4,87	0,15	15,21	0,20	34,47	4,12	3,29	0,09	
Ouriços 4 mm 10% s 100% H ₂ O	15	84,60	0,40	2,92	0,07	11,65	0,40	31,00	0,50	3,13	0,08	
Ouriços 4 mm 20% s 100% Tampão Fosfato	15	86,38	0,62	3,46	0,22	7,38	0,61	27,12	0,78	2,59	0,07	
Ouriços 4 mm 10% s 100% Tampão Fosfato	15	81,62	0,39	5,25	0,08	10,02	0,38	31,46	0,51	2,83	0,01	
Ouriços 4 mm 20% s 100% celulase + xilanase	15	81,28	0,11	5,17	0,00	6,74	0,16	31,60	4,00	2,61	0,004	
Dreche 0,25 mm 10% s 100% Tampão Fosfato	15	83,39	0,03	5,02	0,17	4,27	0,53	25,26	0,46	2,29	0,03	
PV 1 mm 10% s xilanase	15	81,27	1,79	5,23	0,32	5,65	2,23	27,55	2,85	2,30	0,15	
PV 1 mm 10% s celulase + xilanase	15	85,37	0,38	5,01	0,12	1,86	0,29	21,68	0,05	2,19	0,03	
PV 4mm 10% s xilanase	15	79,24	1,38	5,20	0,04	6,96	1,15	29,93	1,73	2,61	0,08	
CPT 20% s 95% EtOH	15	89,45	0,30	1,46	0,02	8,82	1,18	27,73	1,21	2,51	0,01	
CPT 10% s 100% Tampão Fosfato	30	77,75	0,68	5,29	0,01	12,58	1,10	35,28	1,25	2,92	0,20	
CPT 20% s celulase	15	87,38	0,15	3,98	0,16	4,01	0,55	23,60	0,56	2,30	0,02	

4.2.6. Caracterização química dos substratos têxteis

Na Figura 45, apresenta-se o espectro FTIR da malha funcionalizada com óleo natural da condição Ouriços 0,25 mm 10% sólidos 100% H₂O e os respectivos controlos.

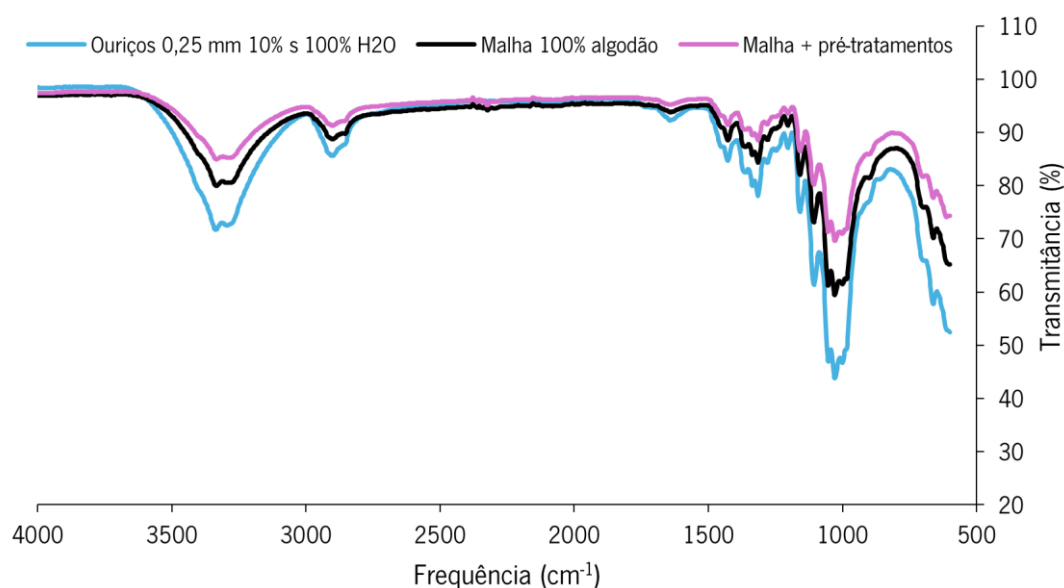


Figura 45. FTIR das malhas funcionalizadas com óleo natural de Ouriços 0,25 mm 10% sólidos 100% H₂O e das malhas controlo.

No que diz respeito ao espectro FTIR da malha 100% algodão apresentado na Figura 45, verifica-se que se obteve um espectro muito semelhantes aos apresentados na literatura, o que sugere o sucesso deste procedimento. Zhou e Kan (2014) apresentam o espectro FTIR de uma fibra 100% algodão que mostra muitas semelhanças com o obtido neste trabalho. Assim, o espectro do estudo previamente mencionado apresenta um pico acentuado em 3330 cm⁻¹ que se refere aos grupos hidroxilo (-OH) da celulose, lignina e água, constituintes do algodão. Em 2896 cm⁻¹ verifica-se uma vibração consequente do alongamento da ligação C-H presente na celulose e hemicelulose. Em 1622 cm⁻¹ observa-se outro pico característico da absorção de água pela celulose. O pico 1428 cm⁻¹ está associado à curvatura simétrica da estrutura CH₂ da celulose. A gama 1360 cm⁻¹ e 1315 cm⁻¹ refere-se à flexão dos grupos C-H e C-O dos anéis aromáticos dos polissacarídeos de celulose, respetivamente. Em 1032 cm⁻¹ surgem vibrações intensas relacionadas com o alongamento das ligações -CO e -OH do polissacarídeo na celulose. Por último, o pico que surge em 894 cm⁻¹ indica a presença de ligações β-glicosídicas entre os monossacarídeos constituintes da celulose (Portella *et al.*, 2016)

Comparando o espectro da malha 100% algodão com a malha com os pré-tratamentos, verifica-se que ambas as curvas são muito semelhantes existindo apenas diferenças ténues na

gama 1600-1700 cm^{-1} o que sugere a presença das ligações do amido, utilizado como pré-tratamento (Sadat e Joye, 2020).

Relativamente ao espectro da malha funcionalizada com o óleo de Ouriços 0,25 mm 10% sólidos 100% H_2O , verifica-se que os picos obtidos neste gráfico são iguais aos encontrados nas malhas controlo, no entanto menos intensos, o que pode significar ligações mais fracas nos compostos químicos constituintes desta malha funcionalizada. Para além disso, verifica-se o sucesso do pré-tratamento com a solução de amido, já que na gama 1600-1700 cm^{-1} se observam os picos que sugerem a presença deste composto (Sadat e Joye, 2020). De uma forma geral, pelos picos observados nos óleos naturais acima mencionados, destacam-se quatro zonas do espectro: 2900 cm^{-1} (alongamento da ligação C-H), 1700 cm^{-1} (alongamento da ligação C=O), 3400 cm^{-1} (alongamento da ligação -OH) e 1100 cm^{-1} (alongamento C-O). Estas ligações estão presentes nos terpenos constituintes dos óleos naturais pelo que pode significar o sucesso da funcionalização (Agatonovic-Kustrin *et al.*, 2020).

Na Figura 46, apresenta-se o espectro FTIR da malha funcionalizada com óleo natural da condição Dreche 0,25 mm 10% sólidos 100% H_2O e os respetivos controlos.

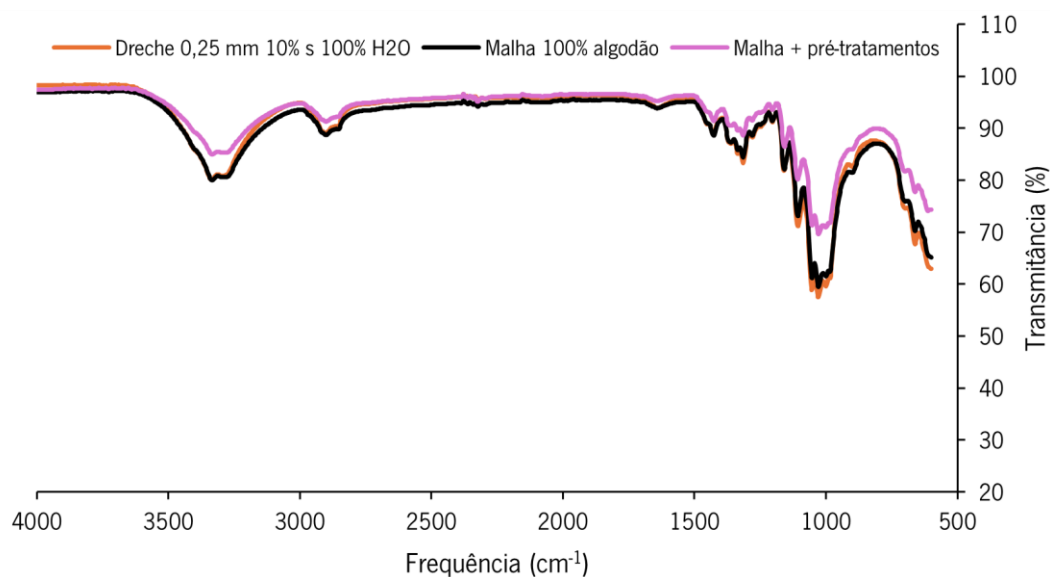


Figura 46. FTIR das malhas funcionalizadas com óleo natural de Dreche 0,25 mm 10% sólidos 100% H_2O e das malhas controlo.

De uma forma simplista, o espectro FTIR da malha funcionalizada com óleo de dreche quase se sobrepõe ao espectro da malha 100% algodão, sendo possível constatar que as ligações presentes na malha controlo se encontram igualmente na malha funcionalizada. De forma análoga e de um ponto de vista geral, as ligações encontradas na malha funcionalizada com óleo de ouriços de castanha são muito semelhantes às ligações

apresentadas na malha funcionalizada com óleo de dreche, porque os picos observados são idênticos. No entanto, as ligações químicas dos constituintes da malha funcionalizada com óleo de dreche são menos intensas em comparação com a malha de óleo de ouriços, uma vez que a intensidade dos picos é menos acentuada (Orsavova *et al.*, 2015).

Na Figura 47, apresenta-se o espectro FTIR da malha funcionalizada com óleo natural da condição Podas de videira 0,25 mm 10% sólidos 100% H₂O e os respectivos controles.

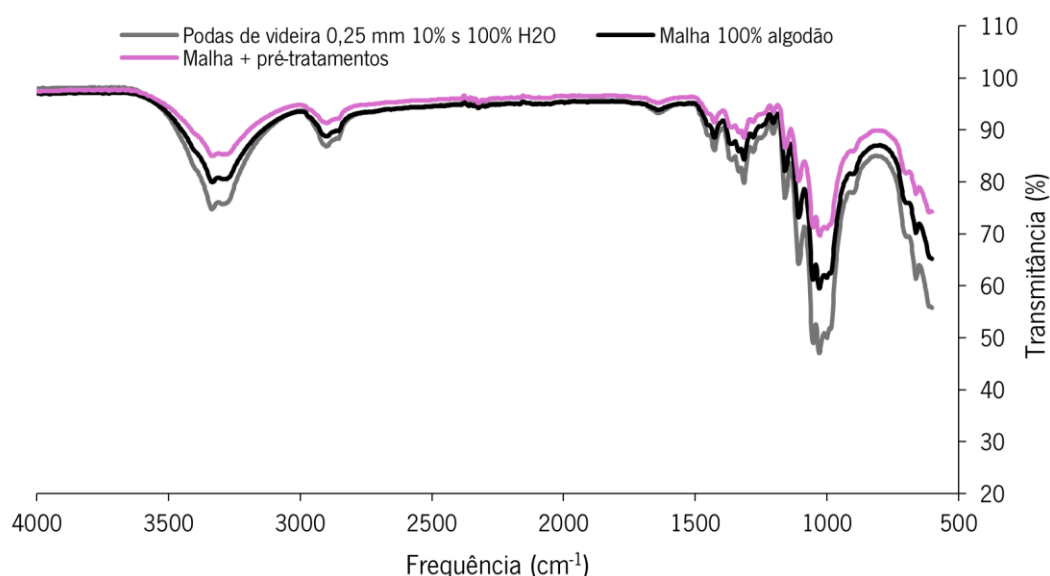


Figura 47. FTIR das malhas funcionalizadas com óleo natural de Podas de videira 0,25 mm 10% sólidos 100% H₂O e das malhas controlo.

Relativamente à Figura 47 e de forma semelhante ao mencionado acima, não se verificam muitas diferenças nos espectros obtidos à exceção da intensidade dos mesmos. Observam-se os mesmos picos existentes na malha funcionalizada com óleo de ouriços e na malha funcionalizada com óleo de podas de videira, verificando-se por isso as ligações presentes nos terpenos que constituem os óleos naturais.

Na Figura 48, apresenta-se o espectro FTIR da malha funcionalizada com óleo natural da condição Caules de planta de tabaco 10% sólidos 100% H₂O e os respectivos controlos.

No que diz respeito à Figura 48, verifica-se uma vez mais a semelhança nos espectros o que pode significar a presença das mesmas ligações nas malhas controlo e na malha funcionalizada com óleo de caule de planta de tabaco. Comparando as quatro malhas funcionalizadas, esta é que apresenta um espectro com maior intensidade em todos os picos observados pelo que é a que apresenta ligações químicas mais fortes (Orsavova *et al.*, 2015).

Todavia, para uma caracterização química mais aprofundada dos óleos naturais seria necessário utilizar outras técnicas mais pormenorizadas detalhando pormenorizadamente a constituição dos óleos naturais.

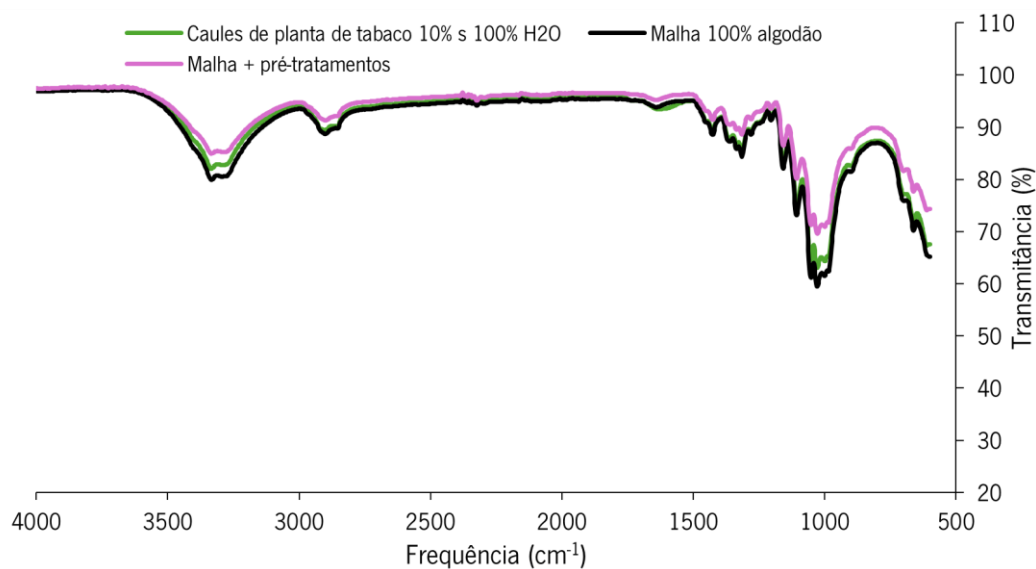


Figura 48. FTIR das malhas funcionalizadas com óleo natural de Caules de planta de tabaco 10% sólidos 100% H₂O e das malhas controlo.

5. Conclusão e Perspetivas Futuras

Este trabalho propõe uma abordagem sustentável para os acabamentos têxteis: a utilização de óleos naturais extraídos de resíduos/subprodutos agroindustriais: ouriços de castanha, lúpulo, dreche, podas de videira e caules de planta de tabaco. Deste modo, estudaram-se as propriedades antimicrobianas, antioxidantes, hidrofobicidade e proteção UV e quantificaram-se os compostos fenólicos dos substratos têxteis funcionalizados. Assim, os principais objetivos do presente estudo englobaram a análise da influência de granulometrias do resíduo/subproduto, da proporção biomassa/solvente no rendimento de extração e a funcionalização dos substratos têxteis com esses óleos. Assim, este estudo apresentou resultados promissores.

Primeiramente, importa mencionar que quanto menor a percentagem de sólidos utilizada (ou seja, 10% sólidos, o equivalente a 15 g de resíduo para 150 mL de solvente), mais volume de líquido de extração se obteve e mais eficiente a extração de compostos fenólicos. No que concerne aos rendimentos de extração conclui-se que quanto menor o tamanho de partícula/granulometria do resíduo/subproduto, maior foi o rendimento de extração de óleo, de uma forma geral. Isto porque, partículas menores apresentam área superficial de contacto superior, mostrando menor resistência à extração.

No que diz respeito às infusões e óleos naturais, verificou-se que quanto menor a granulometria do resíduo/subproduto, maior a concentração de compostos fenólicos presente. Em ambos os ensaios, tanto para as infusões como para os óleos, a utilização de enzimas não potenciou as concentrações de compostos fenólicos obtidas. Comparando as concentrações de compostos fenólicos presentes nas infusões e óleos naturais dos resíduos/subprodutos verificou-se a ordem decrescente: ouriços de castanha > caules de planta de tabaco > podas de videira > dreche > lúpulo.

A atividade antioxidante dos óleos naturais testada pelo método DPPH permitiu inferir que os óleos de caules de planta de tabaco e ouriços de castanha apresentam valores superiores de atividade antioxidante ($71,64 \pm 1,14\%$; $66,60 \pm 0,27\%$, respetivamente) comparativamente com o óleo de podas de videira ($28,56 \pm 0,09\%$) e dreche ($8,78 \pm 0,76\%$).

A atividade antibacteriana dos óleos naturais foi testada pelo método de difusão em gota contra a bactéria *S. aureus* (Gram-positiva) e apenas se obteve inibição do crescimento

bacteriano, ainda que reduzida, no óleo de ouriços de castanha. Para os restantes óleos testados, observou-se crescimento bacteriano acentuado com formação de colónias visualmente distintas.

Comparando a cor de cada óleo, conclui-se que o óleo de caules de planta de tabaco apresentou uma cor mais intensa em comparação com o óleo de ouriços. Seguidamente, os óleos de dreche e podas de videira apresentaram cores mais ténues e semelhantes, raciocínio comprovado pelos valores de coordenadas L^* , a^* , b^* e K/S dos óleos naturais na malha 100% algodão.

A funcionalização dos óleos naturais foi efetuada e bem-sucedida por impregnação no *Foulard*. Nesta fase, verificou-se que os substratos têxteis funcionalizados com óleo de ouriços de castanha e caules de planta de tabaco apresentaram maiores concentrações de compostos fenólicos em comparação com os substratos funcionalizados com podas de videira e dreche, tendência espectável uma vez que os óleos de ouriços e caules de planta de tabaco apresentaram maiores concentrações de compostos fenólicos em comparação com os outros resíduos/subprodutos.

A atividade antioxidante das malhas funcionalizadas foi testada e verificou-se que o substrato têxtil funcionalizado com óleo de ouriços apresentou maior atividade antioxidante ($41,32 \pm 0,14\%$) seguido da malha com óleo de caules de planta de tabaco ($36,20 \pm 0,12\%$), seguido pelo substrato têxtil com óleo de podas de videira ($10,08 \pm 0,57\%$) sendo a malha funcionalizada com óleo de dreche a que apresentou menor atividade antioxidante ($3,38 \pm 0,57\%$).

A repelência dos substratos têxteis à água foi verificada em 28 substratos têxteis funcionalizados, sendo que 12 destes apresentaram ângulos de contacto superiores a 150° (substratos têxteis superhidrofóbicos) antes da lavagem. Após uma lavagem, a repelência perdeu-se em todos os substratos têxteis à exceção de uma condição Ouriços 0,25 mm 20% sólidos celulase + xilanase em que verificou um ângulo de contacto de $143,33 \pm 9,05^\circ$. No que concerne à solidez à lavagem, os substratos funcionalizados com óleo de ouriços foram os mais promissores, já que nestes não se verificou uma perda de cor tão acentuada como nos restantes substratos têxteis.

A proteção UV dos substratos têxteis seguindo a norma AS/NZS 4399:1996 *Sun protective clothing- Evaluation and classification* foi avaliada. Obtiveram-se 2 malhas funcionalizadas com óleo de ouriços e 1 malha funcionalizada com óleo de caules de planta de

tabaco com índice UPF 30 (muito bom). Para além disso, obtiveram-se 18 malhas funcionalizadas com óleo de ouriços, 2 malhas funcionalizadas com óleo de caules de planta de tabaco, 3 malhas funcionalizadas com óleo de podas de videira e 1 malha funcionalizada com óleo de dreche com índice UPF 15 (bom). De uma forma geral, as malhas funcionalizadas com ouriços de castanha e caules de planta de tabaco apresentaram melhores valores de proteção UV, devido à sua tonalidade mais escura. Assim, o K/S mostrou-se determinante para a classificação UPF. Quanto maior o K/S e menor a coordenada L^* , maior o índice UPF obtido como verificado para os substratos têxteis com índice UPF muito bom.

Em suma, foi possível obter substratos têxteis funcionalizados com óleos naturais de caules de planta de tabaco e ouriços de castanha promissores e com propriedades antioxidantes, repelência à água, proteção UV, sendo esta uma alternativa sustentável promovendo a não utilização de químicos nefastos ao meio ambiente.

Com o objetivo de melhorar o presente estudo e as propriedades funcionais dos substratos têxteis, seria interessante:

- Explorar diferentes resíduos/subprodutos para além dos testados
- Efetuar mais testes de solidez à lavagem
- Efetuar testes de solidez à luz
- Explorar a propriedade antimicrobiana dos óleos naturais e substratos têxteis
- Utilizar equipamento mais preciso para comprovar de forma mais rigorosa a proteção UV dos materiais têxteis
- Extrair mais quantidade de óleos e fazer *scale-up* das malhas mais promissoras
- Determinar a composição química dos óleos extraídos por HPLC ou GC-MS
- Testar outras técnicas de funcionalização: esgotamento e *spray*

6. Bibliografia

- Abd El-Salam, N. A., Shahin, A. R., Othman, H. A., Hassabo, A. G. (2024). Neem Tree Extracts Used in Textile Industries. *Egyptian Journal of Chemistry*, 67(13), 159–169. <https://doi.org/10.21608/ejchem.2024.258056.9065>
- Abitbol, T., Rivkin, A., Cao, Y., Nevo, Y., Abraham, E., Ben-Shalom, T., Lapidot, S., Shoseyov, O. (2016). Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications. *Current Opinion in Biotechnology* (Vol. 39, pp. 76–88). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2016.01.002>
- Agatonovic-Kustrin, S., Ristivojevic, P., Gegechkori, V., Litvinova, T. M., Morton, D. W. (2020). Essential oil quality and purity evaluation via FTIR spectroscopy and pattern recognition techniques. *Applied Sciences*, 10(20), 1–12. <https://doi.org/10.3390/app10207294>
- Agência Europeia das Substâncias Químicas. (2024). *Scientific committees support further restrictions of PFAS*. <https://echa.europa.eu/-/scientific-committees-support-further-restrictions-of-pfas>. Acedido a 20 de outubro de 2024.
- Ahmed, S. S. Z., Balu, N., Khader, S. Z. A., Mahboob, M. R., Lakshmanan, S. O., Vetrivel, M. (2021). Fabrication and evaluation of bamboo fabric coated with extracts of *Curcuma longa*, *Centella asiatica* and *Azadirachta indica* as a wound dressing material. *Advances in Traditional Medicine*, 1–13. <https://doi.org/10.1007/s13596-020-00503-0>
- Akgun, M., Becerir, B., Rifat ALPAY, H. (2010). Ultraviolet (UV) Protection of textiles: A review. *International Scientific Conference*.
- Alara, O. R., Abdurahman, N. H., Ukaegbu, C. I. (2021). Extraction of phenolic compounds: A review. *Current Research in Food Science* (Vol. 4, pp. 200–214). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.crfs.2021.03.011>
- Ameya, G., Manilal, A., Merdekios, B. (2018). In vitro Antibacterial Activity and Phytochemical Analysis of *Nicotiana tabacum* L. Extracted in Different Organic Solvents. *The Open Microbiology Journal*, 11(1), 352–359. <https://doi.org/10.2174/1874285801711010352>
- Araújo, L., Machado, A. R., Sousa, S., Ramos, Ó. L., Ribeiro, A. B., Casanova, F., Pintado, M. E., Vieira, E., Moreira, P. (2023). Implementation of a Circular Bioeconomy: Obtaining Cellulose Fibers Derived from Portuguese Vine Pruning Residues for Heritage Conservation, Oxidized with TEMPO and Ultrasonic Treatment. *Agriculture (Switzerland)*, 13(10). <https://doi.org/10.3390/agriculture13101905>
- Asidah, N., Sari, R. K., Rafi, M., Syafitri, U. D. (2021). Total Phenolic Content, Antioxidant, and Sunscreen Activities of *Daemonorops draco* Resin Extracts from Extraction at Various Ethanol Concentrations and Resin-Solvent Ratio. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 891(1). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/891/1/012023>
- ATP. (2024). *Associação Têxtil e Vestuário de Portugal: Estatísticas*. <https://atp.pt/pt-pt/estatisticas/caraterizacao/>. Acedido a 20 de outubro de 2024.

- Ayad, R., Akkal, S. (2019). Phytochemistry and biological activities of algerian *Centaurea* and related genera. *Studies in Natural Products Chemistry* (Vol. 63, pp. 357–414). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817901-7.00012-5>
- Baakili, A. El, Fadil, M., Es-Safi, N. E. (2023). Ultrasonic-assisted extraction for phenolic compounds and antioxidant activity of Moroccan *Retama sphaerocarpa* L. leaves: Simultaneous optimization by response surface methodology and characterization by HPLC/ESI-MS analysis. *Heliyon*, 9(6). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e17168>
- Banco de Portugal. (2023). *Análise setorial da indústria dos têxteis e vestuário*. <https://bpstat.bportugal.pt/conteudos/publicacoes/1292>. Acedido a 20 de outubro de 2024.
- Banožić, M., Babić, J., Jokić, S. (2020). Recent advances in extraction of bioactive compounds from tobacco industrial waste-a review. *Industrial Crops and Products* (Vol. 144). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.112009>
- Bashari, A., Shakeri, M., Shirvan, A. R. (2019). UV-protective textiles. *The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology* (pp. 327–365). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102491-1.00012-5>
- Basyigit, Z. O. (2021). Application Technologies for Functional Finishing of Textile Materials. B. Kumar (Ed.), *Textiles for Functional Applications* (pp. 1–21). IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.95956>
- Becerir, B. (2017). Color Concept in Textiles: A Review. *Journal of Textile Engineering Fashion Technology*, 1(6), 240–244. <https://doi.org/10.15406/jteft.2017.01.00039>
- Bedini, S., Flamini, G., Girardi, J., Cosci, F., Conti, B. (2015). Not just for beer: evaluation of spent hops (*Humulus lupulus* L.) as a source of eco-friendly repellents for insect pests of stored foods. *Journal of Pest Science*, 88(3), 583–592. <https://doi.org/10.1007/s10340-015-0647-1>
- Cacciola, N. A., Squillaci, G., D'Apolito, M., Petillo, O., Veraldi, F., Cara, F. La, Peluso, G., Margarucci, S., Morana, A. (2019). *Castanea sativa* Mill. Shells aqueous extract exhibits anticancer properties inducing cytotoxic and pro-apoptotic effects. *Molecules*, 24(18), 1–12. <https://doi.org/10.3390/molecules24183401>
- Cay, A., Tarakçioğlu, I., Hepbasli, A. (2009). Assessment of finishing processes by exhaustion principle for textile fabrics: An exergetic approach. *Applied Thermal Engineering*, 29(11–12), 2554–2561. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2008.12.032>
- Centobelli, P., Abbate, S., Nadeem, S. P., Garza-Reyes, J. A. (2022). Slowing the fast fashion industry: An all-round perspective. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* (Vol. 38). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2022.100684>
- Cerulli, A., Napolitano, A., Hošek, J., Masullo, M., Pizza, C., Piacente, S. (2021). Antioxidant and in vitro preliminary anti-inflammatory activity of *Castanea sativa* (Italian cultivar “marrone di roccadaspide” pgi) burs, leaves and chestnuts extracts and their metabolite

- profiles by lc-esi/ltqorbitrap/ms/ms. *Antioxidants*, 10(2), 1–23. <https://doi.org/10.3390/antiox10020278>
- Chetrariu, A., Dabija, A. (2023). Spent Grain: A Functional Ingredient for Food Applications. *Foods*, 12(7), 1–18. <https://doi.org/10.3390/foods12071533>
- Ciriaco, M., Patarata, L., Moura-Alves, M., Nunes, F., Saraiva, C. (2023). Antimicrobial Properties of Chestnut Shell Extract as an Ecofriendly Approach for Food Preservation. *Biology and Life Sciences Forum*, 26(1), 1–5. <https://doi.org/10.3390/foods2023-14934>
- CITEVE. (2024a). *BE@T Bioeconomia na Têxtil*. https://www.citeve.pt/inteligencia_tecnologica/projetos/be_t_48c3cb7a3. Acedido a 25 de outubro de 2024.
- CITEVE. (2024b). *CITEVE Tecnologia Têxtil*. www.citeve.pt. Acedido a 20 de outubro de 2024.
- Clark, M. (2011). *Handbook of textile and industrial dyeing* (Vol. 1). Woodhead Publishing.
- Comissão Europeia. (2023). *ReSet the Trend: EU calls on young people to promote circular and sustainable fashion*. https://environment.ec.europa.eu/news/reset-trend-2023-01-26_en. Acedido a 29 de outubro de 2024.
- Comissão Europeia. (2024a). *By-product*. https://knowledge4policy.ec.europa.eu/glossary-item/product_en. Acedido a 25 de outubro de 2024.
- Comissão Europeia. (2024b). *Residue*. https://knowledge4policy.ec.europa.eu/glossary-item/residue_en. Acedido a 20 de outubro de 2024.
- Costa, C., Azoia, N. G., Silva, C., Marques, E. F. (2020). Textile industry in a changing world: Challenges of sustainable development. *U. Porto Journal of Engineering*, 6(2), 86–97. https://doi.org/10.24840/2183-6493_006.002_0008
- Di Carlo, E., Barresi, G., Palla, F. (2017). Biotechnology and conservation of cultural heritage. F. Palla & G. Barresi (Eds.), *Biotechnology and Conservation of Cultural Heritage* (pp. 1–30). Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-46168-7>
- Domínguez-Bocanegra, A. R., Torres-Muñoz, J. A., López, R. A. (2015). Production of Bioethanol from agro-industrial wastes. *Fuel*, 149, 85–89. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.09.062>
- Driscoll, A. J., Bhat, N., Karron, R. A., O'Brien, K. L., Murdoch, D. R. (2012). Disk diffusion bioassays for the detection of antibiotic activity in body fluids: Applications for the pneumonia etiology research for child health project. *Clinical Infectious Diseases*, 54(2), 159–164. <https://doi.org/10.1093/cid/cir1061>
- El-Molla, M. M., El-Ghorab, A. H. (2022). Extraction of eco-friendly essential oils and their utilization in finishing polyester fabrics for fragrant and medical textiles. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 17, 1–12. <https://doi.org/10.1177/15589250221104475>

- Esposito, T., Celano, R., Pane, C., Piccinelli, A. L., Sansone, F., Picerno, P., Zaccardelli, M., Aquino, R. P., Mencherini, T. (2019). Chestnut (*Castanea sativa* miller.) burs extracts and functional compounds: UHPLC-UV-HRMS profiling, antioxidant activity, and inhibitory effects on phytopathogenic fungi. *Molecules*, *24*(2), 1–21. <https://doi.org/10.3390/molecules24020302>
- Esquire Group (2025). Fabric Dyeing. <https://esquire.com.bd/fabric-dyeing/>. Acedido a 20 de janeiro de 2025.
- Fang, D. D. (2018). Cotton Fiber: Physics, Chemistry and Biology. *Cotton Fiber: Physics, Chemistry and Biology*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-00871-0>
- Ferrentino, G., Ndayishimiye, J., Haman, N., Scampicchio, M. (2019). Functional Activity of Oils from Brewer's Spent Grain Extracted by Supercritical Carbon Dioxide. *Food and Bioprocess Technology*, *12*(5), 789–798. <https://doi.org/10.1007/s11947-019-02249-3>
- Firmino, H. B., Volante, E. K. T. S., da Silva, A. C. P., Scacchetti, F. A. P., Lis, M. J., Marti, M., Saxena, S., Tessaro, A. L., Bezerra, F. M. (2024). β -Cyclodextrin-Modified Cotton Fabric for Medical and Hospital Applications with Photodynamic Antibacterial Activity Using Methylene Blue. *Coatings*, *14*(9), 1–15. <https://doi.org/10.3390/coatings14091100>
- Franco, A. R., Fernandes, E. M., Rodrigues, M. T., Rodrigues, F. J., Gomes, M. E., Leonor, I. B., Kaplan, D. L., Reis, R. L. (2019). Antimicrobial coating of spider silk to prevent bacterial attachment on silk surgical sutures. *Acta Biomaterialia*, *99*, 236–246. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.09.004>
- Gao, X., Wu, X., Liu, G., Zhang, Z., Chao, J., Li, Z., Guo, Y., Sun, Y. (2019). Characterization and mapping of a novel premature leaf senescence mutant in common tobacco (*Nicotiana tabacum* L.). *Plants*, *8*(10), 1–13. <https://doi.org/10.3390/plants8100415>
- Gao, Y., Cranston, R. (2008). Recent Advances in Antimicrobial Treatments of Textiles. *Textile Research Journal*, *78*(1), 60–72. <https://doi.org/10.1177/0040517507082332>
- Goben, D. A., Abera, S., Shewa, A. G., Feleke, S. (2022). Effects of Extraction Temperature and Particle Size on Quality of Edible Oil from Podocarpus Falcatus Seed by Aqueous Method, Ethiopia. *Journal of Food Science and Nutrition Therapy*, *8*(1), 6–10. <https://doi.org/10.17352/jfsnt.000032>
- González-Salitre, L., Guillermo González-Olivares, L., Antobelli Basilio-Cortes, U. (2023). *Humulus lupulus* L. a potential precursor to human health: High hops craft beer. *Food Chemistry*, *405*. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.134959>
- Grand View Research. (2023). *Functional Textile Finishing Chemicals Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product (Antimicrobial/Anti-inflammatory, Flame Retardant, Repellant & Release, Temperature Regulation), By Region, And Segment Forecasts, 2023 - 2030*. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/functional-textile-finishing-agents-market>. Acedido a 20 de outubro de 2024.

- Gries, T., Veit, D., Wulfhorst, B. (2015). *Textile Technology: An Introduction* (Vol. 2). Hanser Publications.
- Growth Market Reports. (2024). *Functional Textile Market Size, Share & Trends Growth [2031]*. <https://growthmarketreports.com/report/functional-textiles-market-global-industry-analysis>. Acedido a 20 de outubro de 2024.
- Gulati, R., Sharma, S., Sharma, R. K. (2022). Antimicrobial textile: recent developments and functional perspective. *Polymer Bulletin*, 79(8), 5747–5771. <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03826-3>
- Gulcin, İ., Alwasel, S. H. (2023). DPPH Radical Scavenging Assay. *Processes* (Vol. 11, Issue 8, pp. 1–20). Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI). <https://doi.org/10.3390/pr11082248>
- Gullón, B., Eibes, G., Moreira, M. T., Dávila, I., Labidi, J., Gullón, P. (2017). Antioxidant and antimicrobial activities of extracts obtained from the refining of autohydrolysis liquors of vine shoots. *Industrial Crops & Products*, 107, 105–113. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.05.034>
- Hanumansetty, S., Maity, J., Foster, R., O'Rear, E. A. (2012). Stain resistance of cotton fabrics before and after finishing with admicellar polymerization. *Applied Sciences (Switzerland)*, 2(1), 192–205. <https://doi.org/10.3390/app2010192>
- Heins, K., Lesker, S., Pütz, J., Hüntemann, M., Gries, T. (2023). Effect of thermoplastic impregnation on the mechanical behaviour of textile reinforcement for concrete. *SV Applied Sciences*, 5(3), 1–11. <https://doi.org/10.1007/s42452-023-05305-y>
- Hora, S. T., Bungau, C., Negru, P. A., Radu, A.-F. (2023). Implementing Circular Economy Elements in the Textile Industry: A Bibliometric Analysis. *Sustainability*, 15(20), 1–24. <https://doi.org/10.3390/su152015130>
- Hu, M., Yang, X., Chang, X. (2021). Bioactive phenolic components and potential health effects of chestnut shell: A review. *Journal of Food Biochemistry*, 45(4). <https://doi.org/10.1111/jfbc.13696>
- Hu, N., Liu, X., Wei, S., Yao, J., Wang, W., Liu, B., Tang, T., Jiang, J., Wang, L. (2024). Current status and future prospects of pretreatment for tobacco stalk lignocellulose. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 12, 1–14. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2024.1465419>
- Huhtamäki, T., Tian, X., Korhonen, J. T., Ras, R. H. A. (2018). Surface-wetting characterization using contact-angle measurements. *Nature Protocols*, 13(7), 1521–1538. <https://doi.org/10.1038/s41596-018-0003-z>
- HunterLab. (2024). *What Is CIELAB Color Space?* <https://www.hunterlab.com/blog/what-is-cielab-color-space/>. Acedido a 25 de outubro de 2024.

- Hussein, U. A.-R., Mahmoud, Z. H., Alaziz, K. M. A., Alid, M. L., Yasin, Y., Ali, F. K., Faisal, A. N., Abd, A. N., Kianfar, E. (2024). Antimicrobial finishing of textiles using nanomaterials. *Brazilian Journal of Biology*, 84, 1–13. <https://doi.org/10.1590/1519-6984.264947>
- Iglesias, A., Mitton, G., Szawarski, N., Cooley, H., Ramos, F., Meroi Arcerito, F., Brasesco, C., Ramirez, C., Gende, L., Eguaras, M., Fanovich, A., Maggi, M. (2020). Essential oils from *Humulus lupulus* as novel control agents against *Varroa destructor*. *Industrial Crops & Products*, 158, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.113043>
- IKA. (2024). *RV 3 V*. <https://www.ika.com/pt/Produtos-LabEq/Evaporadores-rotativos-pg35/RV-3-V-10003324/>. Acedido a 20 de outubro de 2024.
- Jesus, M., Romani, A., Mata, F., Domingues, L. (2022). Current Options in the Valorisation of Vine Pruning Residue for the Production of Biofuels, Biopolymers, Antioxidants, and Bio-Composites following the Concept of Biorefinery: A Review. *Polymers*, 14(9). <https://doi.org/10.3390/polym14091640>
- Jesus, M. S., Romani, A., Genisheva, Z., Teixeira, J. A., Domingues, L. (2017). Integral valorization of vine pruning residue by sequential autohydrolysis stages. *Journal of Cleaner Production*, 168, 1–35. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.08.230>
- Jiménez-Moreno, N., Volpe, F., Moler, J. A., Esparza, I., Ancín-Azpilicueta, C. (2019). Impact of extraction conditions on the phenolic composition and antioxidant capacity of grape stem extracts. *Antioxidants*, 8(12), 1–17. <https://doi.org/10.3390/antiox8120597>
- Jornal T. (2022). *Acatel aprofunda aposta nos acabamentos sustentáveis*. <https://jornal-t.pt/noticia/acatel-aprofunda-aposta-nos-acabamentos-sustentaveis/>. Acedido a 20 de outubro de 2024.
- Jornal T. (2024). *RDD integra fibra de banana em linha da Musa intimates*. <https://jornal-t.pt/noticia/rdd-integra-fibra-de-banana-em-linha-da-musa-intimates/>. Acedido a 20 de outubro de 2024.
- Kačaniová, M., Galovičová, L., Ivanišová, E., Vukovic, N. L., Štefániková, J., Valková, V., Borotová, P., Žiarovská, J., Terentjeva, M., Felšöciová, S., Tvrdá, E. (2020). Antioxidant, Antimicrobial and Antibiofilm Activity of Coriander (*Coriandrum sativum* L.) Essential Oil for Its Application in Foods. *Foods*, 9(3), 1–19. <https://doi.org/10.3390/foods9030282>
- Kamboj, A., Medha, K., Gupta, V., Jose, S. (2024). Ultraviolet protection of textiles with herbal dyes: A contemporary review. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 41, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2024.101689>
- Karagönlü, S., Başı, G., Özyıldız, F., Uzel, A. (2018). Preparation of Thyme Oil Loaded Microcapsules for Textile Applications. *International Journal of New Technology and Research*, 4(3), 1–8.
- Karlović, A., Jurić, A., Ćorić, N., Habschied, K., Krstanović, V., Mastanjević, K. (2020). By-products in the malting and brewing industries-re-usage possibilities. *Fermentation*, 6(3), 1–17. <https://doi.org/10.3390/FERMENTATION6030082>

- Khan, A. M., Islam, M. M., Khan, M. M. R. (2020). Chitosan incorporation for antibacterial property improvement of jute-cotton blended denim fabric. *Journal of the Textile Institute*, 111(5), 660–668. <https://doi.org/10.1080/00405000.2019.1657220>
- Khezerlou, A., Jafari, S. M. (2020). Nanoencapsulated bioactive components for active food packaging. In S. M. Jafari (Ed.), *Handbook of Food Nanotechnology: Applications and Approaches* (pp. 493–532). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815866-1.00013-3>
- Klinkhammer, K., Hohenbild, H., Hoque, M. T., Elze, L., Teshay, H., Mahltig, B. (2024). Functionalization of Technical Textiles with Chitosan. *Textiles*, 4(1), 70–90. <https://doi.org/10.3390/textiles4010006>
- Kramar, A., Kostic, M. M. (2022). Bacterial Secondary Metabolites as Biopigments for Textile Dyeing. *Textiles*, 2(2), 252–264. <https://doi.org/10.3390/textiles2020013>
- Kumar, A., Singh, P., Gupta, V., Prakash, B. (2020). Application of nanotechnology to boost the functional and preservative properties of essential oils. B. Prakash (Ed.), *Functional and Preservative Properties of Phytochemicals* (1st ed., pp. 241–267). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818593-3.00008-7>
- Kumar, N. Goel, N. (2019). Phenolic acids: Natural versatile molecules with promising therapeutic applications. *Biotechnology Reports*, 24, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2019.e00370>
- Lameirão, F., Pinto, D., Vieira, E. F., Peixoto, A. F., Freire, C., Sut, S., Dall'acqua, S., Costa, P., Delerue-Matos, C., Rodrigues, F. (2020). Green-sustainable recovery of phenolic and antioxidant compounds from industrial chestnut shells using ultrasound-assisted extraction: Optimization and evaluation of biological activities in vitro. *Antioxidants*, 9(3), 1–19. <https://doi.org/10.3390/antiox9030267>
- Lee, D. U., Park, Y. J., Kang, C. E., Cui, C. H., Lee, D. H., Lee, N. K., Paik, H. D. (2022). Synergistic antimicrobial activity of ϵ -polylysine, chestnut extract, and cinnamon extract against *Staphylococcus aureus*. *Food Science and Biotechnology*, 31(5), 607–615. <https://doi.org/10.1007/s10068-022-01065-4>
- Lellis, B., Fávaro-Polonio, C. Z., Pamphile, J. A., Polonio, J. C. (2019). Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation*, 3(2), 275–290. <https://doi.org/10.1016/j.biori.2019.09.001>
- Lemes, A. C., Egea, M. B., Oliveira Filho, J. G. de, Gautério, G. V., Ribeiro, B. D., Coelho, M. A. Z. (2022). Biological Approaches for Extraction of Bioactive Compounds From Agro-industrial By-products: A Review. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 9, 1–18. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2021.802543>
- Liang, J., Wu, J. Xu, J. (2021). Low-formaldehyde emission composite particleboard manufactured from waste chestnut bur. *Journal of Wood Science*, 67(1), 1–10. <https://doi.org/10.1186/s10086-021-01955-x>

- Liang, J., Zhang, Y., Chi, P., Liu, H., Jing, Z., Cao, H., Du, Y., Zhao, Y., Qin, X., Zhang, W., Kong, D. (2023). Essential oils: Chemical constituents, potential neuropharmacological effects and aromatherapy - A review. *Pharmacological Research - Modern Chinese Medicine*, 6, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.prmcm.2022.100210>
- Liu, W., Wang, M., Xu, L., Zhang, W., Xing, Z., Hu, J., Yu, M., Li, J., Wu, G. (2019). Chapter Two - Radiation Technology Application in High-Performance Fibers and Functional Textiles. In G. Wu, M. Zhai, & M. Wang (Eds.), *Radiation Technology for Advanced Materials* (pp. 13–73). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814017-8.00002-0>
- Loetscher, S., Sommerau, C., Switzerland, W., Kreis, B., Ch, M., Häuser, L., Lichnofsky, J., Haake, J., Oettli, D., Wille, S., Gyssler, C., Maechler, T., Graf, M., Gassmann, F., Tobler, M., Liedke, A., Germany, W., Johansson, K., Sweden, W., ... Jeffries, B. (2017). *Changing fashion: The clothing and textile industry at the brink of radical transformation*.
- Loghin, C., Ciobanu, L., Ionesi, D., Loghin, E., Cristian, I. (2018). Introduction to waterproof and water repellent textiles. In J. Williams (Ed.), *Waterproof and Water Repellent Textiles and Clothing* (1st ed., pp. 3–24). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101212-3.00001-0>
- Lohvina, H., Sándor, M., Wink, M. (2022). Effect of ethanol solvents on total phenolic content and antioxidant properties of seed extracts of fenugreek (*Trigonella foenum-graecum* L.) varieties and determination of phenolic composition by hplc-esi-ms. *Diversity*, 14(1), 1–21. <https://doi.org/10.3390/d14010007>
- Lynch, K. M., Steffen, E. J., Arendt, E. K. (2016). Brewers' spent grain: a review with an emphasis on food and health. *Journal of the Institute of Brewing*, 122(4), 553–568. <https://doi.org/10.1002/jib.363>
- Macias-Garbett, R., Serna-Hernández, S. O., Sosa-Hernández, J. E., Parra-Saldívar, R. (2021). Phenolic Compounds From Brewer's Spent Grains: Toward Green Recovery Methods and Applications in the Cosmetic Industry. *Frontiers in Sustainable Food Systems*, 5. <https://doi.org/10.3389/fsufs.2021.681684>
- Martins, G. R., Monteiro, A. F., do Amaral, F. R. L., da Silva, A. S. (2021). A validated Folin-Ciocalteu method for total phenolics quantification of condensed tannin-rich açai (*Euterpe oleracea* Mart.) seeds extract. *Journal of Food Science and Technology*, 58(12), 4693–4702. <https://doi.org/10.1007/s13197-020-04959-5>
- Mathis, R., Mehling, A. (2011). Textiles with cosmetic effects. V. T. Bartels (Ed.), *Handbook of medical textiles* (Vol. 1, pp. 153–172). Woodhead Publishing.
- Mazzon, G., Contardi, M., Quilez-Molina, A., Zahid, M., Zendri, E., Athanassiou, A., Bayer, I. S. (2021). Antioxidant and hydrophobic Cotton fabric resisting accelerated ageing. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 613, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.126061>

- McMullen, R. L. (2024). The benefits and challenges of treating skin with natural oils. *International Journal of Cosmetic Science*, 46(4), 553–565. <https://doi.org/10.1111/ics.12960>
- Mehta, S., MacGillivray, M. (2022). Aromatherapy in Textiles: A Systematic Review of Studies Examining Textiles as a Potential Carrier for the Therapeutic Effects of Essential Oils. *Textiles*, 2(1), 29–49. <https://doi.org/10.3390/textiles2010003>
- Mofidfar, M., Kim, E. S., Larkin, E. L., Long, L., Jennings, W. D., Ahadian, S., Ghannoum, M. A., Wnek, G. E. (2019). Antimicrobial activity of silver containing crosslinked poly(acrylic acid) fibers. *Micromachines*, 10(12), 1–12. <https://doi.org/10.3390/mi10120829>
- Mohamed, A. L., Sedik, A., Mosaad, M. M., Othman, H. A. (2023). Natural Oils\Silicon based materials for imparting new properties to cellulose based fabrics. *Results in Chemistry*, 5, 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.100812>
- Montenegro, L., Santagati, L. M. (2019). Use of vegetable oils to improve the sun protection factor of sunscreen formulations. *Cosmetics*, 6(2), 1–10. <https://doi.org/10.3390/COSMETICS6020025>
- Moreirinha, C., Vilela, C., Silva, N. H. C. S., Pinto, R. J. B., Almeida, A., Rocha, M. A. M., Coelho, E., Coimbra, M. A., Silvestre, A. J. D., Freire, C. S. R. (2020). Antioxidant and antimicrobial films based on brewers spent grain arabinoxylans, nanocellulose and feruloylated compounds for active packaging. *Food Hydrocolloids*, 108, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.105836>
- Munteanu, I. G., Apetrei, C. (2021). Analytical methods used in determining antioxidant activity: A review. *International Journal of Molecular Sciences*, 22(7), 1–30. <https://doi.org/10.3390/ijms22073380>
- Muthu, S. S., Li, Y., Hu, J. Y., Mok, P. Y. (2012). Recyclability Potential Index (RPI): The concept and quantification of RPI for textile fibres. *Ecological Indicators*, 18, 58–62. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2011.10.003>
- Nguyen, T. L., Ora, A., Häkkinen, S. T., Ritala, A., Räisänen, R., Kallioinen-Mänttari, M., Melin, K. (2024). Innovative extraction technologies of bioactive compounds from plant by-products for textile colorants and antimicrobial agents. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14, 24973–25002. <https://doi.org/10.1007/s13399-023-04726-4>
- Nicolescu, A., Babotă, M., Zhang, L., Bunea, C. I., Gavrilăș, L., Vodnar, D. C., Mocan, A., Crișan, G., Rocchetti, G. (2022). Optimized Ultrasound-Assisted Enzymatic Extraction of Phenolic Compounds from *Rosa canina* L. Pseudo-Fruits (Rosehip) and Their Biological Activity. *Antioxidants*, 11(6), 1–18. <https://doi.org/10.3390/antiox11061123>
- Orsavova, J., Misurcova, L., Vavra Ambrozova, J., Vicha, R., Mlcek, J. (2015). Fatty acids composition of vegetable oils and its contribution to dietary energy intake and dependence of cardiovascular mortality on dietary intake of fatty acids. *International Journal of Molecular Sciences*, 16(6), 12871–12890. <https://doi.org/10.3390/ijms160612871>

- Pai, S., Hebbar, A., Selvaraj, S. (2022). A critical look at challenges and future scopes of bioactive compounds and their incorporations in the food, energy, and pharmaceutical sector. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(24), 35518–35541. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-19423-4>
- Pakdel, E., Wang, X. (2023). Thermoregulating textiles and fibrous materials for passive radiative cooling functionality. *Materials and Design*, 231, 1–25. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.112006>
- Panzella, L., Moccia, F., Nasti, R., Marzorati, S., Verotta, L., Napolitano, A. (2020). Bioactive Phenolic Compounds From Agri-Food Wastes: An Update on Green and Sustainable Extraction Methodologies. *Frontiers in Nutrition*, 7, 1–27. <https://doi.org/10.3389/fnut.2020.00060>
- Parlamento Europeu. (2023). *Circular economy: definition, importance and benefits*. <https://www.europarl.europa.eu/topics/en/article/20151201STO05603/circular-economy-definition-importance-and-benefits>. Acedido a 20 de outubro de 2024.
- Patel, V. R., Dumancas, G. G., Viswanath, L. C. K., Maples, R., Subong, B. J. J. (2016). Castor oil: Properties, uses, and optimization of processing parameters in commercial production. *Lipid Insights*, 9(1). <https://doi.org/10.4137/LPI.S40233>
- Peng, X., Umer, M., Pervez, M. N., Hasan, K. M. F., Habib, M. A., Islam, M. S., Lin, L., Xiong, X., Naddeo, V. Cai, Y. (2023). Biopolymers-based microencapsulation technology for sustainable textiles development: A short review. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 7, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100349>
- Pereira, A. R., Costa, C., Mateus, N., de Freitas, V., Rodrigues, A., Oliveira, J. (2023). Exploring the Potential of Vine Shoots as a Source of Valuable Extracts and Stable Lignin Nanoparticles for Multiple Applications. *International Journal of Molecular Sciences*, 24(6), 1–15. <https://doi.org/10.3390/ijms24065165>
- Pérez, M., Dominguez-López, I., Lamuela-Raventós, R. M. (2023). The Chemistry Behind the Folin-Ciocalteu Method for the Estimation of (Poly)phenol Content in Food: Total Phenolic Intake in a Mediterranean Dietary Pattern. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 71(46), 17543–17553. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.3c04022>
- Philippoussis, A. N. (2009). Production of Mushrooms Using Agro-Industrial Residues as Substrates. In nee'Nigam Poonam Singh & A. Pandey (Eds.), *Biotechnology for Agro-Industrial Residues Utilisation: Utilisation of Agro-Residues* (Vol. 1, pp. 163–196). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9942-7>
- Pinto, D., Cádiz-Gurrea, M. de la L., Vallverdú-Queralt, A., Delerue-Matos, C., Rodrigues, F. (2021). *Castanea sativa* shells: A review on phytochemical composition, bioactivity and waste management approaches for industrial valorization. *Food Research International*, 144, 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2021.110364>
- Portella, E. H., Romanzini, D., Angrizani, C. C., Amico, S. C. Zattera, A. J. (2016). Influence of stacking sequence on the mechanical and dynamic mechanical properties of

- cotton/glass fiber reinforced polyester composites. *Materials Research*, 19(3), 542–547. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0058>
- Portugal Têxtil. (2021). *Colorau da Tintex destaca-se internacionalmente*. <https://portugaltexil.com/colorau-da-tintex-destaca-se-internacionalmente/>. Acedido a 20 de outubro de 2024.
- Portugal Têxtil. (2023). *TexBion da Tintex já tem resultados*. <https://portugaltexil.com/texbion-da-tintex-ja-tem-resultados/>. Acedido a 20 de outubro de 2024.
- Portugal Têxtil. (2024). *Fafedry faz fade-out mais ecológico*. <https://portugaltexil.com/fafedry-faz-fade-out-mais-ecologico/>. Acedido a 20 de outubro de 2024.
- Prasedya, E. S., Frediansyah, A., Martyasari, N. W. R., Ilhami, B. K., Abidin, A. S., Padmi, H., Fahrurrozi, Juanssilfero, A. B., Widyastuti, S., Sunarwidhi, A. L. (2021). Effect of particle size on phytochemical composition and antioxidant properties of *Sargassum cristaefolium* ethanol extract. *Scientific Reports*, 11(1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-95769-y>
- Pratibha, M., Verma, M., Sheoran, P., Santosh, M. (2024). Advance Textile Finishing used in Textile Industry. *Vigyan Varta*, 5(5), 62–67.
- Predescu, N. C., Papuc, C., Nicorescu, V., Gajaila, I., Goran, G. V., Petcu, C. D., Stefan, G. (2016). The Influence of Solid-to-Solvent Ratio and Extraction Method on Total Phenolic Content, Flavonoid Content and Antioxidant Properties of Some Ethanolic Plant Extracts. *Revista de Chimie*, 67(10), 1922–1927.
- Puri, M., Sharma, D., Barrow, C. J. (2012). Enzyme-assisted extraction of bioactives from plants. *Trends in Biotechnology*, 30(1), 37–44. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2011.06.014>
- Rani, A., Saini, K. C., Bast, F., Mehariya, S., Bhatia, S. K., Lavecchia, R., Zuurro, A. (2021). Microorganisms: A potential source of bioactive molecules for antioxidant applications. *Molecules*, 26(4), 1–34. <https://doi.org/10.3390/molecules26041142>
- Rațu, R. N., Veleșcu, I. D., Stoica, F., Usturoi, A., Arsenoaia, V. N., Crivei, I. C., Postolache, A. N., Lipșa, F. D., Filipov, F., Florea, A. M., Chițea, M. A., Brumă, I. S. (2023). Application of Agri-Food By-Products in the Food Industry. *Agriculture*, 13(8), 1–25. <https://doi.org/10.3390/agriculture13081559>
- Reguengo, L. M., Salgaço, M. K., Sivieri, K., Maróstica Júnior, M. R. (2022). Agro-industrial by-products: Valuable sources of bioactive compounds. *Food Research International*, 152, 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2021.110871>
- Rehan, M., El-Sayed, H., El-Hawary, N. S., Mashaly, H., Elshemy, N. S. (2024). Chemically Modified Extract of Peanut Red Skin: Toward Functional Dyeing of Textile Fabrics and Study Adsorption Kinetics and Adsorption Isotherm of Dyeing Process. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 63(26), 11301–11319. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.4c01969>

- Repon, M. R., Sadia, H. T., Islam, T., Rahman, M. M., Karim, M. R. (2022). Systematic pad dry cure technique for augmenting the flame resistance functionality of jute fabric. *Cleaner Engineering and Technology*, 8, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2022.100492>
- Ricochon, G., Muniglia, L. (2010). Influence of enzymes on the oil extraction processes in aqueous media. *OCL - Oleagineux Corps Gras Lipides*, 17(6), 356–359. <https://doi.org/10.1684/ocl.2010.0337>
- Roy, S., Banerjee, S., Joshi, M., Narayan Naik, S., Rajendran, S., Ali, W. (2022). In vitro antibacterial and antioxidant activities of cotton fabrics treated with bael fruit shell extract. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 47, 116–124.
- Rozali, M. L. H., Ahmad, N. H., Isa, M. I. N. (2015). Effect of Adipic Acid Composition on Structural and Conductivity Solid Biopolymer Electrolytes Based on Carboxy Methylcellulose Studies. *American-Eurasian Journal of Sustainable Agriculture*, 9(2), 39–45.
- Rungruangkitkrai, N., Phromphen, P., Chartvivatpornchai, N., Srisa, A., Laorenza, Y., Wongphan, P., Harnkarnsujarit, N. (2024). Water Repellent Coating in Textile, Paper and Bioplastic Polymers: A Comprehensive Review. *Polymers*, 16(19), 1–40. <https://doi.org/10.3390/polym16192790>
- Sadannavar, M. K., Periyasamy, A., Islam, S. R., Shafiq, F., Dong, X., Zhao, T. (2024). Natural Dyeing and Antimicrobial Functionalization of Wool Fabrics Dyed with Chinese Dragon Fruit Extract to Enhance Sustainable Textiles. *Sustainability*, 16(16), 1–15. <https://doi.org/10.3390/su16166832>
- Sadat, A., Joye, I. J. (2020). Peak fitting applied to fourier transform infrared and raman spectroscopic analysis of proteins. *Applied Sciences*, 10(17), 1–16. <https://doi.org/10.3390/app10175918>
- Sadeer, N. B., Montesano, D., Albrizio, S., Zengin, G., Mahomoodally, M. F. (2020). The versatility of antioxidant assays in food science and safety—chemistry, applications, strengths, and limitations. *Antioxidants*, 9(8), 1–39. <https://doi.org/10.3390/antiox9080709>
- Saha, B., Saha, A., Das, P., Kakati, A., Banerjee, A., Chattopadhyay, P. (2024). A comprehensive review of ultraviolet radiation and functionally modified textile fabric with special emphasis on UV protection. *Heliyon*, 10(22). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e40027>
- Sajn, N. (2019). *Environmental impact of textile and clothes industry*. [https://www.europarl.europa.eu/thinktank/en/document/EPRS_BRI\(2019\)633143](https://www.europarl.europa.eu/thinktank/en/document/EPRS_BRI(2019)633143). Acedido a 20 de outubro de 2024.
- Sarkar, A., Haque, M. A., Alam, M. (2024). Unlocking the potential of pomegranate peels as a valuable source of bioactive compounds through effective drying strategies. *Food Chemistry Advances*, 4, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.focha.2024.100622>

- Schneider, S. L., Lim, H. W. (2018). A review of inorganic UV filters zinc oxide and titanium dioxide. *Photodermatology Photoimmunology and Photomedicine*, 35(6), 442–446. <https://doi.org/10.1111/phpp.12439>
- Shahidi, S., Khoshechin, E., Dalal Sharifi, S., Mongkholrattanasit, R. (2022). Investigation of the Effect of Various Natural Dyes on UV Protection Properties and Antibacterial Activity of Cotton Fabrics. *Journal of Natural Fibers*, 19(13), 7213–7228. <https://doi.org/10.1080/15440478.2021.1944433>
- Shen, J., Shao, X. (2006). Determination of tobacco alkaloids by gas chromatography-mass spectrometry using cloud point extraction as a preconcentration step. *Analytica Chimica Acta*, 561(1–2), 83–87. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.01.002>
- Shi, L., Zhao, W., Yang, Z., Subbiah, V., Suleria, H. A. R. (2022). Extraction and characterization of phenolic compounds and their potential antioxidant activities. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(54), 81112–81129. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-23337-6>
- Shirvanimoghaddam, K., Motamed, B., Ramakrishna, S., Naebe, M. (2020). Death by waste: Fashion and textile circular economy case. *Science of the Total Environment*, 718, 1–27. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137317>
- Siedentop, R., Claaßen, C., Rother, D., Lütz, S., Rosenthal, K. (2021). Getting the most out of enzyme cascades: Strategies to optimize *in vitro* multi-enzymatic reactions. *Catalysts*, 11(10), 1–24. <https://doi.org/10.3390/catal11101183>
- Sil, A., Pramanik, K., Samantaray, P., Mondal, M. F., Yadav, V. (2020). Essential oils: A boon towards eco-friendly management of phytopathogenic fungi. *Journal of Entomology and Zoology Studies*, 8(4), 1884–1891.
- Singh, M. K. (2021). Textiles Functionalization - A Review of Materials, Processes, and Assessment. *Textiles for Functional Applications* (pp. 1–32). IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.96936>
- Song, X., Cvelbar, U., Strazar, P., Vossebein, L., Zille, A. (2019). Chemical, thermo-mechanical and antimicrobial properties of DBD plasma treated disinfectant-impregnated wipes during storage. *Polymers*, 11(11), 1–23. <https://doi.org/10.3390/polym11111769>
- Sousa, D. P. de, Damasceno, R. O. S., Amorati, R., Elshabrawy, H. A., de Castro, R. D., Bezerra, D. P., Nunes, V. R. V., Gomes, R. C., Lima, T. C. (2023). Essential Oils: Chemistry and Pharmacological Activities. *Biomolecules*, 13(7), 1–29. <https://doi.org/10.3390/biom13071144>
- Squillaci, G., Apone, F., Sena, L. M., Carola, A., Tito, A., Bimonte, M., Lucia, A. De, Colucci, G., Cara, F. La, Morana, A. (2017). Chestnut (*Castanea sativa* Mill.) industrial wastes as a valued bioresource for the production of active ingredients. *Process Biochemistry*, 64, 228–236. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2017.09.017>

- Statista. (2024). *Textile* - *Worldwide*.
<https://www.statista.com/outlook/io/manufacturing/material-products/textiles/worldwide>. Acedido a 20 de outubro de 2024.
- Stefanovic, B., Kostic, M., Bacher, M., Rosenau, T., Potthast, A. (2014). Vegetable oils in textile finishing applications: The action mode of wrinkle-reduction sprays and means for analyzing their performance. *Textile Research Journal*, 84(5), 449–460. <https://doi.org/10.1177/0040517513495946>
- Stegmann, P., Londo, M., Junginger, M. (2020). The circular bioeconomy: Its elements and role in European bioeconomy clusters. *Resources, Conservation and Recycling: X*, 6, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.rcrx.2019.100029>
- Sun, D., Wang, B., Wang, H. M., Li, M. F., Shi, Q., Zheng, L., Wang, S. F., Liu, S. J., Sun, R. C. (2019). Structural elucidation of tobacco stalk lignin isolated by different integrated processes. *Industrial Crops and Products*, 140, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111631>
- Sun, S., Wang, X., Yuan, A., Liu, J., Li, Z., Xie, D., Zhang, H., Luo, W., Xu, H., Liu, J., Nie, C., Zhang, H. (2022). Chemical constituents and bioactivities of hops (*Humulus lupulus* L.) and their effects on beer-related microorganisms. *Food and Energy Security*, 11(2), 1–31. <https://doi.org/10.1002/fes3.367>
- Tanasa, F., Teaca, C. A., Nechifor, M., Ignat, M., Duceac, I. A., Ignat, L. (2023). Highly Specialized Textiles with Antimicrobial Functionality—Advances and Challenges. *Textiles*, 3(2), 219–245. <https://doi.org/10.3390/textiles3020015>
- Tariq, H., Rehman, A., Raza, Z. A., Kishwar, F., Abid, S. (2024). Recent progress in the microencapsulation of essential oils for sustainable functional textiles. *Polymer Bulletin*, 81(9), 7585–7629. <https://doi.org/10.1007/s00289-023-05092-x>
- Teixeira, T. G. B., de Medeiros, J. F., Kolling, C., Duarte Ribeiro, J. L., Morea, D. (2023). Redesign in the textile industry: Proposal of a methodology for the insertion of circular thinking in product development processes. *Journal of Cleaner Production*, 397, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136588>
- Toussiro, M., Nowik, W., Hnawia, E., Lebouvier, N., Hay, A. E., De La Sayette, A., Dijoux-Franca, M. G., Cardon, D., Nour, M. (2014). Dyeing properties, coloring compounds and antioxidant activity of *Hubera nitidissima* (Dunal) Chaowasku (*Annonaceae*). *Dyes and Pigments*, 102, 278–284. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.11.010>
- Uddin, S., Kabir, H. (2021). *A short overview on water repellency for textiles*.
- Wang, X., He, X., Wang, X. (2023). FTIR Analysis of the Functional Group Composition of Coal Tar Residue Extracts and Extractive Residues. *Applied Sciences*, 13(8), 1–14. <https://doi.org/10.3390/app13085162>
- Wang, X., Li, Y., Liu, S., Wang, H., Chang, X., Zhang, J. (2023). Chestnut Shell Polyphenols Inhibit the Growth of Three Food-Spoilage Bacteria by Regulating Key Enzymes of Metabolism. *Foods*, 12(17), 1–18. <https://doi.org/10.3390/foods12173312>

- Wei, Z., Wang, D., Chen, Y., Yu, D., Ding, Q., Li, R., Wu, C. (2022). The H-bond evolution of cellulose nanofibrils treated with choline chloride/oxalic acid. *Cellulose*, 29(7), 3675–3687. <https://doi.org/10.1007/s10570-022-04517-6>
- Yang, F., Wei, D., Li, J., Xie, C. (2023). Chestnut shell represents a rich source of polyphenols: preparation methods, antioxidant activity and composition analysis of extractable and non-extractable polyphenols. *European Food Research and Technology*, 249(5), 1273–1285. <https://doi.org/10.1007/s00217-023-04212-1>
- Yazdi, A. P. G., Barzegar, M., Sahari, M. A., Ahmadi Gavlighi, H. (2018). Optimization of the enzyme-assisted aqueous extraction of phenolic compounds from pistachio green hull. *Food Science and Nutrition*, 7(1), 356–366. <https://doi.org/10.1002/fsn3.900>
- Yeagle, P. L. (2016). Introduction. In *The Membranes of Cells* (3rd ed., pp. 1–25). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800047-2.00001-2>
- Zhang, Q., Kong, Y., Masabni, J., Niu, G. (2024). Onion Peel Waste Has the Potential to Be Converted into a Useful Agricultural Product to Improve Vegetable Crop Growth. *HortScience*, 59(5), 578–586. <https://doi.org/10.21273/HORTSCI17694-24>
- Zhou, C. E., Kan, C. wai. (2014). Plasma-assisted regenerable chitosan antimicrobial finishing for cotton. *Cellulose*, 21(4), 2951–2962. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0266-7>
- Zou, X., Bk, A., Rauf, A., Saeed, M., Al-Awthan, Y. S., Al-Duais, M. A., Bahattab, O., Hamayoon Khan, M., Suleria, H. A. R. (2021). Screening of Polyphenols in Tobacco (*Nicotiana tabacum*) and Determination of Their Antioxidant Activity in Different Tobacco Varieties. *ACS Omega*, 6(39), 25361–25371. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c03275>
- Żukowska, G., Durczyńska, Z. (2024). Properties and Applications of Essential Oils: A Review. *Journal of Ecological Engineering*, 25(2), 333–340. <https://doi.org/10.12911/22998993/177404>

7. Anexos

Anexo 1

Na Figura A1, encontra-se a curva padrão obtida do método de *Folin-Ciocalteu* que relaciona a absorvância com a respetiva massa de ácido gálico presente.

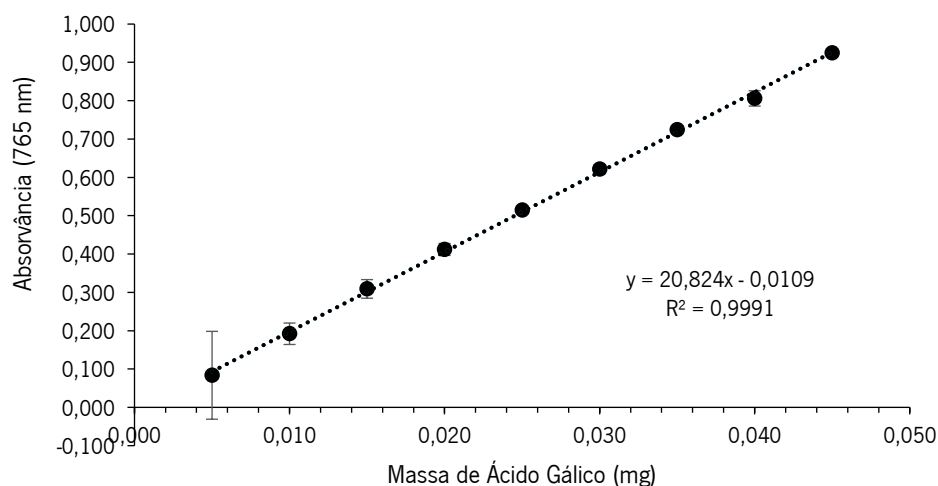


Figura A1. Curva padrão do método *Folin-Ciocalteu*.

Anexo 2

As Figuras A2 a A11 apresentam algumas das extrações efetuadas ao longo do trabalho com os resíduos/subprodutos para as diferentes condições (percentagens de sólidos, granulometria e solventes utilizados).



Figura A2. Extrações efetuadas com ouriços de castanha 30% sólidos antes da filtração: (a) Ouriços 0,25 mm 30% s 95% EtOH; (b) Ouriços 1 mm 30% s 95% EtOH; (c) Ouriços 4 mm 30% s 95% EtOH; (d) Ouriços 10 mm 30% s 95% EtOH.

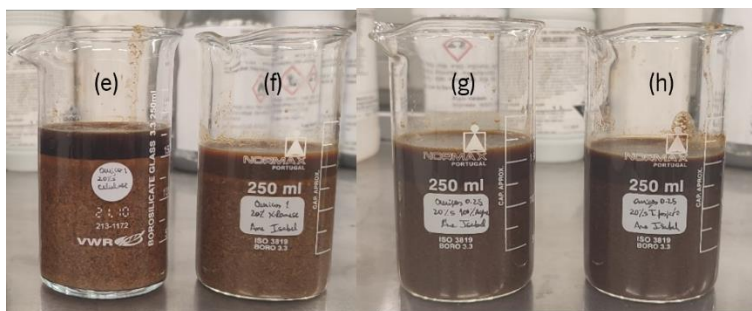


Figura A3. Extrações efetuadas com ouriços de castanha 20% sólidos antes da filtração: (e) Ouriços 1 mm 20% s celulase; (f) Ouriços 1 mm 20% xilanase; (g) Ouriços 0,25 mm 20% s 100% H₂O; (h) Ouriços 0,25 mm 20% s 100% Tampão Fosfato.



Figura A4. Extrações efetuadas com ouriços de castanha 10% sólidos antes da filtração: (i) Ouriços 0,25 mm 10% s celulase; (j) Ouriços 0,25 mm 10% s 100% H₂O; (k) Ouriços 0,25 mm 10% s celulase + xilanase; (l) Ouriços 1 mm 10% s celulase.

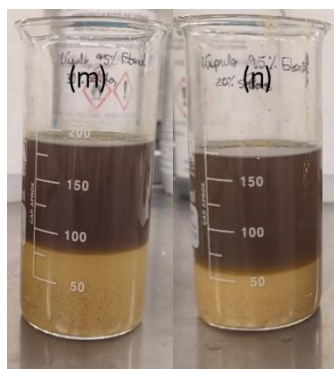


Figura A5. Extrações efetuadas com lúpulo antes da filtração: (m) Lúpulo 30% s 95% EtOH; (n) Lúpulo 20% s 95% EtOH.

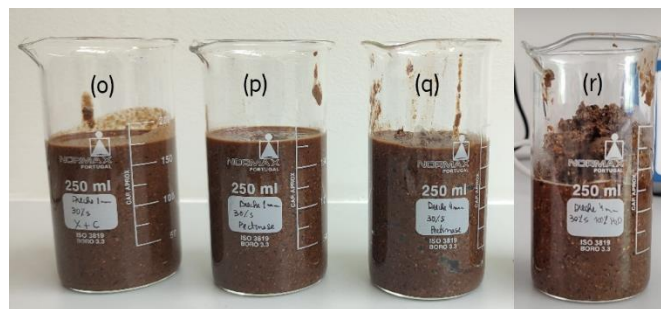


Figura A6. Extrações efetuadas com dreche 30% sólidos antes da filtração: (o) Dreche 4 mm 30% s 100% H₂O; (p) Dreche 1 mm 30% s celulase + xilanase; (q) Dreche 1 mm 30% s pectinase; (r) Dreche 4 mm 30% s pectinase.



Figura A7. Extrações efetuadas com dreche 20% sólidos antes da filtração: (s) Dreche 1 mm 20% s pectinase; (t) Dreche 1 mm 20% s 100% H₂O; (u) Dreche 1 mm 20% s celulase + xilanase; (v) Dreche 4 mm 20% s celulase + xilanase; (w) Dreche 4 mm 20% s pectinase.

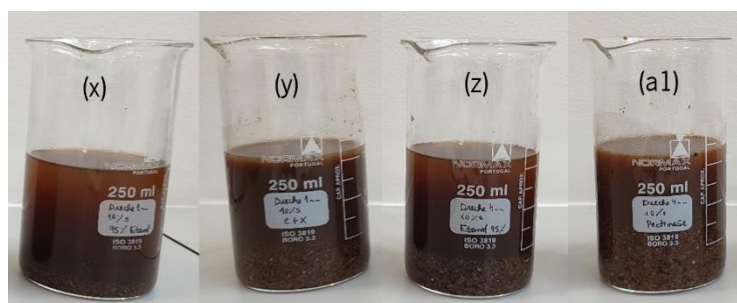


Figura A8. Extrações efetuadas com dreche 10% sólidos antes da filtração: (x) Dreche 4 mm 10% s 95% EtOH; (y) Dreche 1 mm 10% s 95% EtOH; (z) Dreche 1 mm 10% s celulase + xilanase; (a1) Dreche 4 mm 10% s pectinase.

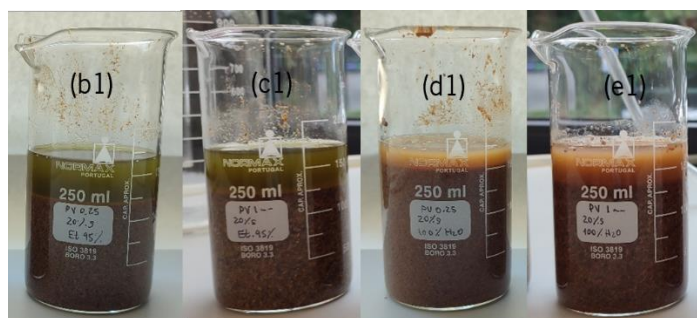


Figura A9. Extrações efetuadas com podas de videira 20% sólidos antes da filtração: (b1) Podas de videira 0,25 mm 20% s 95% EtOH; (c1) Podas de videira 1 mm 20% s 95% EtOH; (d1) Podas de videira 0,25 mm 20% s 100% H₂O; (e1) Podas de videira 1 mm 20% s 100% H₂O.



Figura A10. Extrações efetuadas com podas de videira 10% sólidos antes da filtração: (f1) Podas de videira 0,25 mm 10% s celulase; (g1) Podas de videira 1 mm 10% s celulase; (h1) Podas de videira 4 mm 10% s celulase; (i1) Podas de videira 10 mm 10% s celulase.

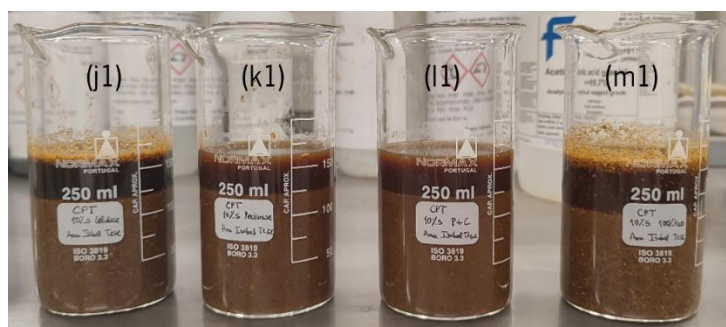


Figura A11. Extrações efetuadas com caules de planta de tabaco 10% sólidos antes da filtração: (j1) Caules de planta de tabaco 10% s celulase; (k1) Caules de planta de tabaco 10% s pectinase; (l1) Caules de planta de tabaco 10% s celulase + pectinase; (m1) Caules de planta de tabaco 10% s 100% H₂O.

Anexo 3

A Tabela A1 resume os valores de *pick-up* de cada uma das malhas funcionalizadas com os óleos naturais incluindo os controles.

Tabela A1. Valores de *pick-up* obtidos para cada uma das malhas funcionalizadas

Condição	Pick-up (%)	Condição	Pick-up (%)
Malha sem tratamento	-	Dreche 1 mm 10% s 100% H ₂ O	62,94
Malha com pré-tratamentos (<i>Tween 80</i> + stock amido + H ₂ O)	71,39	Dreche 1 mm 20% s 100% Tampão Fosfato	71,60
Ouriços 0,25 mm 30% s 95% EtOH	106,14	Dreche 1 mm 10% s 100% Tampão Fosfato	70,24
Ouriços 0,25 mm 30% s 100% H ₂ O	93,50	Dreche 1 mm 30% s pectinase	78,80
Ouriços 0,25 mm 20% s 100% H ₂ O	89,75	Dreche 1 mm 20% s pectinase	84,71
Ouriços 0,25 mm 10% s 100% H ₂ O	87,84	Dreche 1 mm 10% s pectinase	81,35
Ouriços 0,25 mm 20% s 100% Tampão Fosfato	94,35	Dreche 1 mm 20% s celulase + xilanase	79,02
Ouriços 0,25 mm 10% s 100% Tampão Fosfato	83,78	Dreche 1 mm 10% s celulase + xilanase	80,19
Ouriços 0,25 mm 30% s celulase	89,32	Dreche 4 mm 10% s 100% H ₂ O	62,33
Ouriços 0,25 mm 20% s celulase	86,38	Dreche 4 mm 10% s 100% Tampão Fosfato	70,42
Ouriços 0,25 mm 10% s celulase	98,58	Dreche 4 mm 20% s pectinase	80,86
Ouriços 0,25 mm 20% s xilanase	67,01	Dreche 4 mm 10% s pectinase	84,64
Ouriços 0,25 mm 10% s xilanase	92,95	Dreche 4 mm 20% s celulase + xilanase	81,17
Ouriços 0,25 mm 20% s celulase + xilanase	61,49	Dreche 4 mm 10% s celulase + xilanase	89,97
Ouriços 0,25 mm 10% s celulase + xilanase	99,49	PV 0,25 mm 10% s 100% H ₂ O	72,08
Ouriços 1 mm 20% s 100% H ₂ O	101,11	PV 0,25 mm 10% s 100% Tampão Fosfato	78,45
Ouriços 1 mm 10% s 100% H ₂ O	93,28	PV 0,25 mm 10% s celulase	99,04
Ouriços 1 mm 20% s 95% EtOH	85,92	PV 0,25 mm 10% s xilanase	90,43
Ouriços 1 mm 10% s 100% Tampão Fosfato	82,26	PV 0,25 mm 10% s celulase + xilanase	99,31
Ouriços 1 mm 20% s celulase	87,67	PV 1 mm 10% s 100% H ₂ O	84,78
Ouriços 1 mm 10% s celulase	89,07	PV 1 mm 20% s 100% Tampão Fosfato	84,26
Ouriços 1 mm 20% s xilanase	90,03	PV 1 mm 10% s 100% Tampão Fosfato	94,12
Ouriços 1 mm 10% s xilanase	83,60	PV 1 mm 20% s celulase	77,71
Ouriços 1 mm 20% s celulase + xilanase	92,60	PV 1 mm 10% s celulase	82,24
Ouriços 1 mm 10% s celulase + xilanase	92,98	PV 1 mm 20% s xilanase	84,86
Ouriços 4 mm 30% s 95% EtOH	85,04	PV 1 mm 10% s xilanase	87,23
Ouriços 4 mm 20% s 100% H ₂ O	84,62	PV 1 mm 20% s celulase + xilanase	83,92
Ouriços 4 mm 10% s 100% H ₂ O	91,15	PV 1 mm 10% s celulase + xilanase	85,37
Ouriços 4 mm 20% s 100% Tampão Fosfato	85,45	PV 1 mm 10% s celulase + pectinase	88,68
Ouriços 4 mm 10% s 100% Tampão Fosfato	86,43	PV 4 mm 10% s 100% H ₂ O	67,23
Ouriços 4 mm 20% s celulase	79,04	PV 4 mm 20% s 100% Tampão Fosfato	86,73
Ouriços 4 mm 10% s celulase	89,15	PV 4 mm 10% s 100% Tampão Fosfato	83,46
Ouriços 4 mm 20% s xilanase	86,80	PV 4 mm 10% s celulase	92,05
Ouriços 4 mm 10% s xilanase	87,38	PV 4 mm 10% s xilanase	73,62
Ouriços 4 mm 20% s celulase + xilanase	83,73	PV 4 mm 10% s celulase + xilanase	35,88
Ouriços 4 mm 10% s celulase + xilanase	83,70	PV 10 mm 20% s 100% H ₂ O	83,99
Lúpulo 30% s 50% EtOH	100,00	PV 10 mm 10% s 100% H ₂ O	66,99
Dreche 0,25 mm 10% s 95% EtOH	88,45	PV 10 mm 10% s 100% Tampão Fosfato	86,52
Dreche 0,25 mm 30% s 100% H ₂ O	91,36	PV 10 mm 20% s celulase	83,77
Dreche 0,25 mm 20% s 100% H ₂ O	82,04	PV 10 mm 10% s celulase	86,67
Dreche 0,25 mm 10% s 100% H ₂ O	82,00	PV 10 mm 20% s xilanase	81,99
Dreche 0,25 mm 30% s 100% Tampão Fosfato	86,80	PV 10 mm 10% s xilanase	71,43
Dreche 0,25 mm 20% s 100% Tampão Fosfato	88,39	PV 10 mm 20% s celulase + xilanase	85,28
Dreche 0,25 mm 10% s 100% Tampão Fosfato	68,26	PV 10 mm 10% s celulase + xilanase	88,78
Dreche 0,25 mm 30% s xilanase	87,97	CPT 20% s 95% EtOH	84,72
Dreche 0,25 mm 30% s pectinase	67,81	CPT 20% s 100% H ₂ O	93,66
Dreche 0,25 mm 20% s pectinase	80,19	CPT 20% s 100% Tampão Fosfato	85,11
Dreche 0,25 mm 10% s pectinase	80,47	CPT 10% s 100% Tampão Fosfato	90,06
Dreche 0,25 mm 30% s xilanase + pectinase	78,78	CPT 20% s celulase	85,47
Dreche 0,25 mm 30% s celulase + xilanase	96,69	CPT 10% s celulase	91,27
Dreche 0,25 mm 20% s celulase + xilanase	79,40	CPT 20% s pectinase	88,45
Dreche 0,25 mm 10% s celulase + xilanase	83,90	CPT 10% s pectinase	92,63
Dreche 0,25 mm 30% s pectinase + celulase	90,30	CPT 20% s celulase + pectinase	86,21
Dreche 1 mm 20% s 100% H ₂ O	88,39	CPT 10% s celulase + pectinase	86,23

Anexo 4

As Tabelas A2 a A6 apresentam os volumes das infusões, as durações das evaporações e as massas de óleo obtidos para cada uma das condições testadas.

Tabela A2. Volume das infusões, durações das evaporações e massas de óleos naturais obtidas para cada condição testada– Ouriços de castanha

Condição			V _{líquido} (mL)	Tempo (min)	Óleo (g)
Ouriços 0,25 mm	95% EtOH	30% s	75	45	1,61
	100% H ₂ O	30% s	15	10	0,93
		20% s	62	18	4,20
		10% s	91	50	1,72
	100% Tampão Fosfato	20% s	43	12	3,87
		10% s	79	35	5,94
	Celulase	30% s	14	15	1,03
		20% s	45	15	5,56
		10% s	90	25	4,79
	Xilanase	20% s	33	11	2,70
		10% s	91	37	2,65
	Celulase + Xilanase	20% s	61	19	2,70
		10% s	85	45	2,63
Ouriços 1 mm	95% EtOH	30% s	50	45	0,67
	100% H ₂ O	20% s	39	18	4,08
		10% s	87	31	3,71
	100% Tampão Fosfato	20% s	37	11	4,57
		10% s	81	23	7,79
	Celulase	30% s	Descartado. Não sobrou líquido da extração		
		20% s	36	15	4,00
		10% s	84	30	5,33
	Xilanase	20% s	22	29	3,94
		10% s	85	24	7,60
	Celulase + Xilanase	20% s	52	24	4,63
		10% s	98	27	5,15
Ouriços 4mm	95% EtOH	30% s	123,5	21	Óleo agarrado às paredes
	100% H ₂ O	20% s	38	30	2,30
		10% s	91	23	1,39
	100% Tampão Fosfato	20% s	26	19	2,96
		10% s	93	30	4,62
	Celulase	30% s	Descartado. Não sobrou líquido da extração		
		20% s	40	25	5,97
		10% s	105,5	26	5,16
	Xilanase	20% s	24	29	3,56
		10% s	88	19	5,15
	Celulase + Xilanase	20% s	57	17	4,01
		10% s	97	26	6,03

Tabela A3. Volume das infusões, durações das evaporações e massas de óleos naturais obtidas para cada condição testada– Lúpulo

Condição			V _{líquido} (mL)	Tempo (min)	Óleo (g)
Lúpulo	95% EtOH	30% s	94	2 h	0,88
		20% s	120	2 h	0,08
	50% EtOH	30% s	130	4 h	1,75
		20% s	120	4 h 40 min	0,41
	Ultrassons 50% EtOH	6,67% s	114	2 h	Extração inviável
	Ultrassons 95% EtOH	6,67% s	110	1 h 15 min	Extração inviável
	100% H ₂ O	30% s	120	+ 8 h	Extração inviável
		20% s	140	+ 8 h	Extração inviável
	Celulase	30% s	105	-	Extração inviável
		20% s	125	-	Extração inviável
	Pectinase	30% s	90	-	Extração inviável
		20% s	109	-	Extração inviável
	Celulase + Pectinase	30% s	115	-	Extração inviável
		20% s	134	-	Extração inviável

Tabela A4. Volume das infusões, durações das evaporações e massas de óleos naturais obtidas para cada condição testada– Dreche

Condição			V _{líquido} (mL)	Tempo (min)	Óleo (g)
Dreche 0,25 mm	95% EtOH	30% s	42,5	-	Óleo agarrado às paredes
		20% s	97	2 h 15 min	0,71
		10% s	118	2 h 15 min	0,99
	100% H ₂ O	30% s	36	10	2,81
		20% s	47	15	1,56
		10% s	95	21	4,17
	100% Tampão Fosfato	30% s	35	11	2,37
		20% s	40	12	2,15
		10% s	105	26	4,93
	Celulase	30% s	14	15	1,31
	Xilanase	30% s	22,5	45	2,29
		30% s	25	29	4,22
		20% s	40	14	1,82
		10% s	92	24	4,27
	Xilanase + Pectinase	30% s	40	15	4,42
	Celulase + Xilanase	30% s	22,5	30	3,28
		20% s	69	18	4,67
		10% s	98	24	5,33
	Pectinase + Celulase	30% s	30	20	2,88
	95% EtOH	30% s	36,5	20	0,33

Dreche 1 mm		20% s	98	2 h 15 min	-
		10% s	116	3 h 20 min	0,8
	100% Água	30% s	Descartado. Não sobrou líquido da extração		
		20% s	58	15	5,17
		10% s	85	23	4,23
	100% Tampão Fosfato	30% s	Descartado. Não sobrou líquido da extração		
		20% s	40	14	1,82
		10% s	87	34	2,5
	Pectinase	30% s	13	13	1,56
		20% s	38	13	3,9
		10% s	89	24	3,24
	Celulase + Xilanase	30% s	13	-	-
		20% s	35	12	3,09
		10% s	92	29	2,76
Dreche 4 mm	95% EtOH	30% s	21,5	15	Óleo agarrado às paredes
		20% s	97	2 h 15 min	Muito pouco óleo. Não deu para aproveitar
		10% s	119	4 h 13 min	0,53
	100% H ₂ O	30% s	Descartado. Não sobrou líquido da extração		
		20% s	50	15	0,88
		10% s	91	24	3,28
	100% Tampão Fosfato	30% s	Descartado. Não sobrou líquido após a extração		
		20% s	20	15	0,76
		10% s	85	35	2,82
	Pectinase	30% s	Descartado. Não sobrou líquido da extração		
		20% s	28	10	1,92
		10% s	80	29	3,3
	Celulase + Xilanase	30% s	10	-	Não sobrou óleo. Evaporou tudo!
		20% s	23	9	1,31
		10% s	92	20	3,65

Tabela A5. Volume das infusões, durações das evaporações e massas de óleos naturais obtidas para cada condição testada– Podas de videira

Condição			V _{líquido} (mL)	Tempo (min)	Óleo (g)
Podas de videira 0,25 mm	95% EtOH	20% s	51	3 h 13 min	Não sobrou óleo. Evaporou tudo!
		10% s	57	13	Óleo agarrado às paredes
	100% H ₂ O	20% s	27	10	0,78
		10% s	95	21	2,74
	100% Tampão Fosfato	20% s	20	9	0,30
		10% s	87	24	5,26
	Celulase	20% s	23	10	0,97
		10% s	66	18	2,15
	Xilanase	20% s	20	13	Óleo agarrado às paredes
		10% s	86	25	4,96
	Celulase + Xilanase	20% s	26	10	1,17
		10% s	85	20	2,48
Podas de videira 1 mm	95% EtOH	20% s	50	3 h 13 min	Não sobrou óleo. Evaporou tudo!
		10% s	113	13	Óleo agarrado às paredes
	100% H ₂ O	20% s	36	10	0,85
		10% s	85	25	2,27
	100% Tampão Fosfato	20% s	37	10	3,06
		10% s	90	26	5,90
	Celulase	20% s	41	13	2,17
		10% s	68	33	2,2
	Xilanase	20% s	29	10	2,10
		10% s	89	35	3,43
	Celulase + Xilanase	20% s	42	14	1,15
		10% s	85	28	5,00
Podas de videira 4 mm	95% EtOH	20% s	60	3 h 13 min	Não sobrou óleo. Evaporou tudo!
		10% s	113	16	Óleo agarrado às paredes
	100% H ₂ O	20% s	40	17	0,53
		10% s	92	24	1,44
	100% Tampão Fosfato	20% s	39	13	1,81
		10% s	83	23	6,00
	Celulase	20% s	39	17	0,63
		10% s	54	30	2,45

	Xilanase	20% s	32	13	0,83
		10% s	86	36	2,98
	Celulase + Xilanase	20% s	44	15	1,26
		10% s	85	32	1,56
Podas de videira 10 mm	95% EtOH	20% s	78	2 h 15 min	0,96
		10% s	110	-	Óleo agarrado às paredes
	100% H ₂ O	20% s	76	23	1,29
		10% s	118	26	2,03
	100% Tampão Fosfato	20% s	73	23	1,55
		10% s	103	24	3,97
	Celulase	20% s	62	1h	2,04
		10% s	61	20	2,47
	Xilanase	20% s	63	21	1,55
		10% s	110	40	5,17
	Celulase + Xilanase	20% s	70	37	2,88
		10% s	107	24	2,35

Tabela A6. Volume das infusões, durações das evaporações e massas de óleos naturais obtidas para cada condição testada– Caules de planta de tabaco

Condição			V _{líquido} (mL)	Tempo (min)	Óleo (g)
Caules de planta de tabaco	95% EtOH	20% s	75	2 h 20 min	1,17
		10% s	100	-	Óleo agarrado às paredes
	100% H ₂ O	20% s	22	9	1,66
		10% s	53	20	1,55
	100% Tampão Fosfato	20% s	32	15	1,88
		10% s	49	14	1,71
	Celulase	20% s	25	9	2,21
		10% s	48	20	2,18
	Pectinase	20% s	18	9	0,99
		10% s	45	25	3,77
	Celulase + Pectinase	20% s	18	12	1,16
		10% s	47	20	3,15

Anexo 5

As Figuras A12 e A13 apresentam os rendimentos de extração para as condições em que foi possível obter óleo natural com 30% sólidos de ouriços de castanha e dreche, respetivamente, para as diferentes granulometrias testadas.

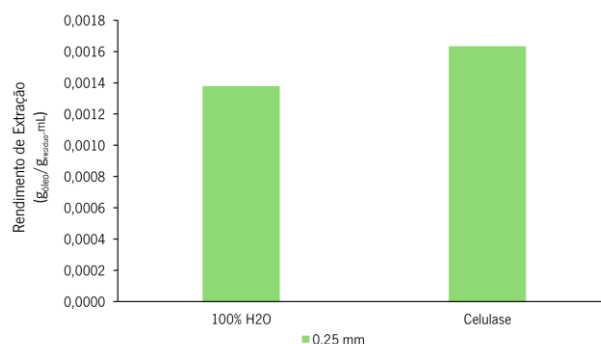


Figura A12. Rendimentos de extração dos óleos naturais em g_{óleo}/g_{resíduo}.mL em função das condições estudadas 30% sólidos para as granulometrias 0,25 mm, 1 mm e 4 mm– Ouriços de castanha.

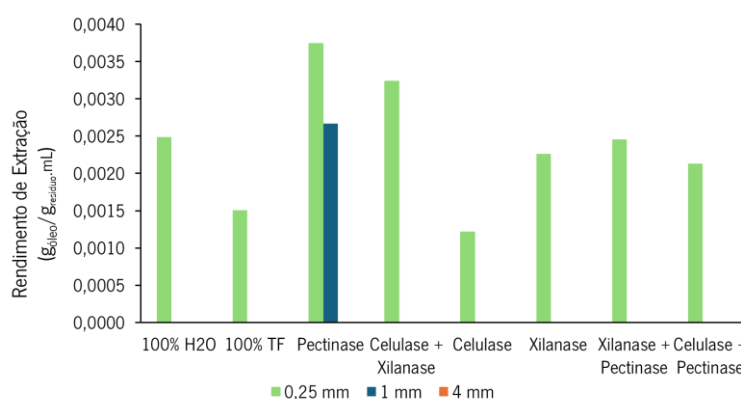


Figura A13. Rendimentos de extração dos óleos naturais em g_{óleo}/g_{resíduo}.mL em função das condições estudadas 30% sólidos para as granulometrias 0,25 mm, 1 mm e 4 mm– Dreche.

Anexo 6

As Figuras A14, A15 e A16 apresentam a concentração de compostos fenólicos das infusões em mgEAG/g_{resíduo} em função das condições estudadas para as diferentes granulometrias testadas para os ouriços de castanha (30% sólidos), lúpulo (6,67% sólidos) e dreche (30% sólidos), respetivamente.

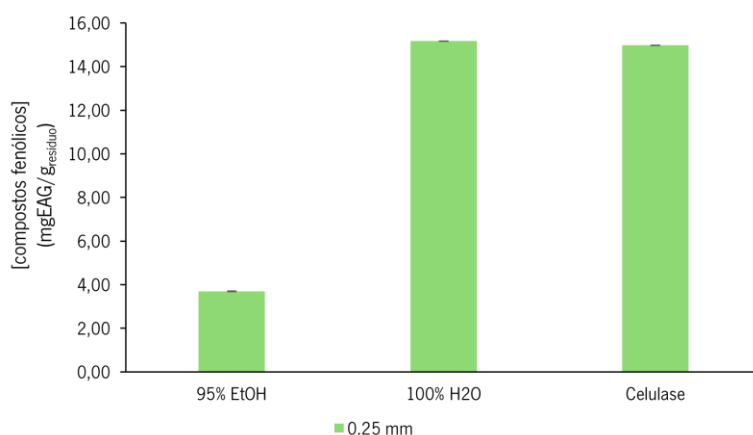


Figura A14. Concentração de compostos fenólicos das infusões em mgEAG/g_{residuo} em função das condições estudadas 30% sólidos para as granulometrias 0,25 mm, 1 mm e 4 mm– Ouriços de castanha.

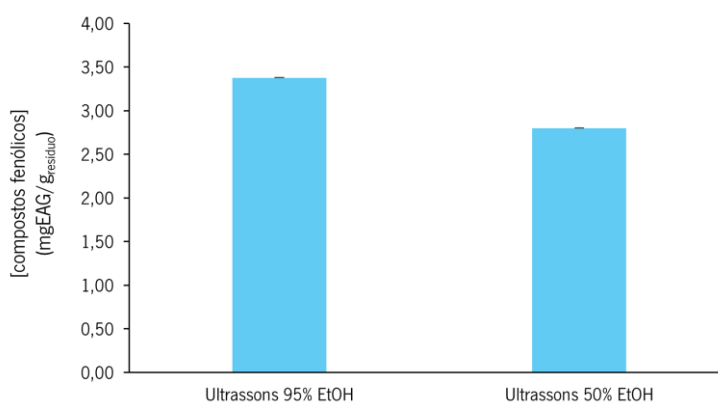


Figura A15. Concentração de compostos fenólicos das infusões em mgEAG/g_{residuo} em função das condições estudadas com Ultrassons 6,67% sólidos– Lúpulo.

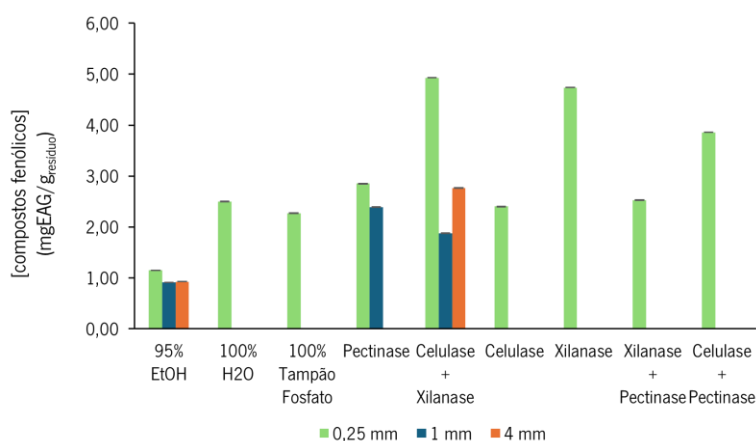


Figura A16. Concentração de compostos fenólicos das infusões em mgEAG/g_{residuo} em função das condições estudadas 30% sólidos para as granulometrias 0,25 mm, 1 mm e 4 mm– Dreche.

Anexo 7

As Figuras A17 e A18 apresentam a concentração de compostos fenólicos dos óleos naturais em mgEAG/g_{resíduo} em função das condições estudadas para as quais foi possível obter óleo natural de ouriços de castanha e dreche, respectivamente com 30% sólidos para as diferentes granulometrias testadas.

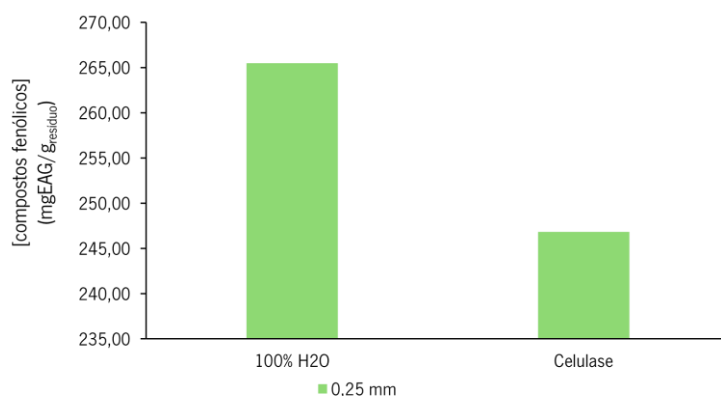


Figura A17. Concentração de compostos fenólicos dos óleos naturais em mgEAG/g_{resíduo} em função das condições estudadas 30% sólidos para as granulometrias 0,25 mm, 1 mm e 4 mm– Ouriços de castanha.

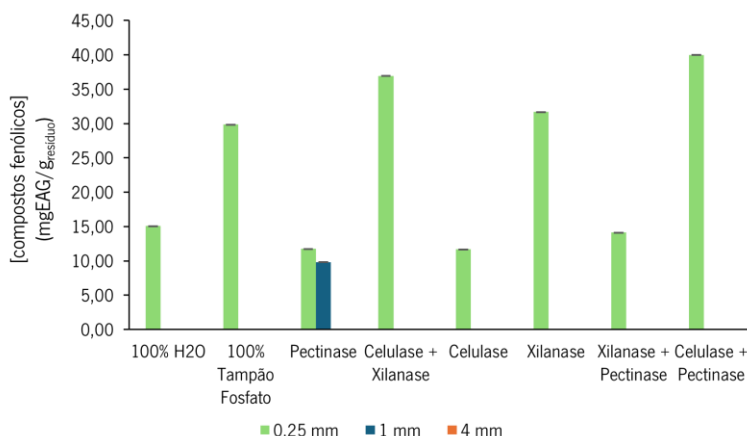


Figura A18. Concentração de compostos fenólicos dos óleos naturais em mgEAG/g_{resíduo} em função das condições estudadas 30% sólidos para as granulometrias 0,25 mm, 1 mm e 4 mm– Dreche.

Anexo 8

Na Tabela A7, encontra-se os valores de tempo de absorção médio da gota de água destilada em cada substrato têxtil funcionalizado.

Tabela A7. Tempo de absorção médio da gota de água destilada nos substratos têxteis funcionalizados

Condição	Tempo médio (min)	Desvio padrão
Ouriços 0,25 mm 20% s xilanase	22,11	7,98
Ouriços 0,25 mm 20% s celulase + xilanase	17,12	4,70
Ouriços 1 mm 20% s celulase + xilanase	3,61	0,77
Ouriços 1 mm 10% s celulase + xilanase	3,13	0,50
Ouriços 0,25 mm 20% s 100% Tampão Fosfato	2,29	0,82
Ouriços 0,25 mm 30% s 100% H ₂ O	1,81	1,03
Ouriços 0,25 mm 20% s 100% H ₂ O	1,60	0,38
Ouriços 1 mm 10% s 100% H ₂ O	1,35	0,73
Ouriços 4 mm 10% s 100% H ₂ O	1,34	0,33
Ouriços 1 mm 20% s 100% H ₂ O	1,20	0,51
Ouriços 0,25 mm 10% s celulase	0,95	0,68
Ouriços 1 mm 10% s celulase	0,80	0,28
Ouriços 4 mm 10% s celulase	0,78	0,16
Ouriços 0,25 mm 30% s celulase	0,75	0,58
Ouriços 0,25 mm 10% s xilanase	0,68	0,30
Ouriços 1 mm 10% s 100% Tampão Fosfato	0,62	0,20
Ouriços 0,25 mm 30% s 95% EtOH	0,56	0,16
Ouriços 0,25 mm 10% s 100% H ₂ O	0,34	0,17
Ouriços 0,25 mm 10% s 100% Tampão Fosfato	0,26	0,11
Ouriços 4 mm 20 % s xilanase	0,26	0,11
Ouriços 4 mm 10% s xilanase	0,20	0,12
Ouriços 1 mm 10% s xilanase	0,17	0,30
Ouriços 4 mm 10% s celulase + xilanase	0,16	0,17
Ouriços 4 mm 10% s 100% Tampão Fosfato	0,15	0,10
Ouriços 4 mm 20% s 100% Tampão Fosfato	0,13	0,09
Ouriços 4 mm 20% s celulase	0,12	0,07
Ouriços 4 mm 30% s 95% EtOH	0,08	0,03
Ouriços 0,25 mm 20% s celulase	0,07	0,06
Ouriços 4 mm 20% s 100% H ₂ O	0,06	0,02
Ouriços 0,25 mm 10% s celulase + xilanase	0,02	0,01
Ouriços 4 mm 20% s celulase + xilanase	0,02	0,00
Ouriços 1 mm 20% s xilanase	0,02	0,03
Ouriços 1 mm 20% s celulase	0,02	0,02
Ouriços 1 mm 20% s 100% Tampão Fosfato	0,00	0,00
Lúpulo 30% s 50% EtOH	0,32	0,24
Dreche 0,25mm 10% s celulase + xilanase	19,34	3,66
Dreche 1mm 10% s celulase + xilanase	16,24	0,50
Dreche 1mm 10% s 100% H ₂ O	13,97	1,25
Dreche 0,25mm 20% s pectinase	12,18	0,08
Dreche 1mm 10% s pectinase	8,85	0,34
Dreche 4mm 10% s pectinase	6,74	0,10
Dreche 4mm 20% s celulase + xilanase	6,59	0,99
Dreche 0,25mm 30% s pectinase	6,17	2,22
Dreche 0,25mm 30% s 100% Tampão Fosfato	5,18	0,93
Dreche 0,25mm 10% s pectinase	3,89	0,11
Dreche 4mm 10% s 100% H ₂ O	3,84	3,23
Dreche 1mm 20% s celulase + xilanase	2,49	0,48
Dreche 1mm 30% s pectinase	2,34	1,77
Dreche 4mm 10% s celulase + xilanase	2,03	0,20
Dreche 0,25mm 30% s xilanase + pectinase	1,92	0,37
Dreche 0,25mm 30% s pectinase + celulase	1,83	0,40
Dreche 0,25mm 20% s celulase + xilanase	1,70	1,22
Dreche 0,25mm 30% s xilanase + celulase	1,37	0,36
Dreche 1mm 20% s 100% Tampão Fosfato	1,36	0,52
Dreche 4mm 20% s pectinase	1,20	0,24
Dreche 4mm 10% s 100% Tampão Fosfato	0,78	0,59
Dreche 1mm 20% s 100% H ₂ O	0,71	0,46
Dreche 0,25mm 10% s 100% H ₂ O	0,70	0,11

Condição	Tempo médio (min)	Desvio padrão
Dreche 0,25mm 10% s 95% EtOH	0,45	0,08
Dreche 0,25mm 20% s 100% Tampão Fosfato	0,43	0,23
Dreche 0,25mm 30% s 100% H ₂ O	0,38	0,14
Dreche 1mm 20% s pectinase	0,34	0,22
Dreche 0,25mm 30% s xilanase	0,32	0,13
Dreche 0,25mm 20% s 100% H ₂ O	0,29	0,08
Dreche 1mm 10% s 100% Tampão Fosfato	0,14	0,07
Dreche 0,25mm 10% s 100% Tampão Fosfato	0,10	0,14
PV 10 mm 10% s celulase + xilanase	46,54	0,20
PV 0,25 mm 10% s celulase + xilanase	45,47	20,71
PV 1 mm 20% s celulase	33,95	17,37
PV 10 mm 20% s celulase + xilanase	25,53	33,66
PV 1 mm 20% s celulase + xilanase	19,48	8,97
PV 4 mm 20% s 100% Tampão Fosfato	12,66	0,37
PV 10 mm 20% s celulase	9,07	5,55
PV 4 mm 10% s celulase + xilanase	5,86	1,76
PV 10 mm 20% s 100% H ₂ O	5,65	0,44
PV 10 mm 10% s 100% H ₂ O	4,79	2,50
PV 1 mm 20% s xilanase	3,99	0,26
PV 10 mm 10% s 100% Tampão Fosfato	2,74	0,88
PV 10 mm 20% s xilanase	2,59	0,99
PV 0,25 mm 10% s 100% Tampão Fosfato	2,10	0,58
PV 1 mm 10% s pectinase + celulase	2,08	0,50
PV 4 mm 10% s 100% Tampão Fosfato	1,93	0,88
PV 1 mm 10% s celulase	1,84	0,53
PV 1 mm 10% s 100% Tampão Fosfato	1,67	0,50
PV 4 mm 10% s 100% H ₂ O	1,25	1,18
PV 0,25 mm 10% s 100% H ₂ O	1,25	0,83
PV 10 mm 10% s celulase	1,17	0,71
PV 1 mm 20% s 100% Tampão Fosfato	1,12	0,29
PV 0,25 mm 10% s celulase	0,87	0,43
PV 4 mm 10% s celulase	0,60	0,16
PV 10 mm 10% s xilanase	0,52	0,63
PV 4 mm 10% s xilanase	0,20	0,12
PV 1 mm 10% s 100% H ₂ O	0,00	0,00
PV 0,25 mm 10% s xilanase	0,00	0,00
PV 1 mm 10% s celulase + xilanase	0,00	0,00
PV 1 mm 10% s xilanase	0,00	0,00
CPT 20% s pectinase	6,61	0,96
CPT 20% s celulase	5,82	1,05
CPT 20% s celulase + pectinase	2,37	0,52
CPT 20% s 100% H ₂ O	2,25	0,68
CPT 20% s 100% Tampão Fosfato	1,50	0,57
CPT 20% s 95% EtOH	1,15	0,81
CPT 10% s celulase + pectinase	0,77	0,19
CPT 10% s celulase	0,55	0,26
CPT 10% s pectinase	0,50	0,22
CPT 10% s 100% H ₂ O	0,39	0,18
CPT 10% s 100% Tampão Fosfato	0,00	0,00

Anexo 9

Na Tabela A8 encontram-se os valores de UPF e os índices UPF de todos os substratos têxteis funcionalizados.

Tabela A8. Valores de UPF e índice UPF dos substratos têxteis

Condição	Valor UPF	Índice UPF	Condição	Valor UPF	Índice UPF
Malha 100% algodão	3,90	-	Dreche 1 mm 10% s 100% H ₂ O	5,82	-
Malha com pré-tratamentos	3,99	-	Dreche 1 mm 20% s 100% Tampão Fosfato	6,88	-
Ouriços 0,25 mm 30% s 95% EtOH	22,92	15	Dreche 1 mm 10% s 100% Tampão Fosfato	13,81	-
Ouriços 0,25 mm 30% s 100% H ₂ O	15,11	15	Dreche 1 mm 30% s pectinase	5,40	-
Ouriços 0,25 mm 20% s 100% H ₂ O	7,72	-	Dreche 1 mm 20% s pectinase	9,52	-
Ouriços 0,25 mm 10% s 100% H ₂ O	18,47	15	Dreche 1 mm 10% s pectinase	8,17	-
Ouriços 0,25 mm 20% s 100% Tampão Fosfato	9,56	-	Dreche 1 mm 20% s celulase + xilanase	6,81	-
Ouriços 0,25 mm 10% s 100% Tampão Fosfato	14,39	-	Dreche 1 mm 10% s celulase + xilanase	7,76	-
Ouriços 0,25 mm 30% s celulase	14,83	-	Dreche 4 mm 10% s 100% H ₂ O	4,84	-
Ouriços 0,25 mm 20% s celulase	17,35	15	Dreche 4 mm 10% s 100% Tampão Fosfato	8,50	-
Ouriços 0,25 mm 10% s celulase	18,95	15	Dreche 4 mm 20% s pectinase	7,49	-
Ouriços 0,25 mm 20% s xilanase	12,94	-	Dreche 4 mm 10% s pectinase	9,68	-
Ouriços 0,25 mm 10% s xilanase	32,37	30	Dreche 4 mm 20% s celulase + xilanase	7,25	-
Ouriços 0,25 mm 20% s celulase + xilanase	15,19	15	Dreche 4 mm 10% s celulase + xilanase	10,69	-
Ouriços 0,25 mm 10% s celulase + xilanase	14,19	-	PV 0,25 mm 10% s 100% H ₂ O	8,42	-
Ouriços 1 mm 20% s 100% H ₂ O	10,27	-	PV 0,25 mm 10% s 100% Tampão Fosfato	4,12	-
Ouriços 1 mm 10% s 100% H ₂ O	11,82	-	PV 0,25 mm 10% s celulase	5,57	-
Ouriços 1 mm 20% s 100% Tampão Fosfato	16,47	15	PV 0,25 mm 10% s xilanase	13,39	-
Ouriços 1 mm 10% s 100% Tampão Fosfato	22,24	15	PV 0,25 mm 10% s celulase + xilanase	12,37	-
Ouriços 1 mm 20% s celulase	28,84	15	PV 1 mm 10% s 100% H ₂ O	9,94	-
Ouriços 1 mm 10% s celulase	27,49	15	PV 1 mm 20% s 100% Tampão Fosfato	5,69	-
Ouriços 1 mm 20% s xilanase	23,28	15	PV 1 mm 10% s 100% Tampão Fosfato	4,19	-
Ouriços 1 mm 10% s xilanase	28,40	15	PV 1 mm 20% s celulase	5,69	-
Ouriços 1 mm 20% s celulase + xilanase	18,68	15	PV 1 mm 10% s celulase	5,06	-
Ouriços 1 mm 10% s celulase + xilanase	18,30	15	PV 1 mm 20% s xilanase	7,59	-
Ouriços 4 mm 30% s 95% EtOH	8,34	-	PV 1 mm 10% s xilanase	21,91	15
Ouriços 4 mm 20% s 100% H ₂ O	36,58	30	PV 1 mm 20% s celulase + xilanase	8,09	-
Ouriços 4 mm 10% s 100% H ₂ O	19,19	15	PV 1 mm 10% s celulase + xilanase	19,67	15
Ouriços 4 mm 20% s 100% Tampão Fosfato	16,90	15	PV 1 mm 10% s celulase + pectinase	5,09	-
Ouriços 4 mm 10% s 100% Tampão Fosfato	21,99	15	PV 4 mm 10% s 100% H ₂ O	10,27	-
Ouriços 4 mm 20% s celulase	12,18	-	PV 4 mm 20% s 100% Tampão Fosfato	7,18	-
Ouriços 4 mm 10% s celulase	12,80	-	PV 4 mm 10% s 100% Tampão Fosfato	4,12	-
Ouriços 4 mm 20 % s xilanase	14,42	-	PV 4 mm 10% s celulase	5,00	-
Ouriços 4 mm 10% s xilanase	10,11	-	PV 4 mm 10% s xilanase	17,41	15
Ouriços 4 mm 20% s celulase + xilanase	15,84	15	PV 4 mm 10% s celulase + xilanase	7,73	-
Ouriços 4 mm 10% s celulase + xilanase	13,53	-	PV 10 mm 20% s 100% H ₂ O	7,77	-
Lúpulo 30% s 50% EtOH	7,54	-	PV 10 mm 10% s 100% H ₂ O	8,88	-
Dreche 0,25 mm 10% s Etanol 95%	8,94	-	PV 10 mm 10% s 100% Tampão Fosfato	4,52	-
Dreche 0,25 mm 30% s 100% H ₂ O	6,24	-	PV 10 mm 20% s celulase	11,37	-
Dreche 0,25 mm 20% s 100% H ₂ O	9,89	-	PV 10 mm 10% s celulase	4,99	-
Dreche 0,25 mm 10% s 100% H ₂ O	6,12	-	PV 10 mm 20% s xilanase	10,90	-
Dreche 0,25 mm 30% s 100% Tampão Fosfato	10,30	-	PV 10 mm 10% s xilanase	10,39	-
Dreche 0,25 mm 20% s 100% Tampão Fosfato	11,69	-	PV 10 mm 20% s celulase + xilanase	11,79	-
Dreche 0,25 mm 10% s 100% Tampão Fosfato	20,43	15	PV 10 mm 10% s celulase + xilanase	5,72	-
Dreche 0,25 mm 30% s xilanase	6,96	-	CPT 20% s 95% EtOH	20,98	15
Dreche 0,25 mm 30% s pectinase	6,94	-	CPT 20% s 100% H ₂ O	13,62	-
Dreche 0,25 mm 20% s pectinase	10,11	-	CPT 20% s 100% Tampão Fosfato	14,82	-
Dreche 0,25 mm 10% s pectinase	10,71	-	CPT 10% s 100% Tampão Fosfato	30,33	30
Dreche 0,25 mm 30% s xilanase + pectinase	4,71	-	CPT 20% s celulase	18,01	15
Dreche 0,25 mm 30% s celulase + xilanase	5,43	-	CPT 10% s celulase	8,35	-
Dreche 0,25 mm 20% s celulase + xilanase	12,03	-	CPT 20% s pectinase	10,64	-
Dreche 0,25 mm 10% s celulase + xilanase	6,54	-	CPT 10% s pectinase	8,91	-
Dreche 0,25 mm 30% s pectinase + celulase	6,63	-	CPT 20% s celulase + pectinase	12,17	-