

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS BLUMENAU
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA TÊXTIL
CURSO DE ENGENHARIA TÊXTIL

Laura Palermo Gomes

Efeito do pré tratamento enzimático em substrato têxtil de poliéster

BLUMENAU

2019

Laura Palermo Gomes

Efeito do pré tratamento enzimático em substrato têxtil de poliéster

Trabalho de Conclusão do Curso de Graduação em Engenharia Têxtil do Centro de Blumenau da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para a obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Têxtil.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Rita de Cássia Siqueira Curto Valle

Coorientador: Prof^a. Dr^a. Catia Lange de Aguiar

Blumenau

201

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Gomes, Laura

Efeito do pré tratamento enzimático em substrato têxtil de poliéster / Laura Gomes ; orientador, Rita de Cássia Siqueira Curto Valle, coorientador, Catia Lange de Aguiar, 2019.

78 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau, Graduação em Engenharia Têxtil, Blumenau, 2019.

Inclui referências.

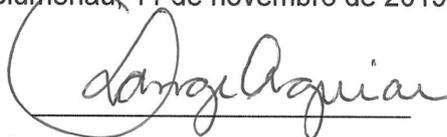
1. Engenharia Têxtil. 2. Enzima. 3. Hidrofilidade. 4. Poliéster. 5. Pré tratamento. I. Siqueira Curto Valle, Rita de Cássia . II. Lange de Aguiar, Catia. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia Têxtil. IV. Título.

Laura Palermo Gomes

Efeito do pré-tratamento enzimático em substrato têxtil de poliéster

Este Trabalho Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do Título de Engenheiro Têxtil, e aprovado em sua forma final pelo Curso de Engenharia Têxtil.

Blumenau, 11 de novembro de 2019.



Prof^a. Catia Rosana Lange de Aguiar, Dr^a.

Coordenadora do Curso

Banca Examinadora:



Prof^a. Rita de Cássia Siqueira Curto Valle, Dr^a.

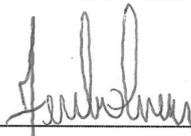
Orientadora

Universidade Federal de Santa Catarina



Prof^a. Andrea Cristiane Krause Bierhalz, Dr^a.

UFSC - DET



Prof. Fernando Ribeiro Oliveira, Dr.

UFSC - DET

Este trabalho é dedicado aos meus pais, ao meu irmão, a minha família, ao meu namorado, aos meus amigos, aos meus professores e todos que estiveram comigo durante essa fase da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida, pela oportunidade de poder estar concluindo o curso de Engenharia Têxtil, e por poder ter me desenvolvido como ser humano durante esse período.

Agradeço fundamentalmente aos meus pais, Sandra e Aparecido, por todo o suporte, por todas as palavras de apoio, por todo amor, e por todos os conselhos durante esses anos longe de casa. Assim como agradeço ao meu irmão Pedro, meus avós Maria Tereza e Odalcir, minha bisavó Francisca, meus tios Pedro Paulo, Luiz Fernando, Andréa, Junior, Bernadete e meus primos Isabella, Matheus, Filipe, Maria Carolina, Maria Eduarda e Isabel por todo carinho, motivação, e por todos os bons momentos que compartilhamos quando pudermos estar juntos.

Agradeço ao meu namorado Guilherme por todo o cuidado, nas palavras e ações que sempre teve comigo, por todo o amor e por todo encorajamento durante toda essa fase.

Agradeço, aos meus amigos, por tudo de maravilhoso que vivemos nesses anos e por toda a parceria, em muito especial agradeço a Larissa e ao Renan, irmãos que a vida me deu, que sempre foram o meu ponto de luz, minha família, meu 32 e principalmente a Larissa que viveu intensamente esse trabalho ao meu lado.

De um modo muito carinhoso agradeço a todos o professores, em especial a minha orientadora Rita, minha coorientadora Catia, minha banca Andrea, Fernando e Jeferson, aos técnicos administrativos, e outras figuras importantes que tanto contribuíram para minha formação durante a graduação.

E agradeço também a Universidade Federal de Santa Catarina, pela estrutura, laboratórios, dos Campus Blumenau e Florianópolis, as empresas Akmey, Color Química do Brasil e Novozymes Company, pelos materiais fornecidos.

“Opte por aquilo que faz o seu coração vibrar, apesar de todas as
consequências.”
(Osho)

RESUMO

O intuito do presente trabalho é realizar o pré tratamento enzimático em fibras de poliéster com o objetivo de aumentar a hidrofiliabilidade do substrato. As amostras de malha, 100% poliéster, foram pré tratadas com as enzimas lipase e lacase em diferentes concentrações com diferentes tempos de tratamento, em seguida as amostras tratadas e também as amostras sem tratamentos foram tingidas com corante disperso, e para obtenção de melhores resultados foi realizado o tingimento em diferentes temperaturas, sendo esse a 90°C, 110°C e 130°C. Por fim as amostras foram lavadas e secas. As amostras foram analisadas através da técnica de capilaridade, e com ambas enzimas foi possível observar que houve uma ganho na hidrofiliabilidade nas amostras com tratamento enzimático. A análise no espectrofotômetro de refletância com as amostras pré tratadas com lacase revelou que os tingimento realizados a 90°C e a 110°C apresentaram aumento na força colorística das amostras, entretanto o mesmo não foi visto nas amostras tingidas a 130°C. As análises estatísticas dos parâmetros variados no tingimento apresentaram que a enzima de fato teve significância no ganho de força colorística. Os teste de solidez da cor a fricção à úmido e à lavagem apresentaram notas de regular a excelente para as amostras tratadas com lacase, e as análises de ângulo de contato para essas amostras também apresentaram ganho na hidrofiliabilidade. Para ambas enzimas o teste de resistência a tração revelou que as amostras perdem em alongamento quando comparados as amostras sem tratamento enzimático. Assim, nas condições estudadas, o pré tratamento enzimático teve bons resultados, e pode ser uma alternativa para se obter ganho em hidrofiliabilidade no substrato de poliéster.

Palavras-chave: Enzima. Hidrofiliabilidade. Lacase. Lipase. Poliéster. Pré tratamento.

ABSTRACT

The purpose of the present work is to replace the chemical treatment process of polyester fibers, now widely used industrially, by an enzymatic treatment process, as well as chemical treatment, to increase the substrate hydrophilicity. This replacement proposal is due to the high environmental impact caused by the textile effluent of this process. Knitted fabrics, 100% polyester were treated with lipase and laccase enzymes in different concentrations with different treatment times, after this, the treated samples and also as untreated samples were dyed with disperse dye, and for better results the samples were treated in different temperatures, being these at 90°C, 110°C and 130°C. Finally, the samples were washed and dried. As the samples were analyzed by the capillarity technique, samples treated with lipase and laccase enzymes shows that there was a gain of hydrophilicity, the analysis in the reflectance spectrophotometer, the samples of laccase pretreatment and dyed at 90°C and 110°C, had increased the color strength, but the same was not seen in the samples dyed at 130°C. Statistical analysis of the parameters variation shows that the enzymes had significance in color strength gain. The wet fastness tests, shows that the samples grades were regular and excellent for laccase treatment, as contact angle analyzes for these samples also gain hydrophilicity. For both enzymes in the resistance test was detected loss of elongation when compared as samples without enzymatic treatment. Thus, under the conditions studied, the enzymatic treatment had good results and can be an alternative to the chemical process, replacing an environmentally aggressive process with a bioprocess, eliminating the pretreatment process rejection with a high treatment cost, with high environmental impact.

Key words: Enzyme. Hydrophilicity. Laccase. Lipase. Polyester. Pretreatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação geral das fibras têxteis.....	19
Figura 2 - Estrutura molecular do poliéster.....	20
Figura 3 - Estrutura de malha por trama (a), e por urdume (b).....	22
Figura 4 - Coordenadas do sistema CIELab.....	32
Figura 5 - Fluxograma de tomada de decisão para o tratamento enzimático.....	36
Figura 6 - Fluxograma de tomada de decisão para o tingimento.....	37
Figura 7 - Parâmetros de tingimento de poliéster com e sem tratamento enzimático.....	38
Figura 8 - Curva de tingimento a 90°C.....	39
Figura 9 - Curva de tingimento a 110°C.....	40
Figura 10 - Curva de tingimento a 130°C.....	40
Figura 11 - K/S x Temperatura de tingimento das amostras tratadas com lacase avaliadas com a variação de relação de banho, com e sem tratamento enzimático e presença ou ausência de auxiliar.	54
Figura 12 - Gráfico de K/S em relação aos parâmetros avaliados no tingimento de 90°C.....	56
Figura 13 - Gráfico de K/S em relação aos parâmetros avaliados no tingimento de 110°C.....	57
Figura 14 - Gráfico de K/S em relação aos parâmetros avaliados no tingimento de 130°C.....	59
Figura 15 - Ângulo de contato das amostras com e sem tratamento com lacase.....	64
Figura 16 - Gráfico de Força (N) x Elongação (mm) das amostras tratadas com lipase.....	65
Figura 17 - Gráfico de Força (N) x Elongação (mm) das amostras tratadas com lacase.....	67
Figura 18 - Imagens do MEV em ampliações de 100x e 500x das amostras sem tratamento e tratadas com lipase	68
Figura 19 - Imagens do MEV em ampliações de 100x e 500x das amostras sem tratamento e tratadas com lacase.....	69

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Interação entre corantes e fibras.....	30
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condições de processo de lavagem e secagem de malha de poliéster.....	34
Tabela 2 - Resultados de capilaridade do primeiro teste de tratamento com lipase.....	45
Tabela 3 - Resultados de capilaridade do segundo teste de tratamento com lipase.....	46
Tabela 4 - Resultados de capilaridade do teste de tratamento com lacase.....	47
Tabela 5 - Resultados de força colorística do primeiro teste de tingimento realizado com malha 100 % poliéster tratada com enzima lipase e lacase.....	48
Tabela 6 - Resultados de força colorística do segundo teste de tingimento para amostras pré-tratadas com lipase.....	49
Tabela 7 - Resultados de força colorística do segundo teste de tingimento para amostras pré-tratadas com lacase.....	50
Tabela 8 - Resultados de força colorística do tingimento de amostras tratadas com lacase (700 µL e 60 min), variando-se temperatura de tingimento, relação de banho e presença ou não de auxiliar.....	52
Tabela 9 - Efeitos dos parâmetros estudados e resultado da análise de variância (ANOVA 5 % de significância) para o tingimento a 90°C.....	55
Tabela 10 - Efeitos dos parâmetros estudados e resultado da análise de variância (ANOVA 5 % de significância) para o tingimento a 110°C.....	56
Tabela 11 - Efeitos dos parâmetros estudados e resultado da análise de variância (ANOVA 5 % de significância) para o tingimento a 130°C.....	58
Tabela 12 - Nota atribuída as amostras tratadas com lacase quanto a solidez da cor a fricção à úmido.....	61
Tabela 13 - Nota atribuída às amostras tratadas com lacase quanto a solidez da cor à lavagem.....	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PET	Poli(tereftalato de etileno)
PTT	Poli(tereftalato de trimetileno)
PBT	Poli(tereftalato de butila)
PTA	Ácido Tereftálico Purificado
DMT	Dimetil Tereftalato
PEI	Isoftalato de Polietileno
IPA	Ácido Isoftálico
DMI	Dimetil Isoftalato
PEN	Poli(Naftalato de etileno)
PTN	Poli(Trimetileno de naftalato)
PBN	Poli(Naftalato de butileno)
ROP	Reação de Polimerização por Abertura de Anel
Tg	Temperatura de Transição Vítreá
RGB	<i>Red, green e blue</i>
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ISO	International Organization of Standardization
NBR	Norma Técnica
ANOVA	Análise de Variância
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
pH	Potencial Hidrogênico
CIELab	Espaço de Cor CIE (International Commission on Illumination)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS.....	16
1.1.1	Objetivo Geral.....	16
1.1.2	Objetivos Específicos	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1	FIBRAS TÊXTEIS.....	18
2.1.1	Poliéster.....	19
2.2	SUBSTRATO TÊXTIL.....	21
2.2.1	Malha	22
2.2.1.1	Interlock.....	23
2.3	BENIFICIAMENTO TÊXTIL	23
2.3.1	Beneficiamento Primário - Preparação	24
2.3.2	Enzimas.....	24
2.3.2.1	Lipase / Esterase	26
2.3.2.2	Lacase.....	27
2.3.2.3	Sustentabilidade.....	28
2.3.3	Beneficiamento Secundário - Tingimento.....	28
2.3.4	Corantes.....	29
2.3.4.1	Corante Disperso.....	30
2.4	COLORIMETRIA.....	31
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1	AMOSTRAS	33
3.2	PREPARAÇÃO DA MALHA	34
3.3	TRATAMENTO ENZIMÁTICO	34
3.3.1	Lipase.....	34
3.3.2	Lacase.....	34
3.3.3	Testes Preliminares do Tratamento Enzimático.....	35

3.4	TINGIMENTO.....	36
3.4.1	Tingimento a 90°C	39
3.4.2	Tingimento a 110°C	39
3.4.3	Tingimento a 130°C	40
3.5	LAVAGEM.....	41
3.6	ANÁLISES	41
3.6.1	Capilaridade.....	41
3.6.2	Espectroscopia de Refletância	42
3.6.3	Análise Estatística.....	42
3.6.4	Solidez da Cor a Fricção à Úmido.....	42
3.6.5	Solidez da Cor à Lavagem	43
3.6.6	Ângulo de Contato	43
3.6.7	Resistência Mecânica.....	44
3.6.8	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
4.1	AVALIAÇÃO DOS TESTES PRELIMINARES DE TRATAMENTO ENZIMÁTICO - CAPILARIDADE	45
4.2	AVALIAÇÃO DE TINGIBILIDADE - ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA	47
4.3	SOLIDEZ DA COR A FRICÇÃO À ÚMIDO.....	60
4.4	SOLIDEZ DA COR À LAVAGEM	62
4.5	ÂNGULO DE CONTATO.....	64
4.6	RESISTÊNCIA MECÂNICA	65
4.7	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	67
5	CONCLUSÃO	70
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	72
	REFERÊNCIAS.....	73

1 INTRODUÇÃO

Os materiais têxteis são extremamente versáteis, é possível, com diferentes fibras e estruturas, desenvolver substratos para uma ampla gama de aplicações. Atualmente, a indústria têxtil está passando por uma transformação, migrando de um formato de produção intensiva em mão-de-obra para uma produção intensiva em conhecimento, evidenciando sua elevada demanda por materiais e processos de alta tecnologia, inovadores, com diferentes propriedades e funcionalidades. Muitas vezes essas propriedades ou funcionalidades são alcançadas pela manipulação de características na superfície do material têxtil (WEI, 2009).

O uso de enzimas na indústria têxtil é um campo que tem tido um rápido crescimento, e tem se mostrado cada vez mais importante como ferramenta em vários processos de pré-tratamento e acabamento de tecidos. Os procedimentos convencionais de pré-tratamento de têxteis, hoje utilizados na indústria têxtil, são caracterizados por operarem com altas concentrações de produtos químicos, pH alcalino ou ácido e altas temperaturas com conseqüente elevado consumo de energia. As enzimas são catalisadores muito específicos e, geralmente, elas operam melhor em temperaturas amenas e geralmente em pH neutro (CAVACO-PAULO; GÜBITZ, 2003).

Algumas enzimas podem ser potencialmente aplicadas à fibra de poliéster, essa aplicação se faz interessante visto que em 2018 o poliéster foi responsável por 70% do consumo brasileiro de fibras manufaturadas, com 547 000 toneladas, e por aproximadamente 36% do consumo total de fibras no Brasil (ABIT, 2019). Além disso o poliéster, por ser uma fibra sintética, possui excelentes propriedades físicas de resistência, flexibilidade, tenacidade, rigidez, resistência ao desgaste e à abrasão. Além dessas propriedades, elas também demonstram baixo coeficiente de atrito e boa resistência química, entretanto possui características que necessitam ser melhoradas, como a baixa hidrofiliabilidade, que causa algumas dificuldades no acabamento e tingimento, e o acúmulo de carga eletrostática, reduzindo o conforto do tecido (LEE, SONG, 2010; AKKAYA, PAZARLIOGLU, 2012).

Estudos recentes sugeriram novas alternativas para o tratamento químico com as enzimas lipase e lacase. A hidrólise da lipase atua na ligação éster do poliéster, causando a formação de grupos hidroxila e carboxila na superfície dos tecidos e tornando a superfície deste mais hidrofílica, melhorando assim as propriedades de absorção dos tecidos de poliéster. Dentre as duas enzimas, a lipase têm o maior número de aplicações industriais e já é considerada eficaz para a hidrólise de tecidos poliéster. Estudos apontam que a lipase obteve

um aumento de 1,5% na recuperação da umidade, em tecidos de poliéster (LEE; SONG, 2010).

Enzimas oxidativas, como a lacase, não realizam a clivagem do polímero, entretanto, oxidam a superfície da amostra, formando grupos polares na superfície do poliéster. A lacase ainda é uma enzima pouco estudada nesse tipo de aplicação, por isso existem poucos dados mecânicos ou relacionados à aplicações disponíveis (AKKAYA; PAZARLIOGLU, 2012).

Deste modo, o presente trabalho tem por objetivo estudar a utilização das enzimas lipase e lacase, no intuito de aumentar a hidrofiliabilidade do substrato do poliéster, visando um tratamento sustentável baseado na biotecnologia.

Acredita-se que a produção de têxteis será transferida substancialmente para processos sustentáveis, devido ao aumento das restrições governamentais e ambientais e à diminuição da disponibilidade de água fresca (CAVACO-PAULO; GÜBITZ, 2003).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem por objetivo estudar a utilização das enzimas lipase e lacase, no intuito de aumentar a hidrofiliabilidade do substrato do poliéster, visando um tratamento sustentável baseado na biotecnologia, e avaliar os efeitos provocados pelo tratamento enzimático.

1.1.2 Objetivos Específicos

- (a) Selecionar enzimas e condições de processo que promovam a melhora da hidrofiliabilidade do poliéster, por meio de teste de capilaridade.
- (b) Avaliar o desempenho tintorial do material com tratamento enzimático, comparativamente ao material sem tratamento.
- (c) Verificar o efeito dos tingimentos em diferentes condições de tempo, temperatura, relação de banho e além do tipo de auxiliar, a sua presença ou ausência.
- (d) Caracterizar as amostras quanto a solidez a fricção à úmido e à lavagem.
- (e) Conduzir análises com as amostras tratadas e também sem tratamento de

resistência a tração, ângulo de contato e microscopia eletrônica de varredura.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

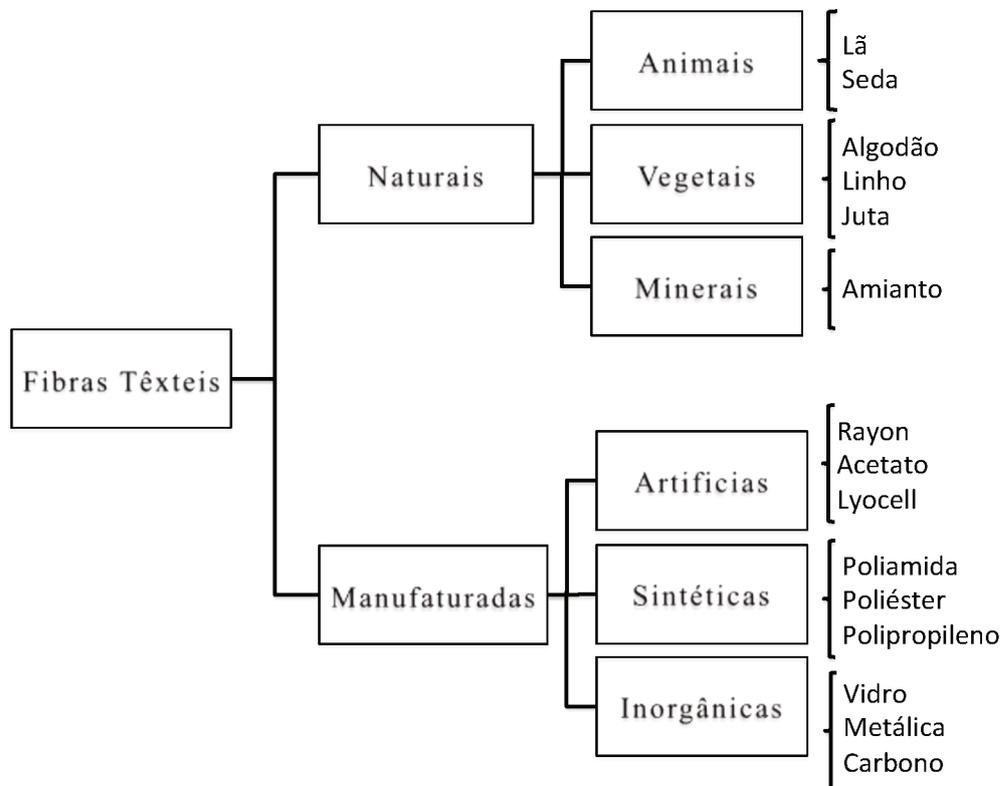
Os têxteis são materiais que apresentam diversas aplicações, combinando diferentes fibras e estruturas para uma ampla gama de utilidades. Além das aplicações convencionais, tradicionalmente conhecidas por vestuário, e têxteis lar, eles também são empregados com funcionalidades diversas, trazendo características específicas como as exigidas nas áreas médica, esportiva, automobilística, geológicas (geotêxteis), aeronáutica, da construção civil, agricultura, defesa e transporte, de embalagem e industrial (KUMAR, 2014). Hoje, a indústria têxtil está em transformação, direcionando seus esforços para produções intensivas em tecnologia, devido a grande demanda por materiais inovadores, com propriedades especiais e funcionalidades adicionais. Muitas vezes, propriedades ou funcionalidades são alcançadas através da manipulação das características superficiais do têxtil (WEI, 2009).

Esse capítulo é dedicado a uma revisão da literatura sobre as fibras têxteis, mais especificamente sobre o poliéster. Abordando também sobre as estruturas dos substratos têxteis, mecanismos de processos de tratamentos superficiais, enzimas, em particular sobre lipase e lacase. Será apresentado também aspectos de tingimento têxtil, e colorimetria.

2.1 FIBRAS TÊXTEIS

Para a produção de artigos têxteis existem diversas fibras, materiais caracterizados por possuírem uma relação entre comprimento e diâmetro superior a 1000 vezes. A fibra, dependendo da sua origem ou processo de produção, varia em estrutura e em propriedades químicas, físicas e biológicas. Existem as fibras naturais, e as manufaturadas (*man made*) (GUPTA, 2008). Uma classificação geral é dada na Figura 1.

Figura 1 - Classificação geral das fibras têxteis.



Fonte: Adaptado de Gupta (2008).

As classes de fibras vegetais e animais possuem semelhanças entre si, como suas estruturas físicas, dimensões e propriedades mecânicas. Já entre as fibras manufaturadas há uma ampla variedade de tamanhos e formas, assim como uma variedade de propriedades mecânicas e físicas (GUPTA, 2008).

2.1.1 Poliéster

Nos últimos séculos, o algodão teve papel importante como principal insumo para fabricação de artigos têxteis. No entanto, isso mudou após a Segunda Guerra Mundial, com o surgimento de fibras manufaturadas, principalmente do poliéster. Este começou a ganhar mercado, chegando em meados de 1970 a paridade com o algodão quanto a demanda (BAFFES; GOHOU, 2003).

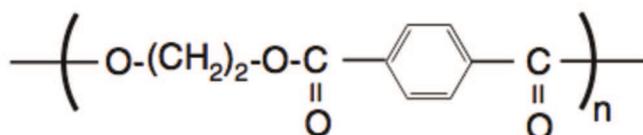
O consumo mundial de fibras químicas atingiu mais de 68,9 milhões de toneladas em 2015, Sendo responsável por 76% de todas as fibras produzidas no mundo (FREITAS; ZHANG; MATHEWS, 2017).

O poliéster é responsável por 55% dessa parcela, a maior quantidade de polímero totalmente sintético produzido mundialmente. Sua produção atingiu aproximadamente 38 milhões de toneladas em 2015 (FREITAS; ZHANG; MATHEWS, 2017).

Polímero, do grego 'muitas partes', são moléculas de cadeia longa construídas sistematicamente a partir de moléculas menores chamadas monômeros (EICHHORN et al., 2009). Os poliésteres aromáticos lineares são classificados em dois grupos, com base no tipo de fração aromática presente na cadeia principal do poliéster. Eles podem ser ftalatos ou naftalatos. O polietileno tereftalato (PET), politrimetileno tereftalato (PTT), e o polibutileno tereftalato (PBT) pertencem ao grupo ftalato por serem derivados do ácido tereftálico purificado (PTA) ou dimetil tereftalato (DMT). O isoftalato de polietileno (PEI) também pertence ao grupo ftalato e é derivado do ácido isoftálico (IPA) ou do dimetil isoftalato (DMI). Da mesma forma, polietileno naftalato (PEN), naftalato de politrimetileno (PTN) e polibutileno naftalato (PBN) pertencem ao grupo naftalato, pois são derivados do ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico (NDA) ou dimetil-2,6-dicarboxilato de naftaleno (NDC) (DEOPURA et al., 2008).

O poliéster, polietileno tereftalato, pode ser polimerizado por condensação, geralmente formado por dois monômeros que são bifuncionais (isto é, possuem dois grupos reativos) que reagem juntos para formar um terceiro componente, geralmente uma molécula pequena, como a da água. E também pode ser por reação de polimerização por abertura de anel (ROP). Na presença de certos catalisadores, os anéis se abrem no grupo éster, e os grupos distintos se juntam para formar uma longa cadeia polimérica unida por novas ligações éster. O polímero é idêntico em estrutura ao poliéster linear, como mostra a Figura 2, mas a polimerização por ROP têm diferente distribuição cinética e peso molecular (EICHHORN et al., 2009).

Figura 2 - Estrutura molecular do poliéster.



Fonte: Adaptado de Houck (2009).

No final do processo de polimerização, o polímero viscoso é forçado a sair sob pressão e passa por um banho de água quente, sendo, em seguida solidificado pelo ar, cortado em filamentos contínuos ou fibras curtas e estes são armazenados em um tambor para a secagem do polímero. A polimerização é geralmente executada a uma temperatura constante de 280°C a 285°C (EICHHORN et al., 2009). No processo de extrusão existem diferentes métodos, e principalmente, diferentes feiras, que são os orifícios por onde o polímero irá ser transformado em filamento. A partir desses orifícios podem ser obtida micro fibras, fibras bicomponente, fibras conjugadas com o nome de ilhas no mar, além do processo de eletrofiação (DEOPURA et al., 2008).

Após a obtenção das fibras ou filamentos, esses devem ser crimpados ou frisados, devido a sua superfície ser muito lisa, esse processo se faz necessário para que elas possuam maior coesão entre si. Entretanto, antes de sofrer esse processo as fibras ou filamentos passam por um banho de óleo de encimagem. Esse serve para diminuir a energia estática do fio e também trazer mais resistência e ele, visto que durante os processos de tecelagem e malharia o fio sofre muito atrito com os componentes do maquinário, onde poderia sofrer rompimento (UCHA, 2012).

Os polímeros são compostos por regiões cristalinas, onde as cadeias poliméricas são orientadas paralelamente, e regiões amorfas, onde as cadeias poliméricas são menos orientadas (HOUCK, 2009). Os filamentos de poliéster são extremamente cristalinos, de natureza hidrofóbica e possuem elevada temperatura de transição vítrea (T_g) (CLARK, 2011) quando comparado a poliamida.

2.2 SUBSTRATO TÊXTIL

Os processos de formação de substratos têxteis são fundamentados em quatro tecnologias, a tecelagem, onde a formação de tecidos se dá pelo entrelaçamento de dois conjuntos de fios (urdume e trama) perpendiculares entre si, enquanto a malharia é feita através da união de fios por meio de laçadas. Os não tecidos são formados pela junção de um conjunto de fibras por meios mecânicos, químicos ou térmicos. E o entrançado é um processo de fabricação de tecidos que entrelaçam três ou mais fios de maneira diagonalmente sobreposta (RANA; FANGUEIRO, 2015).

O poliéster pode ser utilizado na formação de todas essas estruturas têxteis, entretanto apresenta diversas aplicações na estrutura de malha, visto que a malharia exige um fio relativamente fino, suave e forte. Algumas de suas aplicações são em agasalhos, roupas íntimas, roupas esportivas e meias (SPENCER, 2001).

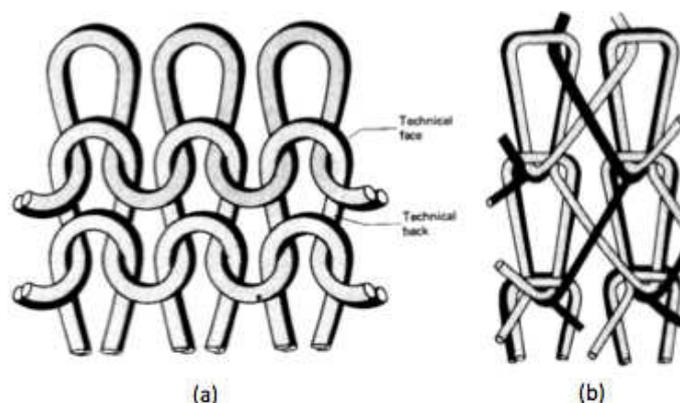
A estrutura do substrato têxtil utilizada no presente trabalho foi a de malha, deste modo esse processo de formação será mais aprofundado.

2.2.1 Malha

As estruturas de malha são formadas por laçadas entrelaçadas entre si. O fio alimentado é convertido em uma laçada formada em cada gancho da agulha. A agulha então desenha uma nova laçada que será formada de modo a se unir a laçada anterior, formando carreiras e colunas.

Existem dois tipos de malha, a por trama, onde as laçadas são formadas no sentido horizontal, e a por urdume, onde as laçadas se formam no sentido vertical. As malhas por trama apresentam uma pior estabilidade dimensional quando comparada a malha por urdume, essa também pode ser desmalhada, desmanchando a estrutura fio a fio, o mesmo já não ocorre na malha por urdume, devido ao seu entrelaçamento (SPENCER, 2001). As estruturas por trama e por urdume possuem diversas variações entre si, principalmente devido a formação de suas laçadas, essa diferença pode ser observada na Figura 3, onde é possível ver a estrutura da malha por trama, Figura 3 (a), e por urdume, Figura 3 (b).

Figura 3 - Estrutura de malha por trama (a), e por urdume (b).



Fonte: Adaptado de Spencer (2001).

Na malharia por trama existem quatro estruturas básicas, e delas originam-se seus

derivados. Estas quatro estruturas, são o jersey, conhecido como meia malha, é a estrutura mais básica produzida em teares tipo monofrontura, sendo eles circulares ou retilíneos. O rib é caracterizado por possuir direito e avesso técnicos iguais, as máquinas usadas para produzi-los são duplafrontura, sendo retilíneas ou circulares, as agulhas são dispostas de forma alternada, para que todas possam trabalhar ao mesmo tempo. O interlock, assim como o rib, necessita de teares de duplafrontura para sua produção, a diferença entre eles se dá pela disposição das agulhas, sendo localizadas frente a frente e ativadas de forma intercalada. Por fim, o ponto esquerdo também é formado por teares de duplafrontura, e é necessária a utilização de agulhas especiais de duas cabeças para a sua formação, onde cada cabeça trabalha em uma frontura, necessitando de apenas um jogo de agulhas (SPENCER, 2001; RAY, 2011).

2.2.1.1 Interlock

A estrutura interlock é definida por possuir as duas faces iguais, o direito e o avesso técnico. É produzida por teares duplafrontura, podendo ser retilíneas ou circulares, geralmente circulares. Nesse sistema cada frontura possui dois jogos de comes e um de agulhas. A grande diferença entre o rib e o interlock se dá pela disposição das agulhas no cilindro e no disco, ficando localizadas frente a frente. Para operarem, as agulhas devem ser ativadas de forma intercalada.

A elasticidade das malhas que possuem essa estrutura é moderada. Comparado ao rib, possui melhor estabilidade dimensional, devido ao alinhamento das laçadas (SPENCER, 2001; RAY, 2011).

2.3 BENIFICIAMENTO TÊXTIL

O capítulo abordará os processos de beneficiamento primário, passando pela etapa de preparação química e também enzimática, explicando mais especificamente sobre as enzimas utilizadas. Também será apresentado o processo de beneficiamento secundário, mais especificamente o tingimento, explicando sobre os tipos de tingimento, as classes de corantes, e entrando um pouco na parte de colorimetria.

2.3.1 Beneficiamento Primário - Preparação

Os materiais têxteis possuem uma variedade de impurezas no seu estado cru, como no caso das fibras naturais, ou adicionados imediatamente após a fabricação de fibras sintéticas. As fibras naturais herdaram impurezas naturais, e as fibras manufaturadas passam por uma adição de óleos de encimagem e outros compostos para auxiliar no processo de fiação ou durante a tecelagem.

Os materiais têxteis também podem ser contaminados acidentalmente por impurezas impregnadas durante a produção. Todas essas impurezas devem ser removidas dos materiais têxteis para melhor tingibilidade ou estamparia, e também para comercialização de substratos brancos.

As etapas preparatórias dependem principalmente do tipo e natureza das fibras, de suas impurezas e das propriedades químicas das fibras, como sensibilidade a produtos ácidos, alcalinos ou oxidantes, por exemplo.

Os processos de preparação podem ser classificados como de limpeza, onde as impurezas são removidas por meios físicos ou químicos, ou como processos de clareamento, onde a coloração indesejada é removida quimicamente ou há o branqueamento dos materiais por produtos com melhoramento ótico (CLARK, 2011).

Esses processos são realizados com o uso de produtos químicos, como carbonato de cálcio, detergentes, e solventes orgânico (WU et al., 2014; BROADBENT, 2001).

Os objetivos do processamento preparatório são melhorar a uniformidade de absorção do corantes e produtos químicos em processos subsequentes, aumentar a hidrofiliidade, remover impurezas, branquear e reduzir risco de vincos e rugas, sem causar dano ao têxtil. O processo de pré-tratamento deve equilibrar os requisitos das etapas de tingimento e acabamento e também o uso final pretendido do material têxtil (CLARK, 2011).

2.3.2 Enzimas

Nas últimas décadas muitas pesquisas vem sendo realizadas sobre o uso de enzimas na indústria têxtil, e esses estudos tem indicado que o tratamento enzimático desempenha um papel cada vez mais importante nos processos industriais de pré tratamento de têxteis com o intuito de funcionaliza-los (WEI, 2009).

A tecnologia enzimática pode ser vista como um enorme potencial para a produção de materiais têxteis com diferentes funcionalidades, devido à alta especificidade das enzimas. A biotecnologia já provou ser muito rentável nos processos industriais de pré tratamento têxtil para fibras naturais, entretanto, a aplicação de enzimas tem se demonstrado eficaz na modificação de têxteis sintéticos (WEI, 2009). Observando o desenvolvimento e o mercado atual, o desafio é tornar o enorme potencial da tecnologia enzimática uma oportunidade para a indústria têxtil, estando relacionado aos desafios da indústria 4.0.

As enzimas são catalisadores biológicos que fazem o intermédio entre as reações bioquímicas do metabolismo nos sistemas vivos. Elas aceleram a taxa de reação química sem sofrer alteração permanente. Atuam diminuindo a energia de ativação de reações. As enzimas são proteínas especializadas na catálise de reações. Em geral, uma reação química ocorre quando um reagente pode passar para o estado de transição, possuindo energia suficiente para formar ou romper ligações químicas. A diferença de energia entre o estado inicial e o de transição do reagente é reduzida quando a reação é catalisada por uma enzima. Dessa maneira, uma enzima acelera uma reação química diminuindo a energia de ativação (CAVACO-PAULO; GÜBITZ, 2003).

As enzimas são proteínas, assim, são constituídas de uma ou mais cadeias polipeptídicas, e sofrem a influência de muitos parâmetros químicos e físicos como concentração de sal, presença de tensoativos, temperatura e pH. A classificação das enzimas é feita de acordo com a reação química que ela catalisa, pois essa é a principal propriedade que distingue uma enzima da outra (CAVACO-PAULO; GÜBITZ, 2003).

A aplicação da tecnologia enzimática é especificamente direcionada a um componente presente na fibra. Dessa maneira, as principais características de uma fibra são mantidas, em vez do que ocorre frequentemente com processos químicos em que as fibras são modificadas de maneira inespecífica (CAVACO-PAULO; GÜBITZ, 2003).

A conservação da especificidade da enzima e do poder catalítico, que é a sua estabilidade, é realizada mantendo a estrutura tridimensional da própria enzima e seu local ativo em particular (NIERSTRASZ; CAVACO-PAULO, 2010).

Como na maioria das reações químicas, a taxa de reações catalisadas por enzimas geralmente aumenta com a temperatura dentro da faixa em que a enzima é estável, e mantém a atividade completa. As enzimas também têm um pH característico no qual sua atividade é máxima. Esse valor máximo pode estar na faixa de pH ácido, neutro ou alcalino. A relação

pH-atividade de qualquer enzima depende do comportamento ácido-base da enzima e do substrato. Pode-se imaginar que, com a mudança do pH, as interações eletrostáticas podem mudar dentro da enzima, com possível impacto em sua conformação tridimensional e, portanto, em sua atividade (CAVACO-PAULO; GÜBITZ, 2003).

Devido à complexidade de uma proteína enzimática, muitas conformações são possíveis, todas em seu nível de energia livre. Entretanto a inativação enzimática por desnaturação (desdobramento) de proteínas, agregação (interação entre diferentes moléculas enzimáticas) e precipitação (a proteína torna-se insolúvel em água após a mudança conformacional) sempre ocorre por meio de uma conformação desdobrada intermediária e reversível (CAVACO-PAULO; GÜBITZ, 2003).

Para aplicações em poliéster existem trabalhos que demonstram o potencial uso de lipases, cutinases e lacases. Akkaya e Pazarlioglu (2012), utilizaram essas três enzimas para realizar o pré tratamento de poliéster. Já Lee e Song (2010), fizeram uso das enzimas lipase e cutinase para avaliar as alterações no poliéster.

2.3.2.1 Lipase / Esterase

As enzimas lipolíticas podem catalisar reações de hidrólise de ligações éster, o que resulta na decomposição do poliéster. Além da reação de hidrólise, as enzimas lipolíticas também podem catalisar reações de esterificação, alcoólise, amonólise e transesterificação em sistemas não aquosos (ARPIGNY, JAEGER, 1999; KARIGAR, RAO, 2011).

Essas enzimas apresentam uma ampla estereoespecificidade, o que as tornam atraentes biocatalisadores para a produção de compostos puros na síntese de produtos químicos (NIERSTRASZ; CAVACO-PAULO, 2010).

Duas classes principais de hidrolases são, as lipases (triacilglicerol hidrolases) e esterases verdadeiras (ésteres carboxílicos hidrolases).

A maioria das alterações provocadas pelas esterases/lipases está relacionada a detergência e a compatibilidade de surfactantes. A estabilidade oxidativa, importante para proteases e amilases, não é o principal interesse no caso das lipases, uma vez que muitas delas já são estáveis em reagentes oxidativos (NIERSTRASZ; CAVACO-PAULO, 2010). Tem-se registros do uso de lipases como componentes de detergência (KIM, SONG, 2006; OBENDORF, VARANASI, et al., 2001; WAVHAL, BALASUBRAMANVA, 2011)

O uso de esterases e lipases relacionados ao poliéster tem sido registrado por pesquisadores. Tem-se reportado uso de enzimas lipase em estudos de degradação de poliéster (LIN et al, 2019), inclusive em presença de solventes orgânicos (KOBAYASHI; UYAMA; TAKAMOTO, 2001). Elas podem ser obtidas a partir de fontes animais, vegetais e microbianas. São comumente utilizadas como enzima de controle em ensaios de atividade enzimática, e também para experimentos de hidrólise.

A lipase é amplamente empregada em várias indústrias, atuando principalmente na hidrólise de gorduras e óleos (ROVEDA; HEMKEMEIER; COLLA, 2010).

Como questões de processo e funcionalização de substratos têxteis de poliéster vem se tornando importantes, em trabalhos com a utilização de lipases, uma das motivações destes trabalhos é melhorar aspectos de hidrofiliidade de poliéster com vista na melhoria de processos de tingimento e/ou acabamentos. Lee e Song (2010), obtiveram uma redução do ângulo de contato e uma melhor retenção de água devido ao tratamento com lipase.

2.3.2.2 Lacase

As lacases são enzimas inespecíficas, oxidam principalmente grupos difenol usando oxigênio como receptor de elétrons. São uma glicoproteína, enzima extracelular. Podem ser encontradas em plantas, bactérias, fungos e alguns insetos. Tem como função oxidar compostos aromáticos e não-aromáticos. E são comumente usada para remoção de lignina, branqueamento de corantes, processamento de papel, desintoxicação de resíduos, transformação de corantes têxteis, dentre outros (AKKAYA, PAZARLIOGLU, 2012).

Elas são frequentemente usadas em combinação com mediadores. O mediador contribui na penetração de fibras, visto que as lacases não conseguem penetrar profundamente nessas, e auxiliam também na oxidação de compostos com alto potencial redox.

Estudos relataram também que as lacases contribuem com o aumento da hidrofiliidade do poliéster, causando a oxidação da superfície do material. No entanto, há hipóteses de que o ganho na hidrofiliidade do poliéster é devido a combinação da lacase, com um mediador e um surfactante não iônico. Existem obstáculos na aplicação de lacases na modificação do poliéster, entretanto ela é capaz de modificar superfícies com grupos aromáticos (NIERSTRASZ; CAVACO-PAULO, 2010). Gianfreda, Xu e Bollag (1999) e Silva et al. (2007) também têm estudos com lacase, não tão aprofundados em pré tratamento para

poliéster, mas entendendo as propriedades da enzima e avaliando em quais aspectos podem contribuir na modificação desse substrato.

O pré tratamento enzimático com lacase ainda é pouco explorado para aplicação em poliéster, assim acredita-se que o presente trabalho venha a contribuir na geração de conhecimento nessa área.

2.3.2.3 Sustentabilidade

Os processos de preparação convencionais em substratos têxteis exigem altas concentrações de produtos químicos agressivos, grandes quantidades de água e possuem operações a altas temperaturas, levando a um alto consumo de energia. Espera-se que os processos têxteis feitos a partir de químicos, com o passar do tempo comecem a migrar para processos benignos baseados na biotecnologia, como o tratamento enzimático por exemplo, devido ao aumento das restrições governamentais e ambientais e também à diminuição da disponibilidade de água doce (NIERSTRASZ; CAVACO-PAULO, 2010).

Seu caráter ambiental é visto na própria enzima, por ser totalmente biodegradável. Devido à integração contínua da tecnologia enzimática em um número crescente de novos processos, a indústria de têxtil está mudando de uma indústria notoriamente poluidora para uma mais ambientalmente amigável (CAVACO-PAULO; GÜBITZ, 2003).

2.3.3 Beneficiamento Secundário - Tingimento

Desde os primórdios o ser humano tem interesse em colorir materiais, por meio da aplicação de corantes naturais, tanto na pele como em têxteis. Esses corantes iniciais eram principalmente de origem vegetal e animal. A evolução levou ao aprimoramento de processos de tingimento, bem como de corantes e auxiliares (CLARK, 2011).

O objetivo do tingimento é trazer uma coloração uniforme de uma cor pré-selecionada a um substrato. A cor deve ser homogênea, sem manchas ou alteração de tonalidade e existem muitos fatores que influenciam nestas características, como a textura do substrato, sua construção, pré tratamentos e pós-tratamentos. A aplicação da cor pode ser alcançada por vários métodos, onde os mais comuns são o tingimento por esgotamento e o processo de tingimento contínuo (CLARK, 2011).

No processo por esgotamento, o corante deve ser total ou parcialmente solúvel no banho de tingimento. Esse deve ser transportado para a superfície da fibra, onde o corante será adsorvido e se difundirá por todo o substrato (CLARK, 2011). Nesse processo, o contato do substrato com o corante deve ser frequente, de modo que um deles, ou ambos, estejam se movimentando. O corante é deslocado para dentro da fibra devido a substantividade entre fibra e corante (SALEM, 2010), e cada corante possui uma interação diferente com cada tipo de fibra, podendo ser essa interação química ou física.

O tingimento por esgotamento, para ser nivelado em todo o substrato a ser tingido, além de se ter controle de pH e do gradiente de temperatura, é de extrema importância que se tenha uma correta circulação dentro do equipamento, podendo ser realizado de modo que, haja a circulação uniforme da solução de banho, ficando o material estacionário, ou ao contrário, permanecendo o banho estacionário, e o substrato em circulação (BROADBENT, 2001).

Nas modernas máquinas de tingimento de tecido e malhas, seu revestimento é feito de aço inoxidável, aumentando a resistência ao desgaste e corrosão. Algumas das máquinas utilizadas em tingimento por esgotamento são, a barca, equipamento que não alcança elevadas temperaturas, podendo ser aberta ou fechada, e tingindo malhas e tecidos em corda. No jigger, o tecido de passa por um rolo onde entra em contato com o banho de tingimento na parte inferior da máquina e depois passa para um rolo de tração acionado do outro lado, esse pode ser aberto ou fechado. O jet, equipamento mais difundido industrialmente, possui os formatos redondo e longo, apropriado para tingir malhas e tecidos em corda, podendo operar com e sem pressão (BROADBENT, 2001).

As receitas de tingimento, as quais envolvem auxiliares juntamente com corantes, são calculadas levando em consideração a massa do substrato a ser tingido e a razão de banho, que é a relação entre a massa e a quantidade de solução a ser empregada no tingimento. A taxa de tingimento depende da concentração do corante, do banho de tingimento, da temperatura, do pH e da influência dos auxiliares presentes (CLARK, 2011).

2.3.4 Corantes

A classificação dos corantes é feita através de sua estrutura química, ou por sua aplicação. No caso de tingimentos têxteis é utilizada a classificação por aplicação, sendo subdividida através do grupo químico principal do corante (SALEM, 2010).

O Quadro 1 apresenta a relação entre os diferentes corantes e fibras, indicando a interação entre eles. No quadro, o sinal de positivo (+) indica que há uma boa interação do determinado corante com a respectiva fibra, o sinal de negativo (-) indica que essa interação é quase inexistente, e o sinal de mais / menos (+/-) indica que a interação existente é limitada.

Quadro 1 - Interação entre corantes e fibras.

CORANTES / FIBRAS	Fibras Celulósicas	Lã	Seda	Poliamida	Poliéster	Acrílico
Direto	+	+/-	+	+/-	-	-
Reativo	+	+/-	+	+/-	-	-
Sulfuroso	+	-	-	-	-	-
Azóico	+	-	-	-	-	-
A tina	+	-	-	-	-	-
Catiônico	-	-	-	-	-	+
Ácido	-	+	+	+	-	-
Complexo Metálico	-	+	+	+	-	-
Disperso	-	-	-	+/-	+	+/-

Fonte: Adaptado de Salem (2010).

2.3.4.1 Corante Disperso

Segundo Salem (2010), diferentemente de outras fibras, o poliéster não possui grupos polares, e por isso não pode ser tinto por mecanismos iônicos.

Os corantes dispersos são compostos orgânicos não iônicos, de peso molecular relativamente baixo. São aplicados ao têxtil em meio aquoso, onde formam partículas dispersas de escala micrométrica, e isso possibilita que a solução se estabilize com o uso de agentes dispersantes. Esses agentes protegem as partículas de corante, para que elas não se aglomerem e causem resultados ruins no tingimento (BROADBENT, 2001).

Tanto para se ter uma boa fixação, como para ter uma velocidade de tingimento maior, o aumento da temperatura é indispensável, entretanto se o corante apresentar moléculas grandes, apenas o aumento da temperatura não será suficiente. À temperaturas inferiores a 70°C, as cadeias poliméricas pouco se alteram, contudo, a medida em que a temperatura sobe, há um aumento da vibração e da mobilidade das cadeias poliméricas nas regiões amorfas,

abrindo espaço para que o corante possa se difundir para o interior da fibra. (SALEM, 2010; BROADBENT, 2001).

Assim, em tingimentos por esgotamento, em maquinários fechados, a temperatura de tingimento recomendada para o poliéster é de 128°C a 130°C (SALEM, 2010).

Além do uso do dispersante, outro auxiliar pode fazer parte do banho de tingimento de poliéster, o carrier. Esse é um composto orgânico, dissolvido ou emulsionado no banho de tingimento, que tem por função aumentar a taxa de tingimento em um tempo reduzido de processo. Os carriers mais comuns utilizados no tingimento de poliéster são, butilbenzoato, metilnaftaleno, diclorobenzeno, difenil e o-fenilfenol, sendo os dois últimos os mais populares. Estes todos são compostos aromáticos de baixa solubilidade em água, geralmente também contêm agentes emulsificantes aniônicos. Outra função do carrier é auxiliar o tingimento de poliéster com corantes dispersos mais complexos, isso é, de maior peso molecular, visto que sem a presença deste a efetividade do tingimento seria ruim (BROADBENT, 2001).

De modo geral, o tingimento de poliéster com corantes dispersos apresenta uma energia de ativação para a difusão bastante alta a elevada temperatura, aproximadamente de 130°C. Tratando de um tingimento a essa temperatura, sob pressão, e sem carrier, o aumento da taxa de tingimento é obtido com o uso do dispersante, oferecendo uma melhor cobertura aos fios ou filamentos devido à melhor interação do corante com o substrato (CLARK, 2011).

O banho de tingimento geralmente é ajustado em pH 4,5 a 5,5 usando ácido fórmico ou acético. O tempo de processo será definido para cada tingimento em particular, esse parâmetro varia por depender da máquina que está sendo utilizada e a formulação do corante.

O conjunto de condições de tingimento, desde que haja a exaustão do banho de tingimento, uniformidade da cor e reprodutibilidade da tonalidade, podem variar tanto em tempo, como em temperatura e auxiliares (BROADBENT, 2001).

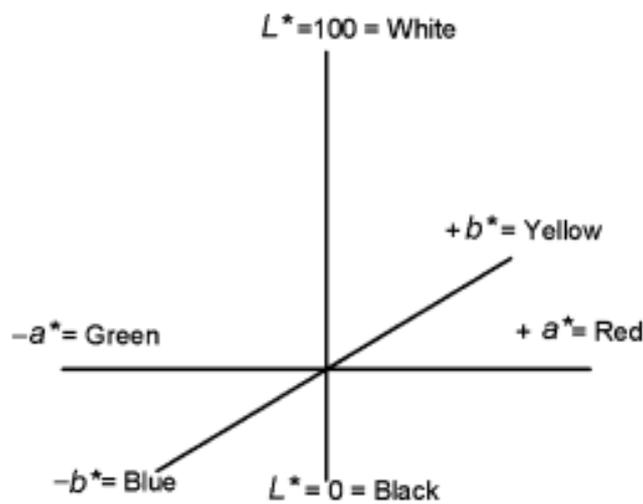
2.4 COLORIMETRIA

Para ser possível analisar as cores, são utilizados alguns sistemas, podendo ser o sistema Munsell, e o sistema CIELAB.

O sistema Munsell é baseado na cor aparente, compreendido de modo intuitivo, e de baixa precisão. Por isso, para fins quantitativos, e reprodutíveis industrialmente, o sistema

mais utilizado é o CIELAB. Esse sistema é baseado na mistura aditiva das cores, partindo das luzes monocromáticas de referência RGB (*Red, green e blue*). Sua leitura é feita através das coordenadas L^* , a^* e b^* , onde o L^* significa a luminosidade, o a^* indica do vermelho (coordenada positiva) ao verde (coordenada negativa) e o b^* do amarelo (coordenada positiva) ao azul (coordenada negativa) (OHTA; ROBERTSON, 2006), como mostra a Figura 4.

Figura 4 - Coordenadas do sistema CIELab.



Fonte: Schanda (2007).

A variável força colorística (K/S) também é um parâmetro muito utilizado quando se fala em propriedades colorimétricas de materiais têxteis. Essa variável diz sobre a intensidade da cor, e pode ser calculada pela Equação 1, de Kubelka-Munk.

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

Onde R é a fração decimal da reflectância de cor da amostra (JOTHI, 2008).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será apresentada a metodologia utilizada em cada uma das etapas do processo, desde a preparação das amostras, tingimento, e as análises realizadas, bem como os equipamentos e normas utilizadas.

A preparação, o tingimento e as análises de capilaridade, espectrofotometria de refletância, análise estatística, solidez da cor a fricção à úmido e solidez da cor à lavagem, foram realizados nos laboratórios do Departamento de Engenharia Têxtil da Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau, no Laboratório de Cuidados Têxteis (LABCT), Laboratório de Beneficiamento Têxtil (LABENE) e no Laboratório de Meio Ambiente (LABMAM).

As análises de ângulo de contato e resistência mecânica foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Campus Florianópolis. A análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Campus Florianópolis.

3.1 AMOSTRAS

Foi utilizada malha de estrutura interlock, com composição de 100% poliéster, doada pela empresa Color Química do Brasil.

A gramatura da malha, foi determinada a partir da média da massa de cinco amostras, e esse valor obtido foi dividido pela área de uma amostra, esse cálculo foi baseado na norma ABNT NBR 10591: 2008, sendo gramatura obtida de 55,9 g/m².

Já a densidade da malha foi expressa pelo número de colunas multiplicado ao número de carreiras, em uma área de 1 polegada quadrada, resultando em 1.502 laçadas/pol². A medida foi feita com auxílio de lupa conta-fios.

3.2 PREPARAÇÃO DA MALHA

As amostras foram lavadas com detergente líquido Ariel Concentrado Expert, em uma máquina de abertura frontal tipo lava e seca da marca Eletrolux, modelo LSI09 Motor Direct Drive Intuitive, seguindo o processo apresentado na Tabela 1. Para os ensaios as amostras foram cortadas nas dimensões de 12 cm x12 cm, adquirindo massa aproximada de 3,5 g,

Tabela 1 – Condições de processo de lavagem e secagem de malha de poliéster.

PROCESSO	CONDIÇÕES
Temperatura	40 °C
Enxágue	2 vezes
Centrífuga	Normal
Secagem	1 h
Tempo total do processo	2 h e 28 min

Fonte: Autora (2019).

3.3 TRATAMENTO ENZIMÁTICO

As enzimas utilizadas no tratamento das amostras foram:

3.3.1 Lipase

Foi utilizada a lipase de *Aspergillus oryzae*, disponível em estado líquido. Sua atividade enzimática é maior ou igual a 100000 unidades por grama (U/g), e apresenta elevada atividade em pH 7, segundo Santos (2014). A lipase foi gentilmente doada pela Novozyme Corporation.

3.3.2 Lacase

A lacase de *Aspergillus* sp., doada pela Novozyme Corporation, disponível em estado líquido de cor marrom, apresenta atividade enzimática de 1000 unidades por grama (U/g). Em pH 5 a enzima apresenta elevada atividade (RASERA, 2006).

3.3.3 Testes Preliminares do Tratamento Enzimático

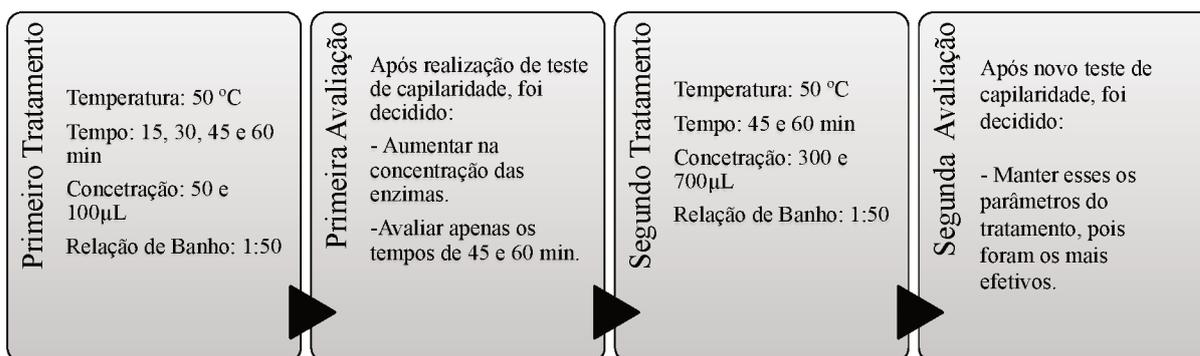
Inicialmente, foram realizados testes preliminares, a fim de selecionar enzimas e melhores condições de tratamento enzimático das amostras de poliéster, avaliando-se como parâmetro a hidrofilidade.

A escolha das enzimas em questão foi feita a partir de pesquisas bibliográfica em artigos com temas similares realizadas por Kim e Song (2006) e Wavhal e Balasubramanya (2011), onde realizaram análises de diferentes tipos de lipases para tratar amostras de poliéster. Já a lacase tem estudos realizados por Gianfreda, Xu e Bollag (1999) e Silva et al. (2007) entendendo suas propriedades e avaliando quais aspectos podem trazer melhorias a fibras manufaturadas.

As enzimas comerciais foram diluídas a 75 mL/L em solução tampão (0,2 M), formando a solução-mãe. Tanto na diluição como no tratamento foi utilizado a solução tampão de citrato ácido-cítrico, pH 5, para a lacase e solução tampão fosfato de sódio monobásico-fosfato de sódio bibásico, pH 7, para lipase.

Os ensaios preliminares de tratamentos enzimáticos foram conduzidos como mostra a Figura 5. Para cada tratamento realizado foi realizada a avaliação da hidrofilidade como parâmetro decisório para a continuidade dos ensaios.

Figura 5 - Fluxograma de tomada de decisão para o tratamento enzimático.



Fonte: Autora (2019).

O tratamento enzimático foi realizado em um agitador orbital de marca New Lab, modelo NL-343-01. Após o tratamento, as amostras foram colocadas para secar na estufa da marca Lucadema, modelo Luca 82/221, a 60°C.

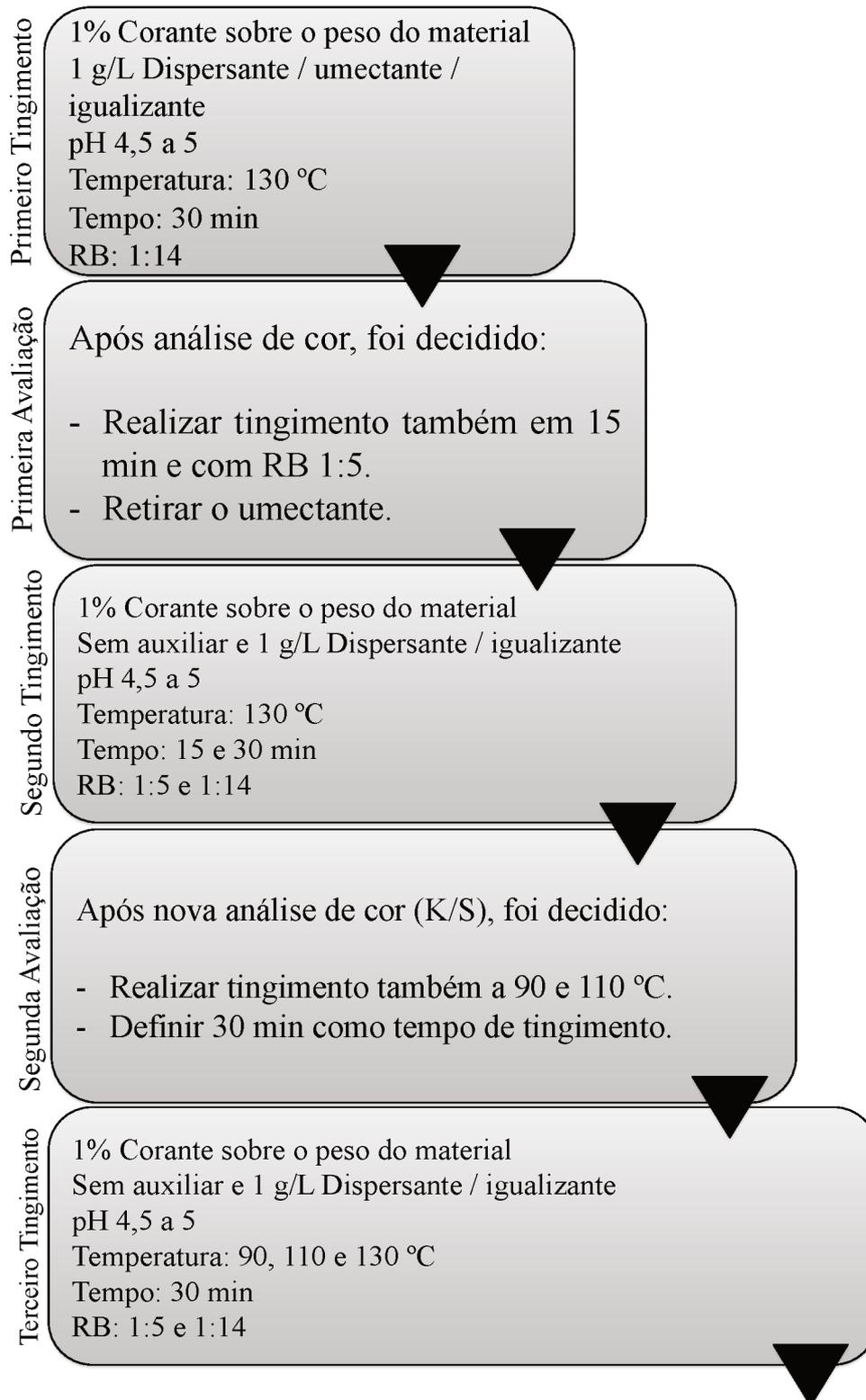
A partir da avaliação do teste de capilaridade do segundo tratamento enzimático realizado, foi possível definir as variáveis do processo para a continuidade dos ensaios de tingimento, tanto para lipase como para lacase. Assim foi definido que o tratamento seria realizado a 50°C, por 45 e 60 min, com volume da solução mãe de enzima de 300 e 700 µl, com o pH definido para cada enzima.

3.4 TINGIMENTO

Os tingimentos foram realizados de forma escalonada. Num primeiro momento foi realizado um tingimento de poliéster seguindo um padrão industrial, e depois foram alterados alguns parâmetros, de forma a avaliar possíveis variações com o tratamento enzimático. A relação de banho de 1:14 foi utilizada devido a um ensaio inicial realizado, e para que fosse possível realizar comparações futuras, foi adotada essa relação de banho durante todo o trabalho. Esse valor se aproxima das relações de banho utilizadas industrialmente, por isso não se viu prejuízo em manter essa relação de banho.

A Figura 6 descreve como foi o processo decisório para que se definisse como seria feito o tingimento das amostras.

Figura 6 - Fluxograma de tomada de decisão para o tingimento.



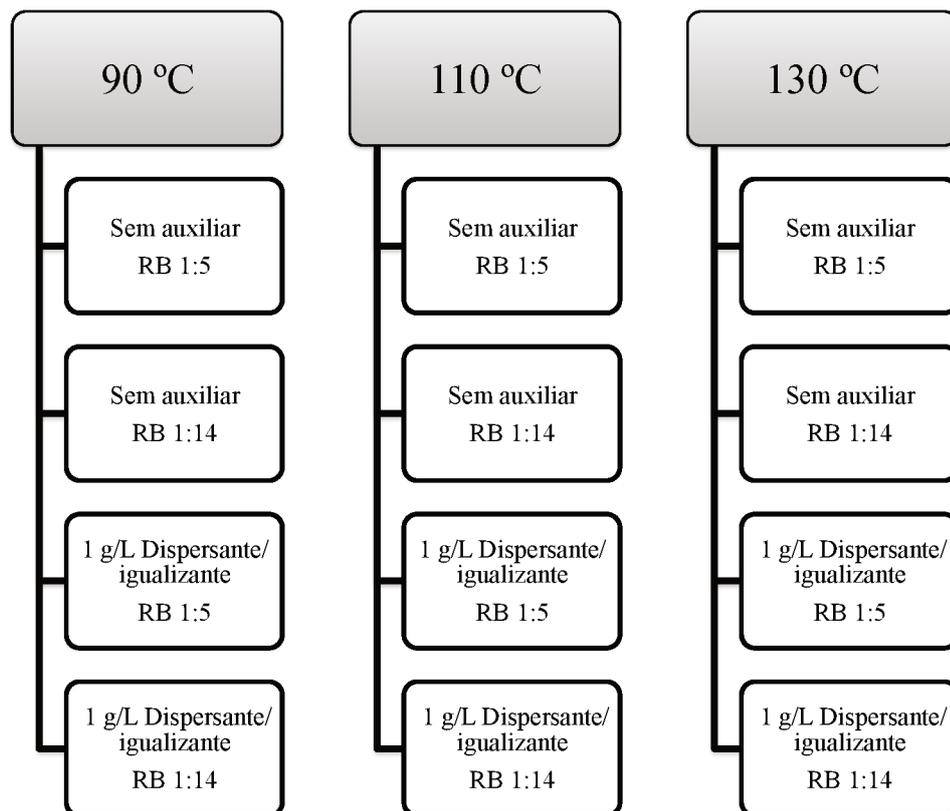
Fonte: Autora (2019).

O processo ocorreu em uma máquina de tingimento em canecos por infravermelho da marca Texcontrol, modelo HT – IR DYER TC 2200.

Foram definidos então quais parâmetros seriam variados no processo de tingimento, como mostra a Figura 7, permanecendo o pH de todos os tingimentos entre 4,5 a 5, com tempo em processo de 30 min, e concentração de 1% de corante disperso da marca TMX, cor Disperso Vermelho Trillon K-BS. O dispersante/igualizante utilizado foi o Colorsperse DI 650-1, da marca Color Química, assim como o dispersante/umectante/igualizante, Colorsperse IGEM 1401. Os parâmetros que variaram foram temperatura, presença ou não de auxiliar, relação de banho e existência ou não de tratamento enzimático (lacase).

Os ensaios seguiram um planejamento fatorial completo do tipo 2^3 , tendo como resposta a força colorística (K/S), separando-se na análise cada temperatura de tingimento.

Figura 7 – Parâmetros de tingimento de poliéster com e sem tratamento enzimático.



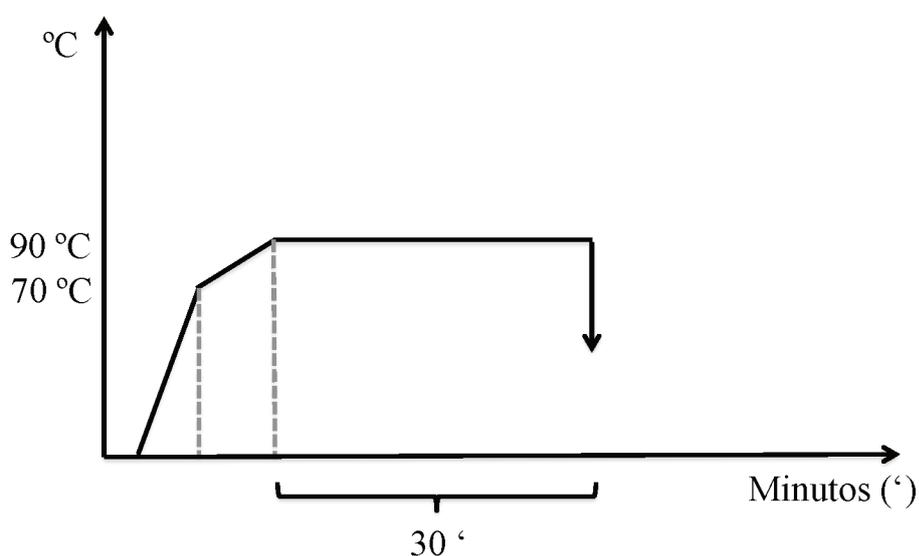
Fonte: Autora (2019).

O tingimento foi realizado de modo *all in*, em que todos os ingredientes são colocados juntos em cada um dos canecos. Para cada temperatura de tingimento, foi feita uma curva, a qual expressa as etapas do processo.

3.4.1 Tingimento a 90°C

O processo teve início em temperatura ambiente, onde cada amostra foi colocada em um caneco com os devidos reagentes, e iniciou-se o aquecimento a 5°C por minuto, até atingir 70°C. Em seguida esse passou a ser de 3°C por minuto até atingir a temperatura de 90°C, onde permaneceu por 30 min, até que o tingimento fosse finalizado, e o banho de tingimento descartado. Esse processo pode ser visualizado na Figura 8.

Figura 8 - Curva de tingimento a 90°C.

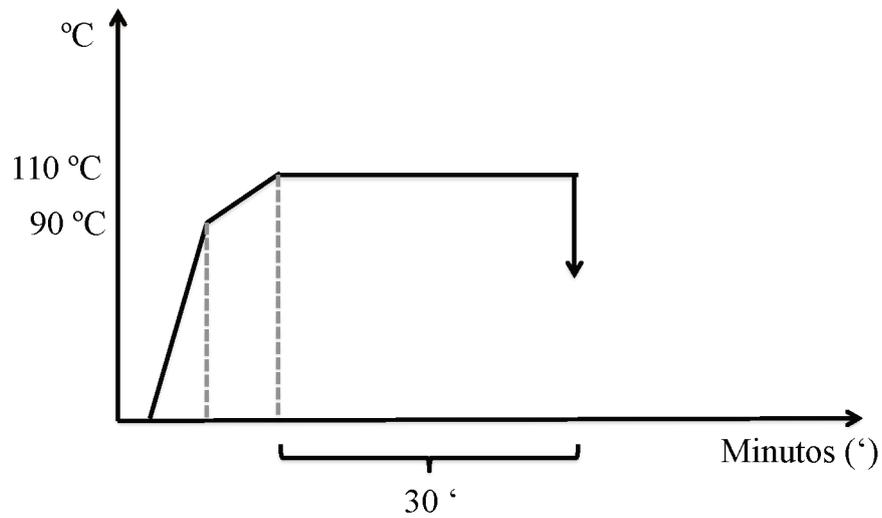


Fonte: Autora (2019).

3.4.2 Tingimento a 110°C

De mesmo modo, o tingimento a 110°C teve início em temperatura ambiente, seu aquecimento ocorreu a 3°C por minuto, até atingir a temperatura de 90°C, enfim o aquecimento passou a ser de 5°C por minuto até chegar a temperatura desejada de 110°C. Durante 30 min permaneceu a essa temperatura, até ser finalizado o processo de tingimento e o banho ser descarregado. A Figura 9 abaixo mostra esse processo.

Figura 9 - Curva de tingimento a 110°C.

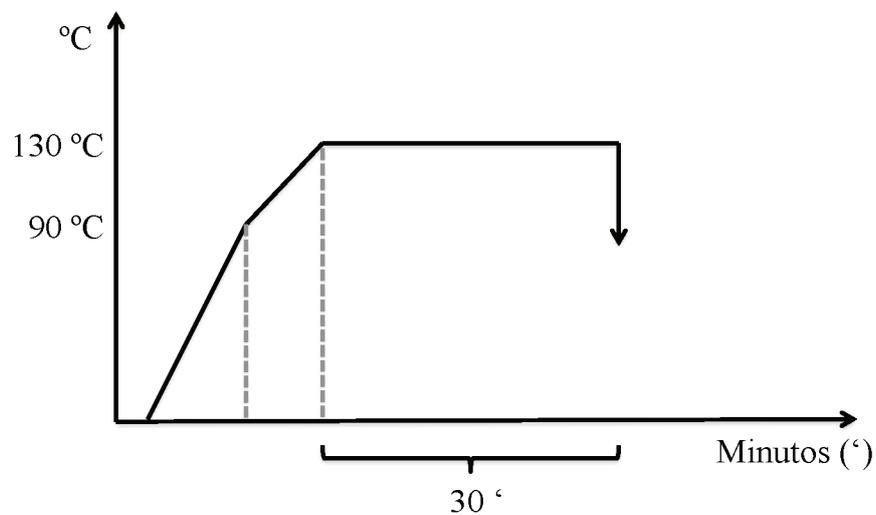


Fonte: Autora (2019).

3.4.3 Tingimento a 130°C

Assim como os outros processos, o tingimento a 130°C teve seu aquecimento iniciado de temperatura ambiente até 90°C em um aquecimento de 3°C por minuto, em seguida passou a aquecer a 5°C por minuto, atingindo 130°C. Permaneceu a essa temperatura por 30 min e foi então finalizado o tingimento. O processo descrito pode ser visto na Figura 10.

Figura 10 - Curva de tingimento a 130°C.



Fonte: Autora (2019).

3.5 LAVAGEM

Finalizados os processos de tingimento, as amostras foram lavadas na mesma máquina de canecos. Foi colocada uma amostra com tratamento enzimático, e uma amostra sem tratamento em cada caneco, sendo ambas tingidas no mesmo processo (curva de tingimento), e seguindo a mesma receita. Junto das amostras foi colocado 150 mL uma solução de 4g/L de água deionizada e detergente líquido Ariel Concentrado Expert, onde ficaram em agitação por 5 min a 60°C. Esse banho foi descartado e foi colocado 150 mL de água deionizada em cada caneco junto das amostras, e por mais 5 min as amostras ficaram em agitação à temperatura ambiente. Por fim esse banho também foi descartado e as amostras foram colocadas para secar em estufa a 60°C.

3.6 ANÁLISES

A fim de conseguir avaliar o efeito dos tratamentos enzimáticos sobre malha 100 % poliéster foram realizadas as análises de capilaridade, espectroscopia de refletância, análise estatística, solidez da cor a fricção à úmido, solidez da cor à lavagem, resistência mecânica, ângulo de contato, e microscopia eletrônica de varredura, cujas metodologia são apresentadas na sequência.

3.6.1 Capilaridade

O teste de capilaridade foi realizado para avaliar a hidrofiliidade. O método foi adaptado da norma JIS L 1907, onde 0,5 cm das amostras foram colocadas verticalmente em contato com uma solução de água deionizada, corante disperso e dispersante/umectante/igualizante, por 2 min. Após esse tempo de contato, a amostra foi retirada da solução e fotografada. Com uma régua foi medido quanto essa solução havia sido absorvida pela amostra.

A avaliação foi feita apenas uma vez, comparativamente, com as amostras com e sem tratamento enzimático, observando a distância que cada uma tinha percorrido.

3.6.2 Espectroscopia de Refletância

A espectroscopia de refletância avalia parâmetros de cor, medindo a transmitância e a refletância da superfície de uma amostra em função do comprimento de onda (RÉGULA, 2004).

A medição foi feita utilizando o espectrofotômetro modelo DATACOLOR 500, da marca DATACOLOR, com o iluminante D65, e para cada amostra foram feitas quatro medições em pontos diferentes, onde o resultado final foi uma média de todas medições. A avaliação é feita de modo comparativo, a partir do somatório dos valores de K/S a cada 10 nm, onde quanto maior esse valor, maior a força colorística, e mais intensa a cor.

3.6.3 Análise Estatística

As análises estatísticas foram feitas por ANOVA com 5% de significância utilizando o software Statistica. Inicialmente fez-se uma análise considerando somente o efeito da temperatura sobre os tingimentos de poliéster. E depois para cada temperatura de tingimento foi realizada uma análise multivariada com os parâmetros enzima, dispersante e relação de banho.

As demais análises foram realizadas segundo método One way, com 5% de significância.

3.6.4 Solidez da Cor a Fricção à Úmido

O ensaio de solidez da cor a fricção à úmido foi baseado na norma ABNT NBR ISO 105-X12:2019, onde as amostras eram colocadas em contato com a lixa do Crockmeter, modelo CA-11, marca Kimak e fixadas por uma placa metálica. Os tecidos testemunha de 100% algodão alvejado eram umedecidos até que obtivessem uma absorção de água de 95 a 100%. Esse então foram fixados sobre o peso, preso com a presilha, e então apoiado sobre a amostra. Após 10 ciclos de abrasão as amostras foram retiradas e colocadas para secar a temperatura ambiente. A avaliação foi feita utilizando a escala de cinza, onde o tecido testemunha utilizado no teste de solidez é colocado ao lado de um tecido de 100% algodão alvejado, e através da escala de cinza é possível avaliar o quanto migrou de cor ou não para o

tecido testemunha, e assim poder dizer o quão boa é a solidez da cor a fricção à úmido da amostra.

A escala de cinza utilizada, para avaliação de migração, é da marca James Heal, código 766-201, baseada na norma ISO 105-A03:1993. Sua graduação consiste em, nota 1 – ruim, nota 2 – regular, nota 3 – moderado, nota 4 – bom, nota 5- excelente. A nota 5 é dada quando não houve nenhuma migração de cor para o tecido e ele permaneceu da mesma maneira em que se iniciou o teste, a nota 1 já significa que a cor migrou intensamente (KHALIFA et al., 2012).

3.6.5 Solidez da Cor à Lavagem

A solidez da cor à lavagem foi adaptada da norma ABNT NBR ISO 105-C06:2010. Amostras de dimensão 6 x 12 cm foram costuradas a dois tecidos testemunha, um de 100% algodão alvejado, e outro de 100% poliéster, ficando a amostra avaliada entre os dois tecidos testemunha. Foi preparada uma solução de 4 g/L de detergente líquido Ariel Concentrado Expert, e para cada caneco foi colocado 150 mL de solução junto das amostras. Na máquina de canecos, durante 30 min a 40°C e com 10 esferas de aço inox, as amostras ficaram em agitação. Ao final do processo, as amostras foram retiradas dos canecos e colocadas em béqueres com 100 mL de água e ficaram em agitação por 1 minuto. O excesso de água foi removido e as amostras foram colocadas para secar em estufa a 50°C.

Quando secas, foram avaliadas utilizando a escala de cinza, tanto para migração, de mesmo modo que foi avaliada a solidez da cor a fricção à úmido, como para a alteração de cor, a qual também é da marca James Heal, código 766-200, baseada na norma ISO 105-A02:1993. Sua graduação é classificada como, nota 1 – ruim, nota 2 – regular, nota 3 – moderado, nota 4 – bom, nota 5- excelente. Quando a amostra não apresenta desbotamento, a nota atribuída é 5, já quando a amostra teve forte desbotamento a nota 1 é atribuída (KHALIFA et al., 2012).

3.6.6 Ângulo de Contato

A análise do ângulo de contato foi realizada em Goniômetro da marca Ramé-Hart, modelo 250, onde as amostras foram fixadas em lâmina de vidro com fita dupla face. Foram

realizadas dez medições seguidas da gota durante alguns segundos. O método utilizado foi o da gota sésil, onde uma gota de líquido é depositada sobre amostra (sólida) e então é medido o ângulo de contato. Esse pode variar de 0° a 180°. Quanto mais perto do ângulo 0°, mais hidrofílica a amostra, já quanto mais próximo de 180°, mais hidrofóbica (BERGAMASCO, 2019).

A avaliação também foi feita de modo comparativo, e como o objetivo é que o tecido tratado com enzima tenha ganho na hidrofiliidade, quanto menor o ângulo, melhor o resultado obtido.

3.6.7 Resistência Mecânica

Realizada no Texturômetro TA.HD.Plus, da marca Stable Micro Sysems, com célula de carga de 50 kg. As amostras de dimensão 2,5 x 10 cm foram fixadas em garras e tracionadas ao máximo limite onde a amostra suporta, até sofrer a ruptura.

A avaliação foi feita a partir das variáveis força (N) e alongamento (mm), compiladas em um gráfico. De modo comparativo foram observados os pontos de máximo de cada uma das curvas, a fim de saber dizer qual das amostras apresentou melhor resultado, se as amostras tratadas com enzimas ou as não tratadas (BERGAMASCO, 2019).

3.6.8 Microscopia Eletrônica de Varredura

O microscópio eletrônico de varredura é utilizado como ferramenta importante para análises detalhadas de superfícies, pois apresenta ampliação de até 300 000. Através dos elétrons que se dispersam para frente e para trás da amostra é feito o rastreamento completo da superfície. Por isso é um excelente instrumento para se estudar a topografia de diversas estruturas (CASTRO, 2002).

O equipamento utilizado foi o microscópio da marca JEOL, modelo JSM-6390LV. As amostras foram recobertas com ouro pela técnica de “sputtering” em uma recobridora modelo EM SCD 500, da marca LEICA.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados preliminares de tratamento e tingimento das amostras, assim como serão analisados os resultados e discutidas as análises realizadas quanto a força colorística e a análise estatística dos parâmetros de tingimento avaliados, a solidez da cor a fricção à úmido e à lavagem, ângulo de contato, resistência a tração e microscopia eletrônica de varredura.

4.1 AVALIAÇÃO DOS TESTES PRELIMINARES DE TRATAMENTO ENZIMÁTICO - CAPILARIDADE

As avaliações realizadas na fase preliminar dos tratamentos enzimáticos partiram dos testes de capilaridade realizados como forma de avaliar a hidrofiliidade resultante. Essa avaliação se deu como forma de seleção das melhores condições de tratamento enzimático, considerando a quantidade de enzima e o tempo de processo.

Primeiramente foram realizados ensaios com a enzima lipase. Os resultados obtidos no primeiro teste estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados de capilaridade do primeiro teste de tratamento com lipase.

Amostra	Altura atingida pela solução em 2 minutos de contato
Sem tratamento	2,5 cm
50 µL – 15 min	2,5 cm
50 µL – 30 min	2,3 cm
50 µL – 45 min	2,8 cm
50 µL – 60 min	2,6 cm
100 µL - 15 min	2,5 cm
100 µL - 30 min	2,3 cm
100 µL - 45 min	2,6 cm
100 µL - 60 min	2,7 cm

Fonte: Autora (2019).

Com tais resultados, foi possível notar que não houveram respostas lineares nos testes, os valores foram aleatórios, e não seguiram um aumento gradual na variação da concentração ou do tempo de tratamento. Essa irregularidade pode ser devido ao caráter altamente hidrofóbico do poliéster e a atuação da enzima não se apresentar homogênea. Apesar desse comportamento há uma tendência de quantidades de enzima maiores e tempos maiores terem um ganho de hidrofiliidade, comparativamente à malha não tratada. A partir dos resultados em que tempos superiores a 30 min mostraram uma variação relevante, foi definido que no segundo momento os testes seriam realizados nos tempos de 45 e 60 min, e devido ao pouco ganho em hidrofiliidade das amostras testadas, foi definido que os tratamentos seriam feitos com quantidades maiores de enzima, sendo essas de 300 e 700 μL (da solução mãe de enzima).

Um novo tratamento com a lipase foi realizado, e então repetido o teste de capilaridade das amostras. Os resultados podem ser observados na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultados de capilaridade do segundo teste de tratamento com lipase.

Amostra	Altura atingida pela solução em 2 minutos de contato
Sem tratamento	2,5 cm
300 μL - 45 min	2,5 cm
300 μL - 60 min	2,5 cm
700 μL - 45 min	2,8 cm
700 μL - 60 min	3,0 cm

Fonte: Autora (2019).

A partir dos resultados obtidos com o segundo tratamento, foi possível avaliar que as amostras tiveram um ganho considerável na hidrofiliidade nos dois tempos de tratamento, mas de forma mais pronunciada quando o tempo foi de 60 min. Quanto às concentrações da lipase, ambas apresentaram resultados expressivos, entretanto a concentração de 700 μL apresentou um melhor resultado na capilaridade.

Baseado nos resultados da lipase, o tratamento da lacase se iniciou testando todos os tempos de tratamento, de 15, 30, 45 e 60 min, entretanto, as concentrações testadas foram as de maior valor, 300 e 700 μl , por apresentarem os resultados de maior capilaridade das amostras. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultados de capilaridade do teste de tratamento com lacase.

Amostra	Altura atingida pela solução em 2 minutos de contato
Sem tratamento	2,5 cm
300 µL – 15 min	2,6 cm
300 µL – 30 min	2,8 cm
300 µL – 45 min	3,0 cm
300 µL – 60 min	3,5 cm
700 µL - 15 min	2,8 cm
700 µL - 30 min	2,8 cm
700 µL - 45 min	3,0 cm
700 µL - 60 min	3,8 cm

Fonte: Autora (2019).

Os resultados apresentados com a lacase seguiram o mesmo comportamento do resultado da lipase, mostrando que as amostras tratadas a 45 e 60 min, com concentrações de 300 e 700 µL apresentaram uma melhor capilaridade. Sendo assim definido que essas amostras seriam tingidas, a fim de se ter uma corroboração nos resultados, partindo do pressuposto que se as amostras tiveram uma capilaridade melhor, isso pode estar relacionado ao aumento da hidrofiliabilidade, e que quando tingidas, podem aumentar a interação com o corante, trazendo assim um aumento na intensidade da cor.

4.2 AVALIAÇÃO DE TINGIBILIDADE - ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA

Após definido o tratamento enzimático, foram feitos tingimentos, sendo os resultados avaliados pela variável força colorística (K/S), medida pela espectroscopia de refletância. Seguindo a primeira receita, onde o tingimento foi realizado com corante, dispersante, umectante e igualizante, a 130°C, durante 30 min com relação de banho 1:14. Após esse processo as amostras foram lavadas e secas e, posteriormente, tiveram a cor avaliada, como mostra a Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados de força colorística do primeiro teste de tingimento realizado com malha 100 % poliéster tratada com enzima lipase e lacase.

Amostra	Força Colorística (K/S)	Percentual de ganho/perda comparado ao padrão
Sem tratamento	219,90	-
Lipase - 300 µL - 45 min	226,16	+ 2,83%
Lipase - 300 µL - 60 min	219,93	+ 0,01%
Lipase - 700 µL - 45 min	221,56	+ 0,75%
Lipase - 700 µL - 60 min	220,86	+ 0,44%
Lacase - 300 µL - 45 min	216,40	- 1,59%
Lacase - 300 µL - 60 min	221,14	+ 0,56%
Lacase - 700 µL - 45 min	217,94	- 0,89%
Lacase - 700 µL - 60 min	217,75	- 0,98%

Fonte: Autora (2019).

A partir dos resultados obtidos com a lipase, foi possível observar um ganho em força colorística, entretanto pouco expressivo. Já o resultado da lacase apresentou perda na intensidade da cor. Para ter uma maior confirmação desses resultados e possível incremento nesses valores de força colorística, foi decidido repetir o tingimento, entretanto alterando parâmetros que podem ter contribuído para impedir a visualização de possíveis ganhos com os tratamentos enzimáticos. Segundo Menezes (2005), o umectante tem por função abrir as estruturas dos substratos têxteis para permitir a penetração dos corantes e agentes de acabamento, ou auxiliar na remoção de contaminantes, por isso entendeu-se que o umectante pode estar competindo diretamente com os efeitos da enzima, e até sobrepondo seus resultados, por isso foi definido excluir o umectante da receita. Outros parâmetros que definiu-se alterar foi relação de banho e tempo de processo de tingimento, como apresentado na Tabela 6, acreditando que a variação desses parâmetros poderia trazer resultados interessantes para uma melhor análise.

Assim, repensada novas condições de processo, o tingimento foi novamente realizado, entretanto apenas com as amostras tratadas com as quantidades de enzimas e tempo de tratamento que obtiveram os melhores resultados, sendo esses de 700 µL e 60 minutos, respectivamente. Após o tingimento as amostras foram lavadas e secas, e então avaliou-se a

cor desse novo teste, como pode ser visto na Tabela 6 o resultados da lipase, e Tabela 7 lacase.

Tabela 6 - Resultados de força colorística do segundo teste de tingimento para amostras pré-tratadas com lipase.

Amostras	Auxiliar	RB	Tempo de Tingimento	Força Colorística	Percentual de ganho/perda
Sem tratamento	Sem Auxiliar	1:14	30 min	234,79	-
Lipase - 700 µL 60 min	Sem Auxiliar	1:14	30 min	234,68	- 0,05%
Sem tratamento	Com Auxiliar	1:14	30 min	223,83	-
Lipase - 700 µL 60 min	Com Auxiliar	1:14	30 min	230,54	+ 3,00%
Sem tratamento	Sem Auxiliar	1:14	15 min	226,77	-
Lipase - 700 µL 60 min	Sem Auxiliar	1:14	15 min	218,25	- 3,76%
Sem tratamento	Com Auxiliar	1:14	15 min	215,83	-
Lipase - 700 µL 60 min	Com Auxiliar	1:14	15 min	213,94	- 0,88%
Sem tratamento	Sem Auxiliar	1:5	30 min	223,18	-
Lipase - 700 µL 60 min	Sem Auxiliar	1:5	30 min	224,26	+ 0,48%
Sem tratamento	Com Auxiliar	1:5	30 min	233,88	-
Lipase - 700 µL 60 min	Com Auxiliar	1:5	30 min	227,51	- 2,72%
Sem tratamento	Sem Auxiliar	1:5	15 min	219,27	-
Lipase - 700 µL 60 min	Sem Auxiliar	1:5	15 min	224,91	+ 2,57%
Sem tratamento	Com Auxiliar	1:5	15 min	223,96	-
Lipase - 700 µL 60 min	Com Auxiliar	1:5	15 min	228,71	+ 2,12%

Fonte: Autora (2019).

Tabela 7 - Resultados de força colorística do segundo teste de tingimento para amostras pré-tratadas com lacase.

Amostras	Auxiliar	RB	Tempo de Tingimento	Força Colorística	Percentual de ganho/perda
Sem tratamento	Sem Auxiliar	1:14	30 min	272,21	-
Lacase - 700 µL 60 min	Sem Auxiliar	1:14	30 min	216,16	- 20,59%
Sem tratamento	Com Auxiliar	1:14	30 min	228,30	-
Lacase - 700 µL 60 min	Com Auxiliar	1:14	30 min	253,93	+ 11,23%
Sem tratamento	Sem Auxiliar	1:14	15 min	229,15	-
Lacase - 700 µL 60 min	Sem Auxiliar	1:14	15 min	223,61	- 2,42%
Sem tratamento	Com Auxiliar	1:14	15 min	255,27	-
Lacase - 700 µL 60 min	Com Auxiliar	1:14	15 min	257,59	+ 0,91%
Sem tratamento	Sem Auxiliar	1:5	30 min	200,14	-
Lacase - 700 µL 60 min	Sem Auxiliar	1:5	30 min	213,76	+ 6,81%
Sem tratamento	Com Auxiliar	1:5	30 min	199,92	-
Lacase - 700 µL 60 min	Com Auxiliar	1:5	30 min	209,08	+ 4,58%
Sem tratamento	Sem Auxiliar	1:5	15 min	215,16	-
Lacase - 700 µL 60 min	Sem Auxiliar	1:5	15 min	229,16	+ 6,51%
Sem tratamento	Com Auxiliar	1:5	15 min	215,30	-
Lacase - 700 µL 60 min	Com Auxiliar	1:5	15 min	222,84	+ 3,50%

Fonte: Autora (2019).

Os resultados obtidos com essa nova análise trouxeram informações importantes como a queda na força colorística para as amostras que foram tingidas em 15 minutos pré tratadas com lacase, evidenciando que o tempo não foi suficiente para que o tingimento se consolidasse independentemente da existência de tratamento enzimático ou não das amostras. Provavelmente no processo de 15 minutos não houve tempo suficiente para que as cadeias do poliésteres estivessem mais disponíveis para a entrada do corante na fibra, e/ou evolução da

difusividade deste corante. Para fins de comparação foi definida a realização do tingimento com o tempo de 30 minutos para ambas enzimas. Como se tratava de uma avaliação preliminar, os ensaios não tiveram repetições, o que não permitiu uma análise de variância. Aqui está sendo considerada somente a proximidade dos valores obtidos.

A comparação entre as enzimas também foi feita, e foi possível perceber que os resultados da lacase apresentaram ganhos superiores de força colorística em relação aos obtidos com a lipase. É possível, mesmo com a alteração de alguns parâmetros, observar que não houve um ganho considerável de força colorística nas amostras tratadas. Essa constatação fez suscitar um novo questionamento sobre a temperatura. O processo ocorre a 130 °C e a essa temperatura as cadeias poliméricas, nas regiões amorfas, encontram-se com as cavidades extremamente abertas, e muitos suscetíveis a entrada do corante (SALEM, 2010), sendo assim a essa alta temperatura, a tingibilidade do poliéster é muito maior, e dessa forma, o tratamento enzimático poderia estar sendo ocultado por essa temperatura. Motivado por esse argumento, foi definido que novas amostras seriam tingidas, entretanto variando a temperatura de tingimento além das outras variáveis, relação de banho, e a presença ou não de auxiliar (dispersante e igualizante).

Deste modo, foi realizado um terceiro tingimento, seguindo novos parâmetros de processo, entretanto foi novamente selecionado o melhor resultado do tratamento enzimático, que foi o da lacase tratada com 700 µL a 60 minutos, e os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 8.

Analisando os resultados, principalmente do percentual de ganhos e perdas, que as amostras com os tingimentos de temperaturas inferiores, 90°C e 110°C, apresentaram aumentos expressivos na intensidade da cor. Apenas quando avaliado as amostras tingidas a 130°C é possível ver que não há uma regularidade na força colorística. Há perdas e ganhos em percentual, em diferentes magnitudes, o que justifica a diferença do processo de tingimento a essa temperatura.

Tabela 8 - Resultados de força colorística do tingimento de amostras tratadas com lacase (700 μ L e 60 min), variando-se temperatura de tingimento, relação de banho e presença ou não de auxiliar.

Temperatura	Amostra	Auxiliar	RB	Força Colorística	Percentual de ganho/perda
90°C	Sem Tratamento	Sem Auxiliar	1:14	11,96	-
	Lacase - 700 μ L - 60 min	Sem Auxiliar	1:14	13,57	+ 13,46%
	Sem Tratamento	Com Auxiliar	1:14	10,70	-
	Lacase - 700 μ L - 60 min	Com Auxiliar	1:14	13,14	+ 22,80%
	Sem Tratamento	Sem Auxiliar	1:5	17,25	-
	Lacase - 700 μ L - 60 min	Sem Auxiliar	1:5	21,44	+ 24,29%
	Sem Tratamento	Com Auxiliar	1:5	12,84	-
	Lacase - 700 μ L - 60 min	Com Auxiliar	1:5	17,01	+ 32,47%
110°C	Sem Tratamento	Sem Auxiliar	1:14	42,93	-
	Lacase - 700 μ L - 60 min	Sem Auxiliar	1:14	46,77	+ 8,94%
	Sem Tratamento	Com Auxiliar	1:14	60,09	-
	Lacase - 700 μ L - 60 min	Com Auxiliar	1:14	68,83	+ 14,54%
	Sem Tratamento	Sem Auxiliar	1:5	60,07	-
	Lacase - 700 μ L - 60 min	Sem Auxiliar	1:5	71,12	+ 18,40%
	Sem Tratamento	Com Auxiliar	1:5	41,05	-
	Lacase - 700 μ L - 60 min	Com Auxiliar	1:5	44,13	+ 7,50%
130°C	Sem Tratamento	Sem Auxiliar	1:14	273,08	-
	Lacase - 700 μ L - 60 min	Sem Auxiliar	1:14	218,34	- 20,05%
	Sem Tratamento	Com Auxiliar	1:14	237,39	-
	Lacase - 700 μ L - 60 min	Com Auxiliar	1:14	255,64	+ 7,69%
	Sem Tratamento	Sem Auxiliar	1:5	232,80	-
	Lacase - 700 μ L - 60 min	Sem Auxiliar	1:5	224,13	- 3,72%
	Sem Tratamento	Com Auxiliar	1:5	261,26	-
	Lacase - 700 μ L - 60 min	Com Auxiliar	1:5	258,46	- 1,15%

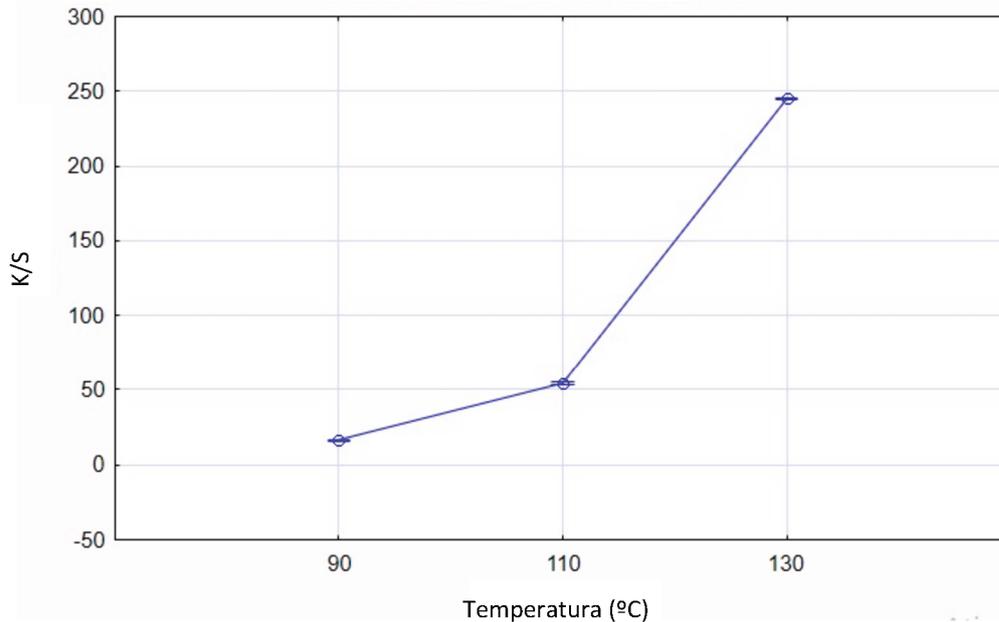
Fonte: Autora (2019).

Esses resultados mostraram que principalmente nas temperaturas de 90°C e 110°C o desempenho da enzima foi elevado comparado ao tingimento a 130°C, mostrando que a força colorística das amostras tratadas com lacase foi superior as amostras sem tratamento. A relação do aumento da força colorística com uma maior hidrofiliidade se dá pelo aumento da área de interação entre o corante e a fibra, tornando essas duas variáveis diretamente proporcionais. O ganho de hidrofiliidade foi também obtido por Nierstrasz e Cavaco-Paulo (2010), onde relataram esses aumentos em amostras de PET tratadas com lacase, e afirmam que o ganho da hidrofiliidade se deu a partir da oxidação da superfície do material.

Foi realizada a análise estatística considerando os parâmetros temperatura, dispersante, tratamento enzimático e relação de banho no tingimento, e tendo como resposta a força colorística das amostras tingidas. O tratamento de dados inicialmente foi realizado com todos esse parâmetros, entretanto a análise de variância demonstrou que a ordem de grandeza do efeito da temperatura, por ser muito superior aos demais, impediu que os outros parâmetros representassem alguma importância no tratamento. Deste modo foi feita a análise estatística multivariada isolando somente o efeito da temperatura sobre o tingimento do poliéster e, nesse caso considerando os pontos médios dos demais fatores, verifica-se na Figura 11, a importância do fator temperatura para o tingimento de poliéster, cujo aumento provoca grande ganho na força colorística das amostras.

Essa inclinação abrupta da força colorística a partir da temperatura de 110°C é justificada pela melhor condição de tingimento da fibra de poliéster, a 130°C a fibra apresenta propriedades que favorecem o acesso do corante à fibra, pelo aumento da vibração e consequente aumento da mobilidade de segmentos poliméricos nas regiões amorfas, aumentando a solubilidade do corante no banho e colaborando com a difusividade (SALEM, 2010).

Figura 11 - K/S x Temperatura de tingimento das amostras tratadas com lacase avaliadas com a variação de relação de banho, com e sem tratamento enzimático e presença ou ausência de auxiliar.



Fonte: Autora (2019).

Por esse motivo, ao compilar os dados de todos os parâmetros citados, foi possível avaliar que a temperatura é a variável que possui um efeito com ordem de grandeza que impede a avaliação dos demais fatores estudados. Como forma de melhor avaliar as demais variáveis, a análise de variância foi realizada para cada uma das temperaturas individualmente. A ANOVA realizada para as amostras tingidas a 90°C pode ser observada na Tabela 9.

Os resultados de força colorística para o tingimento realizado a 130°C não foram positivos como foi visto nos tingimentos a menores temperaturas, muito provavelmente por um ponto já antes levantado, de que a 130°C as estruturas amorfas do polímero se encontram muito abertas, facilitando a entrada da molécula do corante. Essa maior facilidade de interação do corante com o polímero pode acabar por mascarar o resultado do tratamento enzimático, o que mostra que esse passa a não ser efetivo a temperatura de 130°C.

Tabela 9 - Efeitos dos parâmetros estudados e resultado da análise de variância (ANOVA 5 % de significância) para o tingimento a 90°C.

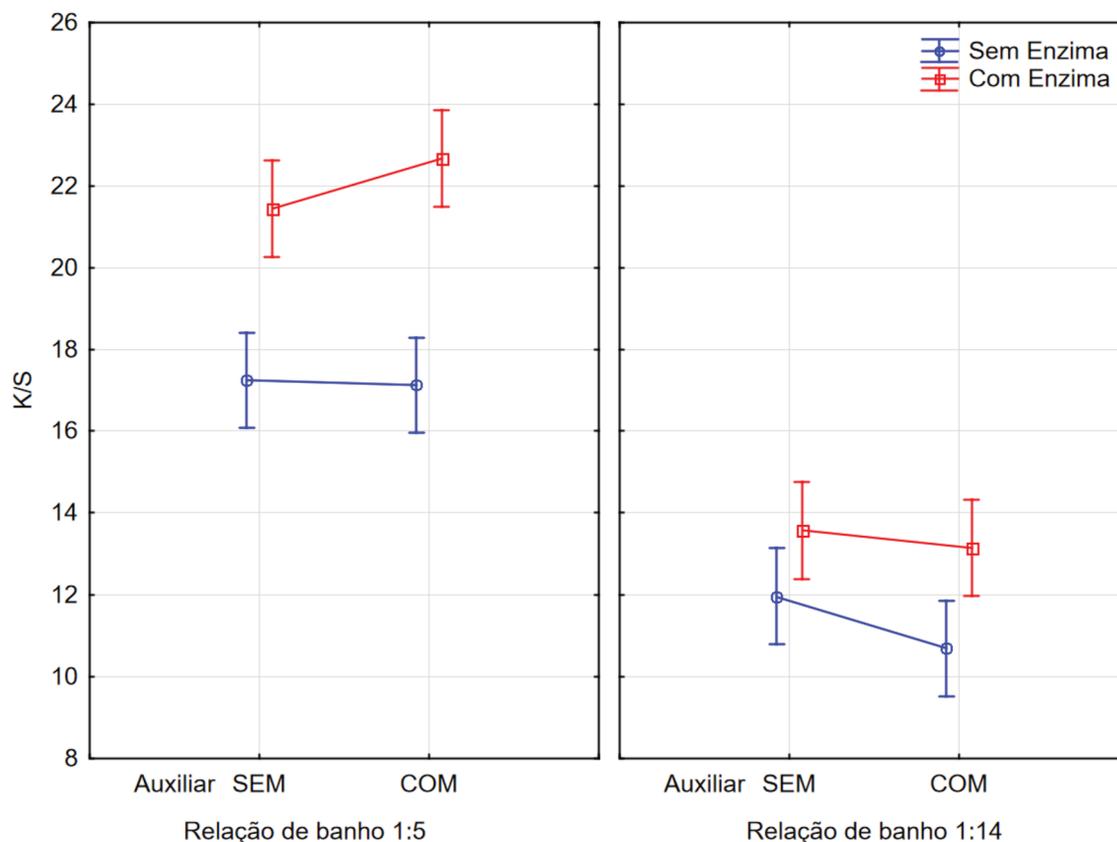
Fator	Efeito	P Value
Enzima	3,4505	0,0000
Dispersante	- 0,1475	0,7107
Relação de Banho	- 7,2802	0,0000
Enzima e Dispersante	0,5490	0,7192
Enzima e Relação de Banho	- 1,4248	0,0022
Dispersante e Relação de Banho	- 0,6997	0,0923

Fonte: Autora (2019).

A significância das variáveis é verificada (Tabela 9) sobre o *p value*, que em comparação ao nível de significância considerado de 5%, os fatores que se apresentam menores que 0,05 são significativos para as condições estudadas, e os valores que apresentam significância estão em negrito. Por meio da análise de variância nas condições de tingimento a 90°C é possível dizer que as variáveis que influenciam nos resultados da força colorista das amostras são o tratamento enzimático, a relação de banho do tingimento, e a interação delas. A Figura 12 exibe um compilado da ação de todas as variáveis no tingimento a 90°C.

A partir dos dados apresentados é possível constatar que as enzimas apresentam um resultado positivo sobre a força colorística, ou seja o tratamento com lacase apresentou um ganho em intensidade de cor. Quanto à relação de banho, no tingimento realizado em relação de 1:5, a concentração de corante é superior no banho por estar menos diluído, assim, o esgotamento do corante é mais efetivo. O sinal do efeito da variável relação de banho é negativo, indicando que ao aumentar a relação de 1:5 para 1:14 há um decréscimo na resposta. Mesmo que a o dispersante que tenha por função estabilizar a suspensão do corante facilitando o contato entre o corante e a fibra (GUARATINI; ZANONI, 1999). Para 90 °C, esse auxiliar não se mostrou significativo para a força colorística, Na Figura 12, pode-se comprovar a não significância devido a baixa inclinação das retas entre para os tingimentos com e sem dispersante.

Figura 12 - Gráfico de K/S em relação aos parâmetros avaliados no tingimento de 90°C.



Fonte: Autora (2019).

A análise estatística realizada com a temperatura de 110°C pode ser observada na Tabela 10.

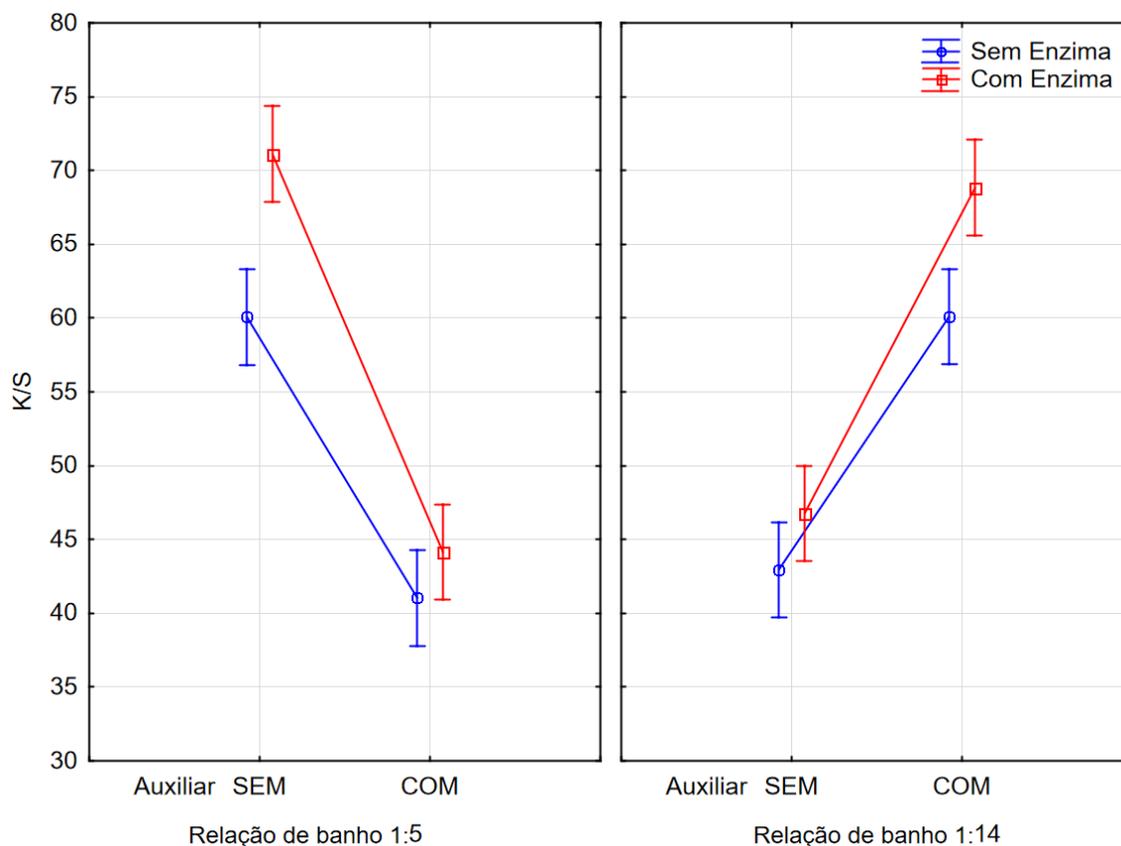
Tabela 10 - Efeitos dos parâmetros estudados e resultado da análise de variância (ANOVA 5 % de significância) para o tingimento a 110°C.

Fator	Efeito	P Value
Enzima	6,3387	0,0000
Dispersante	- 3,3969	0,0000
Relação de Banho	1,0710	0,1609
Enzima e Dispersante	- 0,4269	0,5635
Enzima e Relação de Banho	0,4626	2,0012
Dispersante e Relação de Banho	20,8023	0,0000

Fonte: Autora (2019).

Para o tingimento a 110°C os parâmetros que apresentaram significância foram a enzima, o dispersante e a interação dispersante e relação de banho do tingimento. A Figura 13 mostra como ficou o resultado de cada um dos parâmetros frente a força colorística.

Figura 13 - Gráfico de K/S em relação aos parâmetros avaliados no tingimento de 110°C.



Fonte: Autora (2019).

Assim como com o tingimento a 90°C, nas análises dos parâmetros de tingimento a 110°C as enzimas apresentaram resultados favoráveis quanto ao ganho em força colorística, tendo um efeito de 6,3 (positivo), superior ao valor, também significativo, do dispersante, que foi de 3,4 (negativo). O efeito de interação dispersante e relação de banho, na condição de avaliação, verificou-se que, da mesma forma como ocorreu no tratamento a 90 °C, na condição de 1:5, dado menor volume de banho, o corante está mais concentrado facilitando a interação com a fibra, enquanto que 1:14 a força colorística foi menor. Isso pode ter ocorrido devido ao corante estar mais diluído, e ter tido pouco esgotamento. Nesse caso a presença do dispersante foi importante para melhorar a afinidade do corante com a fibra, estando as

moléculas de corante mais espalhadas, e conseqüentemente encontrando maior dificuldade para consolidar o tingimento.

Independente da relação de banho foi possível observar que houve um aumento na intensidade de cor das amostras tratadas com lacase.

Por fim, os parâmetros avaliados no tingimento das amostras a 130°C estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Efeitos dos parâmetros estudados e resultado da análise de variância (ANOVA 5 % de significância) para o tingimento a 130°C.

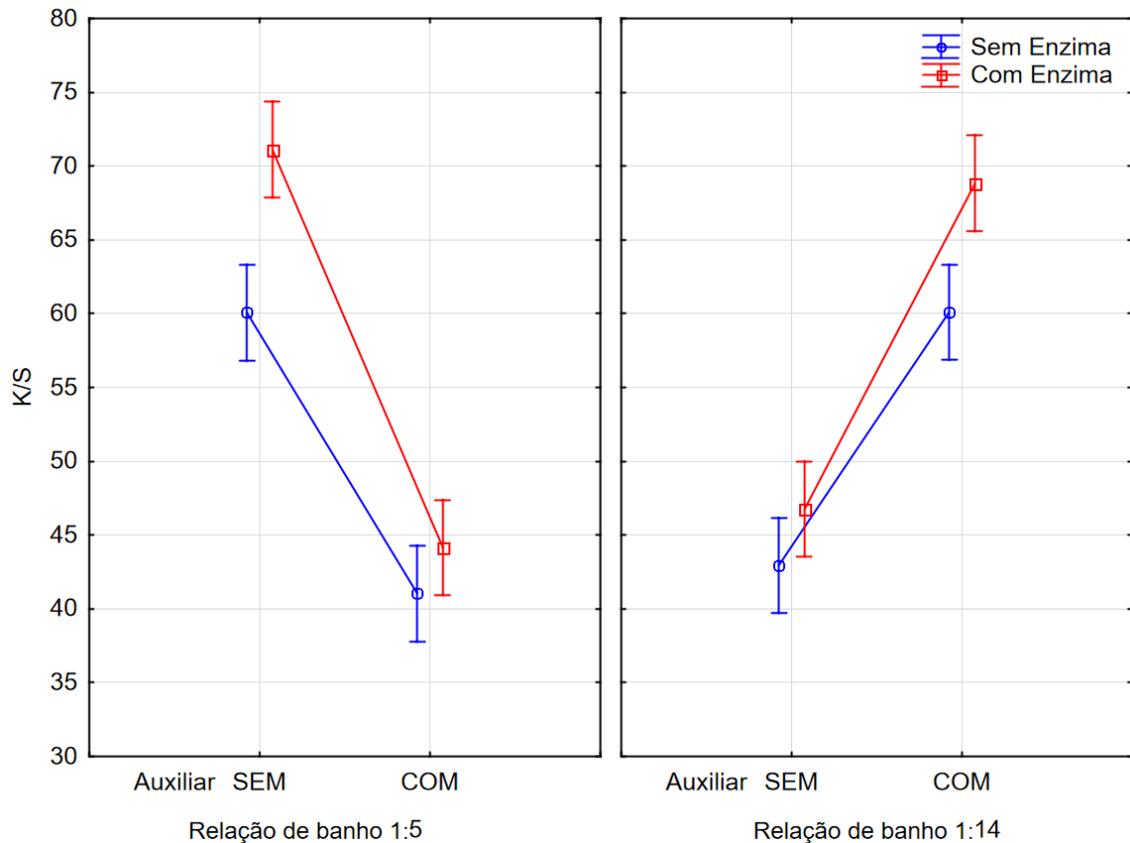
Fator	Efeito	P Value
Enzima	- 11,3551	0,0000
Dispersante	16,7375	0,0000
Relação de Banho	0,0121	0,9882
Enzima e Dispersante	20,3500	0,0000
Enzima e Relação de Banho	- 8,1953	0,0000
Dispersante e Relação de Banho	-17,2337	0,0000

Fonte: Autora (2019).

O tingimento realizado a 130°C, como já antes colocado, apresenta um comportamento diferente dos realizados a temperaturas mais baixas, dada a importância da temperatura no processo. Observando os resultados da ANOVA é possível observar que todas as variáveis são significativas, com exceção a relação de banho. Deste modo os resultados apresentados na Figura 14 possuem outro comportamento, comparativamente com as temperaturas de 90 e 110 °C.

Nesse caso, o tratamento enzimático se mostrou desfavorável ao ganho de força colorística. O dispersante se mostrou importante, sendo que sua presença melhorou a força colorística, com um efeito positivo, e todos os efeitos de interação se mostraram significativos, inclusive aqueles que envolvem a relação de banho na interação.

Figura 14 - Gráfico de K/S em relação aos parâmetros avaliados no tingimento de 130°C.



Fonte: Autora (2019).

Nos gráficos da Figura 24, pode ser observado o comportamento da força colorística frente aos parâmetros estudados e suas interações para o tingimento a 130°C. Observa-se que em ambas as relações de banho a ordem de grandeza de K/S se mantém, o efeito de interação entre enzima e dispersante faz com que o gráfico de 1:14 tenha uma inversão de tendência. Nessa condição o tratamento enzimático e a presença do dispersante desfavoreceram o tingimento. A hipótese é de que quando a fibra de poliéster se encontra a 130°C, esta fica extremamente suscetível ao tingimento.

Maiores estudos são necessários para melhor avaliar esse comportamento. Sobre a relação de banho ter se demonstrado não significativa percebe-se que é possível haver redução de volume de água no tingimento de poliéster, e conseqüente ganhos ambientais.

4.3 SOLIDEZ DA COR A FRICÇÃO À ÚMIDO

A partir de teste realizado com as amostras tratadas com lacase, em concentração de 700 μL por 60 minutos, tingidas a diferentes temperaturas, variando o auxiliar e a relação de banho, foi possível analisar as amostras pela escala de cinza. As notas atribuídas a cada amostra podem ser observadas na Tabela 12.

Observando as notas atribuídas, é possível dizer que a solidez das amostras sem tratamento enzimático foram superiores, para os tingimentos a temperaturas mais baixas, comparado às notas atribuídas as amostras com tratamento enzimático.

Para o processo a 130°C as notas foram mais uniformes, mesmo o tratamento estatístico ter apresentado resultados de força colorística inferiores para as amostras tratadas enzimaticamente. A essa temperatura, pela maior abertura da estrutura da fibra de poliéster e os ganhos difusivos no processo, há uma maior permeação do corante e conseqüentemente maior penetração deste, que após retornar a temperatura ambiente o rearranjo estrutural dá melhor encapsulamento do corante e maior solidez.

Para as demais temperaturas, essa menor solidez da cor a fricção à úmido pode ser devido a alteração superficial das amostras tratadas com lacase, devido ao surgimento de uma superfície mais porosa resultante da oxidação promovida pela enzima (GIANFREDA; XU; BOLLAG, 1999). Enquanto as amostras sem tratamento enzimático não possuem essa característica devido a estrutura majoritariamente cristalina do poliéster.

Quando a superfície é mais porosa pode estar havendo uma adsorção nos poros e, associado ao tingimento incompleto, devido às baixas temperaturas de processo, essa deposição do corante que fica apenas na superfície mais rugosa da amostra tratada, não interage com a molécula do polímero, e ao ser colocada em contato com um tecido testemunha, ao atrito, esse corante migra.

Entretanto, as notas atribuídas a todas as amostras, com e sem tratamento são notas satisfatórias segundo a escala de cinza.

Tabela 12 - Nota atribuída as amostras tratadas com lacase quanto a solidez da cor a fricção à úmido.

Temperatura	Amostra	Auxiliar	RB	Migração Testemunha CO
90°C	Sem Tratamento	Sem Auxiliar	1:14	4/5
	Lacase - 700 µL - 60 min	Sem Auxiliar	1:14	4
	Sem Tratamento	Com Auxiliar	1:14	4/5
	Lacase - 700 µL - 60 min	Com Auxiliar	1:14	4
	Sem Tratamento	Sem Auxiliar	1:5	4
	Lacase - 700 µL - 60 min	Sem Auxiliar	1:5	4
	Sem Tratamento	Com Auxiliar	1:5	4
	Lacase - 700 µL - 60 min	Com Auxiliar	1:5	3/4
110°C	Sem Tratamento	Sem Auxiliar	1:14	4/5
	Lacase - 700 µL - 60 min	Sem Auxiliar	1:14	4
	Sem Tratamento	Com Auxiliar	1:14	3/4
	Lacase - 700 µL - 60 min	Com Auxiliar	1:14	3
	Sem Tratamento	Sem Auxiliar	1:5	4/5
	Lacase - 700 µL - 60 min	Sem Auxiliar	1:5	3/4
	Sem Tratamento	Com Auxiliar	1:5	4
	Lacase - 700 µL - 60 min	Com Auxiliar	1:5	3/4
130°C	Sem Tratamento	Sem Auxiliar	1:14	4/5
	Lacase - 700 µL - 60 min	Sem Auxiliar	1:14	5
	Sem Tratamento	Com Auxiliar	1:14	5
	Lacase - 700 µL - 60 min	Com Auxiliar	1:14	4/5
	Sem Tratamento	Sem Auxiliar	1:5	5
	Lacase - 700 µL - 60 min	Sem Auxiliar	1:5	5
	Sem Tratamento	Com Auxiliar	1:5	5
	Lacase - 700 µL - 60 min	Com Auxiliar	1:5	5

Fonte: Autora (2019).

4.4 SOLIDEZ DA COR À LAVAGEM

As amostras tratadas com lacase e tingidas em diferentes temperaturas foram submetidas ao teste de solidez da cor à lavagem, costuradas de modo sanduiche com amostras de 100% poliéster e de 100% algodão alvejado. Após o ensaio as amostras foram avaliadas individualmente utilizando a escala de cinza, tanto para migração, como para a alteração de cor. Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 13.

Os resultados apresentados mostram que, as amostras tratadas e as sem tratamento, tingidas com os mesmos parâmetros descritos obtiveram notas iguais pra a solidez da cor à lavagem. Isso é um importante resultado para o tratamento enzimático, visto que ele não causa nenhuma alteração negativa na amostra quanto à migração de corante durante processos de lavagem no tecido de poliéster, permitindo que não ocorra manchamento nem desbotamento.

De maneira geral, os resultados, seguindo a classificação da escala de cinza, variam de excelente a razoável. O que são boas notas em escala industrial.

Tabela 13 - Nota atribuída às amostras tratadas com lacase quanto a solidez da cor à lavagem.

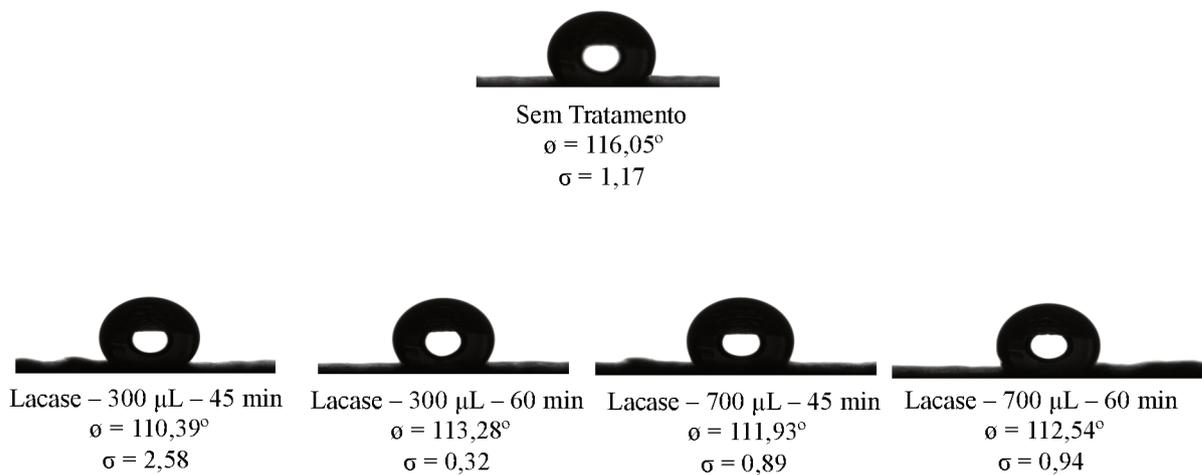
Temperatura	Amostra	Auxiliar	RB	Migração Testemunha CO	Migração Testemunha PES	Alteração de Cor
90°C	Sem Tratamento	Sem Auxiliar	01:14	4	3	5
	Lacase - 700 µL - 60 min	Sem Auxiliar	01:14	4	3	5
	Sem Tratamento	Com Auxiliar	01:14	4	3	5
	Lacase - 700 µL - 60 min	Com Auxiliar	01:14	4	3	5
	Sem Tratamento	Sem Auxiliar	01:05	4	3	5
	Lacase - 700 µL - 60 min	Sem Auxiliar	01:05	4	3	5
	Sem Tratamento	Com Auxiliar	01:05	4	3	5
	Lacase - 700 µL - 60 min	Com Auxiliar	01:05	4	3	5
110°C	Sem Tratamento	Sem Auxiliar	01:14	4	3	5
	Lacase - 700 µL - 60 min	Sem Auxiliar	01:14	4	3	5
	Sem Tratamento	Com Auxiliar	01:14	4	3	5
	Lacase - 700 µL - 60 min	Com Auxiliar	01:14	4	3	5
	Sem Tratamento	Sem Auxiliar	01:05	4	3	5
	Lacase - 700 µL - 60 min	Sem Auxiliar	01:05	4	3	5
	Sem Tratamento	Com Auxiliar	01:05	4	3	5
	Lacase - 700 µL - 60 min	Com Auxiliar	01:05	4	3	5
130°C	Sem Tratamento	Sem Auxiliar	01:14	4/5	3/4	5
	Lacase - 700 µL - 60 min	Sem Auxiliar	01:14	4/5	3/4	5
	Sem Tratamento	Com Auxiliar	01:14	4	3	5
	Lacase - 700 µL - 60 min	Com Auxiliar	01:14	4	3	5
	Sem Tratamento	Sem Auxiliar	01:05	4/5	3/4	5
	Lacase - 700 µL - 60 min	Sem Auxiliar	01:05	4/5	3/4	5
	Sem Tratamento	Com Auxiliar	01:05	4/5	3/4	5
	Lacase - 700 µL - 60 min	Com Auxiliar	01:05	4/5	3/4	5

Fonte: Autora (2019).

4.5 ÂNGULO DE CONTATO

As amostras tratadas com lacase passaram pela análise de ângulo de contato, que avalia a hidrofilidade desta. Nesse teste foram realizadas 10 medições seguidas da gota após o momento em que essa entrou em contato com a superfície da amostra. As medições foram realizadas durante aproximadamente 9 segundos. O valor médio do ângulo de contato entre a gota e as amostras está apresentado na Figura 15.

Figura 15 - Ângulo de contato das amostras com e sem tratamento com lacase.



Fonte: Autora (2019).

Observando os valores dos ângulos obtidos, pode-se dizer que a hidrofilidade das amostras tratadas com lacase foi superior em pelo menos 2,4%. Não foi feita a cinética da tensão superficial com a análise das gotas até o momento em que fossem completamente absorvidas, entretanto com a avaliação realizada já é possível dizer que houve um ganho na hidrofilidade das amostras de poliéster com tratamento enzimático.

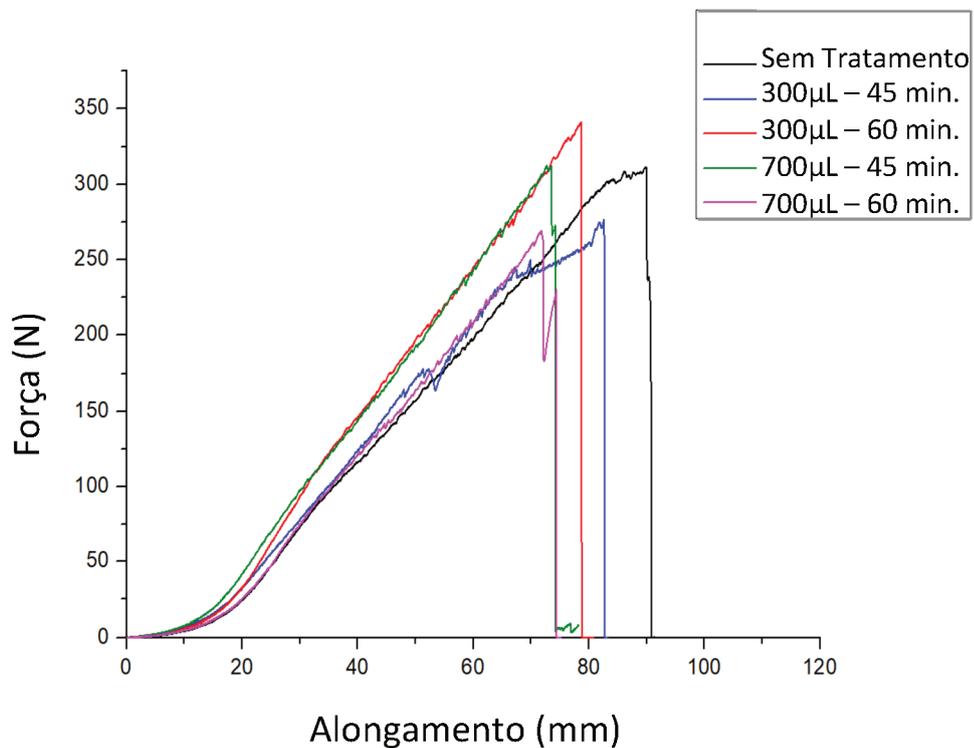
Os autores Akkaya e Pazarlioglu (2012) verificaram uma redução de 4° nas amostras tratadas com lacase, apresentando comportamento semelhante ao tratamento realizado nas amostras de poliéster.

4.6 RESISTÊNCIA MECÂNICA

Os ensaios de resistência mecânica foram realizados nas amostras tratadas com lipase e com lacase em seus melhores tratamentos quanto a concentração e tempo de tratamento a fim de entender qual enzima proporciona maior perda na resistência, e se existe relação com as propriedades de hidrofiliidade. Os ensaios foram feitos somente com uma amostra de cada tratamento e uma sem tratamento, acredita-se que se realizado me maiores replicações os resultados poderiam ter sido melhores e mais confiáveis.

Os resultados obtidos com as amostras tratadas com lipase podem ser observados na Figura 16.

Figura 16 - Gráfico de Força (N) x Elongação (mm) das amostras tratadas com lipase.



Fonte: Autora (2019).

Observando inicialmente o eixo do alongamento, é possível dizer que as amostras tratadas com lipase tiveram uma perda na alongação quando comparadas a amostra sem tratamento. Também é possível ver que há uma relação entre o aumento da concentração

enzimática, e a perda de alongamento da amostra, visto que o tratamento realizado com 700 μL rompeu a uma menor distância.

Já quando analisado o eixo da força, pode-se dizer que, em valores aproximados, a amostra tratada com 300 μL por 60 minutos teve um ganho de 9% comparada a amostra sem tratamento, e a amostra tratada a 700 μL por 45 minutos, teve um ganho de 1%. Podendo assim dizer que elas ganharam resistência em seus tratamentos. O mesmo não ocorreu com as amostras tratadas com 700 μL por 60 minutos e com 300 μL a 45 minutos, onde essas tiveram perda na resistência de 15% e 13,5% respectivamente.

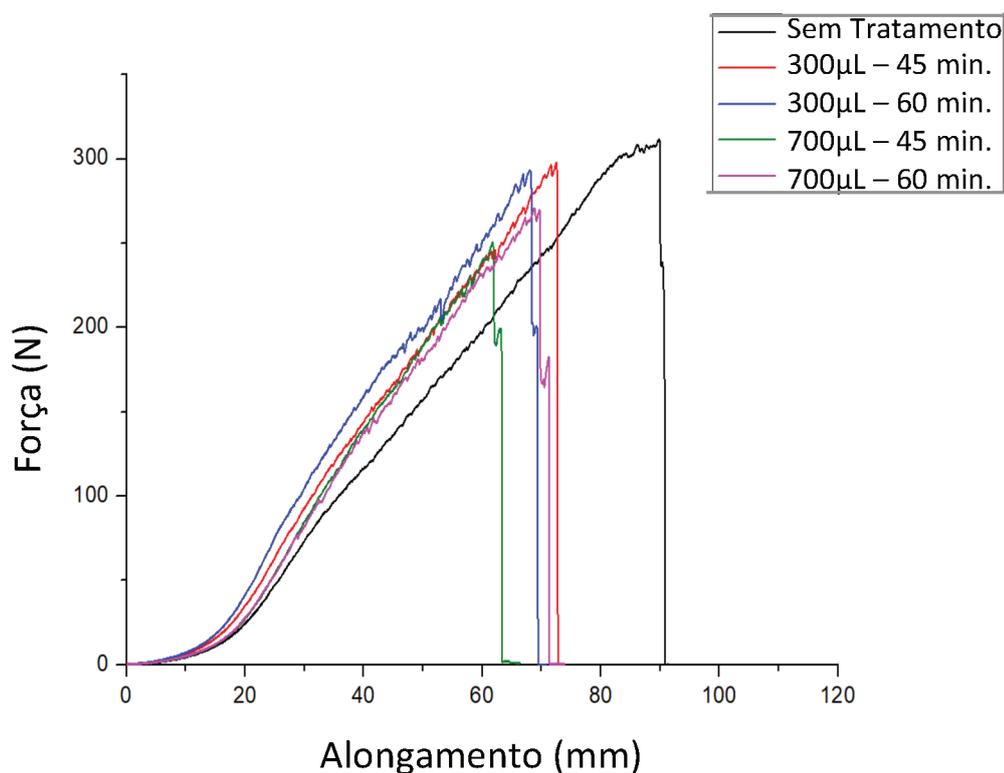
Essa variação nos resultados quanto a concentração enzimática e tempo de tratamento pode estar relacionada a estrutura das amostras utilizadas e também a possíveis imprecisões, que podem ter ocorrido devido o tecido apresentar grande deformação antes do rompimento. A malha por trama apresenta estrutura anisotrópica, o que significa que possui diferentes características em diferentes direções, pois a construção de suas laçadas gera deformações inerentes a estrutura (CAPPELLO et al., 2018). Assim, as diferentes deformações em cada uma das amostras pode estar relacionada a estrutura da malha, visto que há variações de até 22% nos resultados das amostras tratadas, de resistência a tração.

O ensaio de resistência mecânica realizado das amostras tratadas com lacase, não apresentou muita divergência dos resultados obtidos com a lipase quanto a resistência a ruptura, já quanto a alongação as amostras tratadas com lacase tiveram uma perda ainda maior, como pode ser observado na Figura 17.

Essa redução ainda maior da alongação, quando comparada a lipase, pode ser quanto a ação da lacase frente ao poliéster. A lacase é uma enzima oxidante, ela se liga a superfície redutora da molécula do substrato, assim a amostra perde em massa parte de sua superfície, favorecendo então a perda de resistência nas amostras (GIANFREDA; XU; BOLLAG, 1999).

Já quanto a força, é possível ver que todas as amostras tratadas com lacase apresentaram uma perda na resistência a tração, em valores aproximados, as amostras perderam de 18,5% a 10% em força. Ainda que nos resultados da lacase, as amostras apresentam um desvio menor entre elas, comparado as amostras tratadas com lipase.

Figura 17 - Gráfico de Força (N) x Elongação (mm) das amostras tratadas com lacase.



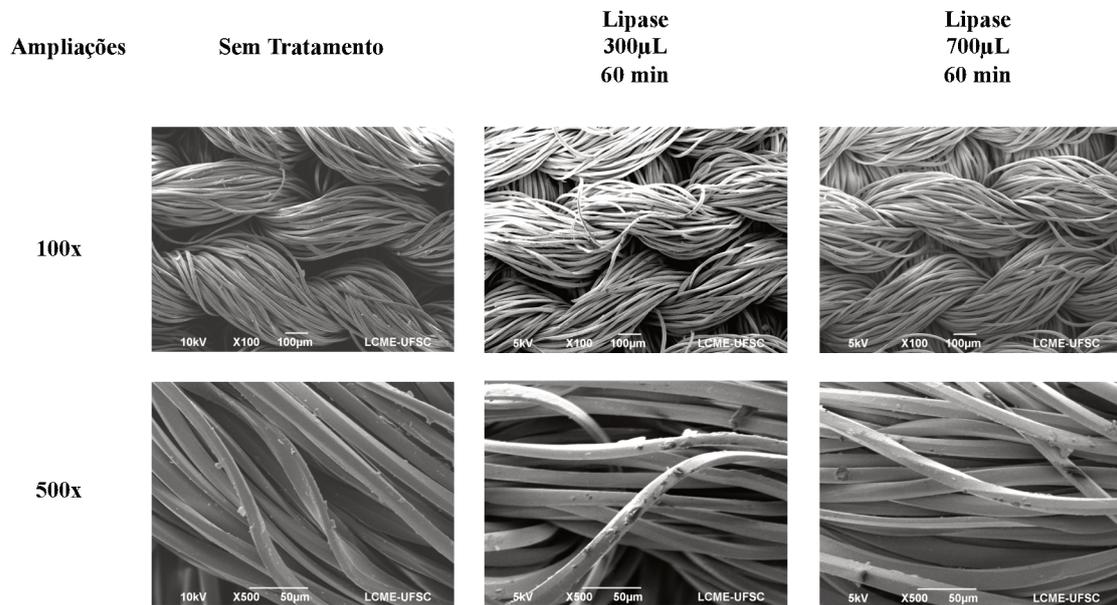
Fonte: Autora (2019).

4.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada com as amostras tratadas tanto com lipase como com lacase, em suas melhores condições de tratamento, sendo essas, de 60 minutos, as concentrações de 300µL e 700µL.

A Figura 18 mostra as imagens realizadas da amostra sem tratamento, comparada as amostras tratadas com lipase. A partir da observação das imagens, é possível observar que em ampliação de 100x, a morfologia de todas as amostras é muito parecida, podendo observar pouca diferença entre elas. Entretanto quando observada a ampliação de 500x é possível observar que as amostras que possuem o tratamento enzimático apresentam mais fissuras na sua superfície, o que muito provavelmente foi causado pela ação das enzimas sobre o poliéster.

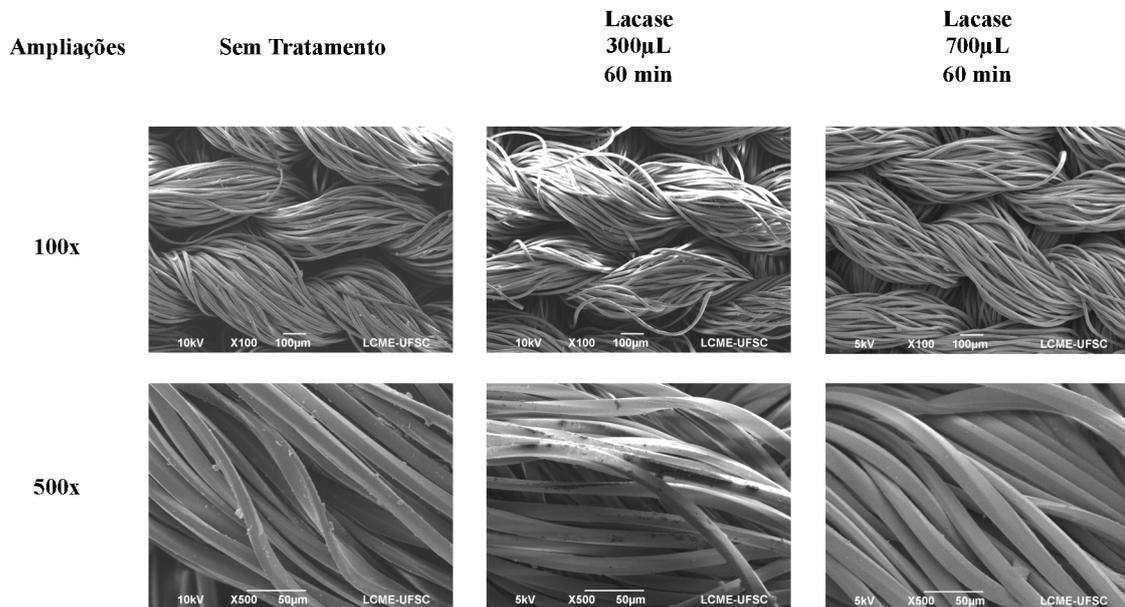
Figura 18 – Imagens do MEV em ampliações de 100x e 500x das amostras sem tratamento e tratadas com lipase.



Fonte: Autora (2019).

De mesma forma as amostras tratadas com lacase também apresentam maiores ranhuras na superfície da fibra, como pode ser observado na Figura 19. Apenas a imagem da amostra tratada com 700 μ L de lacase por 60 minutos que não apresentou essas ranhuras, possivelmente por algum erro de leitura. Sugere que seja refeita a análise para validação do comportamento das amostras.

Figura 19 – Imagens do MEV em ampliações de 100x e 500x das amostras sem tratamento e tratadas com lacase.



Fonte: Autora (2019).

A lipase e a lacase pertencem a diferentes grupos enzimáticos, entretanto, na fibra de poliéster causam efeitos parecidos, atacando a superfície desta de modo a deixa-la com maior área de contato, o que acaba por melhorar a hidrofildade do poliéster, bem como facilita outras reações, como o próprio tingimento.

As imagens mostradas evidenciam que houve uma perda de material na superfícies da fibra de poliéster. E também na ampliação de 100x é possível melhor observar a estrutura interlock da malha utilizada.

5 CONCLUSÃO

A partir do trabalho desenvolvido foi possível inicialmente compreender a importância da biotecnologia na indústria têxtil, como processos tecnológicos, limpos, e de elevada importância ambiental.

A metodologia desenvolvida apresentou gradativamente melhora nos resultados, entretanto ainda precisa ser mais lapidada, realizando diferentes testes com outras enzimas, e também com diferentes concentrações enzimáticas e tempo de processo.

Com a metodologia definida, foi possível avaliar as amostras com tratamento enzimático comparativamente as amostras sem tratamento, utilizando diferentes análises que muito corroboraram entre si.

O teste de capilaridade, mesmo que preliminar, apresentou ganho de até 1,3 centímetros nas amostras tratadas com lacase, e de até 0,5 centímetros com a lipase, ambas em tratamentos com concentrações de 700 μ L e 60 minutos de processo. O que corrobora com os resultados obtidos nos tingimentos, visto que quando realizado em menores temperaturas, como 90°C e 110°C, há um expressivo ganho em força colorística, podendo esse atingir um ganho de até 32% em intensidade de cor, em amostras pré tratadas com lacase. O resultado para o tingimento realizado a temperatura de 130°C, temperatura utilizada em processos industriais tradicionais, já não apresentou alterações positivas na força colorística das amostras tratadas enzimaticamente, essa teve inclusive perda em até 20% na sua intensidade. Isso se deve ao fato de a molécula do poliéster se encontrar extremamente aberta, facilitando a interação do corante com a fibra, e possivelmente se sobrepondo a ação da enzima. Outro ponto é que quando comparado a força colorística dos tingimento nas três diferentes temperaturas, é percebido que os tingimentos com as temperaturas menores apresentam valores de K/S incompatíveis com a cor esperada, e isso é um indicativo de que maiores estudos são necessário para avaliar o comportamento dos tingimentos com as amostras tratadas, na expectativa de ganhos energéticos em processo de tingimento de poliéster. Assim como o teste de gota revelou o ganho em hidrofiliidade das amostras tratadas com lacase, havendo uma redução de 4° no ângulo de contato.

A análise estatística possibilitou avaliar os resultados conhecendo-se os erros experimentais, e dando suporte para a argumentação sobre a importância da enzima quando relacionada a força colorística, sendo essa significativa em todas as temperaturas de tingimento realizadas. A utilização do dispersante quando observada junto a relação de banho,

só se fez importante quando a relação de banho era maior, 1:14 no tingimento a 110 °C, evidenciando sua aplicação, como agente facilitador no processo de tingimento. Entretanto na menor relação de banho não se fez muito necessário, visto a menor diluição do corante no banho.

Nos testes de solidez da cor a fricção à úmido e solidez da cor à lavagem foi possível compreender que de fato as amostras tingidas em menores temperaturas não apresentam boa solidez da cor a fricção à úmido quando comparado as amostras tingidas a 130°C, o mesmo é observado na solidez da cor à lavagem, onde a migração foi maior na amostras tingidas a 90°C e 110°C. Ainda assim, para ambos os testes as notas baseadas na escala de cinza apresentaram que todas as amostras, com todos o tempos de tingimento, tiveram avaliação de excelente a regular (5 a 3), o que em processos industriais são boas notas.

A microscopia eletrônica de varredura, além de confirmar a estrutura interlock da malha utilizada, também revelou os efeitos da utilização de determinados tipos de enzimas em substratos têxteis. Evidenciando que há uma alteração na superfície das amostras, aumentando a superfície de contato dessas, ajudando no aumento da hidrofiliidade do poliéster. Entretanto, com o teste de resistência mecânica foi possível observar que há uma perda na resistência das amostras que passaram pelo tratamento enzimático, muito provavelmente pela interação das enzimas com o substrato, sem afetar a estrutura no interior da fibra. Outra questão é que essa perda também pode estar relacionada a amostra ser de malha, e suas propriedades anisotrópicas podem ter dificultado a análise.

Assim, de forma geral, o trabalho realizado permitiu compreender o processo de geração de conhecimento, os estudos na área, que estão cada vez mais ganhando espaço e os aspectos ambientais, tendo uma importância cada vez maior.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos no presente trabalho, sugere-se algumas pesquisas futuras.

- (a) Realização da atividade enzimática das enzimas utilizadas;
- (b) Alteração de parâmetros no pré tratamento enzimático;
- (c) Avaliação do pH de maior atividade para as enzimas utilizadas;
- (d) Efetuar o tingimento nas temperaturas de 90°C e 110°C com a utilização de *carriers*;
- (e) Realizar reductiva ao final do tingimento nas temperaturas de 90°C e 110°C;
- (f) Realizar tingimentos em temperaturas intermediárias a 110°C e 130°C, buscando ganhos energéticos e boa solidez.
- (g) Fazer a leitura das amostras e dos tecidos testemunha dos teste de solidez da cor a fricção à úmido e de solidez da cor à lavagem no espectrofotômetro de refletância;
- (h) Efetuar a cinética de tensão superficial nas amostras;
- (i) Estudar diferentes enzimas e métodos para o pré tratamento enzimático em tecidos e malhas de poliéster.

REFERÊNCIAS

ABIT (Brasil). **CONSUMO INDUSTRIAL DE FIBRAS E FILAMENTOS - 1970 A**

2018. Disponível em:

<<https://www.abit.org.br/uploads/arquivos/Consumo%20Industrial%20de%20Fibras%20e%20Filamentos%20-%201970%20a%202018%20-.pdf>>. Acesso em: 30 out. 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 10591**: Materiais têxteis - Determinação da gramatura de superfícies têxteis. Rio de Janeiro, p. 1-8, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR ISO 105-X12:2019**: Solidez da cor à fricção. 2 ed. Rio de Janeiro, 2019. 5 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR ISO 105-A03:1993**: Escala cinza para avaliação da transferência da cor. 2006. 2 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO 105-C06:2010**: Solidez da cor à lavagem doméstica e comercial. 2 ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2010. 14 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR ISO 105-A02:1993**: Escala cinza para avaliação da alteração da cor, 2006. 3 p.

AKKAYA, A.; PAZARLIOGLU, N.K.. Thrombin immobilization to enzymatic modified PET and PAN fabrics and their applications. **Fibers and Polymers**, v. 13, n. 8, p.985-993, 2012.

ARPIGNY, J.L.; JAEGER, K.E., Bacterial lipolytic enzymes classification and properties. **Biochem. J**, p.177–183, 1999.

BAFFES, John; GOHOU, Gaston. The Co-movement between Cotton and Polyester Prices. **FAO/ESC Commodity Symposium, Rome**, dez. 2003.

BARBOSA, Marcelo Celani et al. **Setor de fibras sintéticas e suprimento de intermediários petroquímicos**. 2004. Disponível em:

<https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/2493/3/BS%2020%20O%20setor%20de%20fibras%20sint%C3%A9ticas_P.pdf>. Acesso em: 24 out. 2019.

BERGAMASCO, Daives Arakem. Tratamento corona: Nova aplicação para a indústria têxtil no beneficiamento de palha de seda. **Química Têxtil**, Barueri, n. 135, p.6-57, jul. 2019.

BROADBENT, Arthur D. **Basic Principles of Textile Coloration**. Canada: Society Of Dyers And Colourists, 2001.

CAPPELLO, Leonardo et al. Exploiting Textile Mechanical Anisotropy for Fabric-Based Pneumatic Actuators. **Soft Robotics**, Massachusetts, v. 00, n. 00, p.01-13, 2018.

CASTRO, Oscar. **DOCUMENTOS 93: Processamento de Amostras para Microscopia Eletrônica de Varredura**. 1 ed. Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2002.

CAVACO-PAULO, A.; GÜBITZ, G. M.. **Textile processing with enzymes**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2003.

CLARK, M.. **Handbook of textile and industrial dyeing**, Volume 1: Principles, processes and types of dyes. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2011.

DEOPURA, B. L. et al. **Polyesters and polyamides**. England: Woodhead Publishing Limited, 2008.

EICHHORN, S. J. et al. **Handbook of textile fibre structure**, Volume 1: Fundamentals and manufactured polymer fibres. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2009.

FREITAS, Alexandra; ZHANG, Guoping; MATHEWS, Ruth. **Water Footprint Assessment of Polyester and Viscose**. 2017. Disponível em:

<https://waterfootprint.org/media/downloads/WFA_Polyester_and__Viscose_2017.pdf>. Acesso em: 26 nov. 2019.

GIANFREDA, Liliana; XU, Feng; BOLLAG, Jean-marc. **Laccases: A Useful Group of Oxidoreductive Enzymes**. *Bioremediation Journal*, p. 01-25. 1999.

GUARATINI, Cláudia C. I.; ZANONI, Maria Valnice B.. **CORANTES TÊXTEIS**. *SciELO*, Araraquara, v. 1, n. 1, p.71-78, mar. 1999.

HOUCK, M. M.. **Identification of textile fibers**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2009.

JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD – JIS. **JIS L 1907**: Testing methods for water absorbency of textiles. 2 ed. Japão, 2004. 9 p.

JOTHI, D.. **EXTRACTION OF NATURAL DYES FROM AFRICAN MARIGOLD FLOWER (TAGETES ERECTA L) FOR TEXTILE COLORATION**. *Autex Research Journal*. Ethiopia, p. 49-53. jun. 2008.

KARIGAR, C.S.; RAO, S.S.. **Role of microbial enzymes in the bioremediation of pollutants: a review**. *Enzyme Res*, 2011.

KHALIFA, Mohamed E. et al. **New Azo Heterocyclic Disperse Dyes with Thiophene Moiety for Dyeing Polyester Fibers**. *International Journal Of Textile Science*. Egito, p. 01-06. jan. 2012.

KIM, Hye Rim; SONG, Wha Soon. **Lipase Treatment of Polyester Fabric**. *Fibers And Polymers*. Korea, p. 336-343. out. 2006.

KOBAYASHI, Shiro; UYAMA, Hiroshi; TAKAMOTO, Tetsufumi. **Lipase-Catalyzed Degradation of Polyesters in Organic Solvents: A New Methodology of Polymer Recycling Using Enzyme as Catalyst**. *Biomacromolecules*, v. 1, n. 1, p.3-5, 2000.

KUMAR, R. Senthil. **Textiles for Industrial Applications**. India: Crc Press, 2014.

LEE, S.H.; SONG, W.S.. Surface modification of polyester fabrics by enzyme treatment, **Fibers and Polymers**, v. 11, n. 1, p. 54–59, 2010.

LIN, H. et al. Comparative analysis of polyester hydrolysis activity among three lipolytic enzymes. **J. Chem. Technol. Biotechnol**, p.2522-2528, 1994.

MENEZES, Pedro Ângelo V.. Tensoativos na indústria têxtil. **Química Têxtil**, Barueri, v. 1, n. 80, p.54-75, set. 2005.

NIERSTRASZ, V. A.; CAVACO-PAULO, A.. **Advances in textile biotechnology**. Cornwall: Woodhead Publishing Limited, 2010.

OBENDORF, S.K. et al. Function of Lipase in Lipid Soil Removal as Studied Using Fabrics with Different Chemical Accessibility. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 4, n. 3, p. 233-245, 2001.

OHTA, Noboru; ROBERTSON, Alan. **Colorimetry: fundamentals and applications**. John Wiley & Sons, 2006.

RANA, S.; FANGUEIRO, R.. **Braided Structures and Composites: Production, Properties, Mechanics, and Technical Applications**. Boca Raton: Crc Press, 2015.

RASERA, Kátia. **DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS COM LACASES POR IMOBILIZAÇÃO DO EXTRATO ENZIMÁTICO DE PLEUOTS LEUROTUS SAJOR-CAJU**. 2006. 110 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pósgraduação em Biotecnologia, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2006.

RAY, S. C.. **Fundamentals and advances in knitting technology**. Daryaganj: Woodhead Publishing Limited, 2011.

RÉGULA, Luiz Miguel. **PADRÕES VIRTUAIS E TOLERÂNCIAS COLORIMÉTRICAS NO CONTROLE INSTRUMENTAL DAS CORES**. 2004. 143 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Metrologia Para A Qualidade Industrial,

Pontificia Universidade Católica do Rio de Janeiro - Puc-rio, Rio de Janeiro, 2004. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/4944/4944_3.PDF>. Acesso em: 25 mar. 2019.

ROVEDA, Mirela; HEMKEMEIER, Marcelo; COLLA, Luciane Maria. Avaliação da produção de lipases por diferentes cepas de microrganismos isolados em efluentes de laticínios por fermentação submersa. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, p.126-131, jan. 2010.

SALEM, Vidal. **Tingimento Têxtil: Fibras, Conceitos e Tecnologias**. Sao Paulo: Blucher, 2010.

SANTOS, Aracele Vieira. **REMOÇÃO, TRATAMENTO E VALORAÇÃO DE ESCUMA PROVENIENTE DE REATORES UASB APLICADOS AO TRATAMENTO DE ESGOTO DOMÉSTICO**. 2014. 115 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

SCHANDA, Janós. **Colorimetry: Understanding the CIE System**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2007.

SILVA, Carla et al. Laccase immobilization on enzymatically functionalized polyamide 6,6 fibres. **Enzyme and Microbial Technology**. Portugal, p. 867-875. jul. 2007.

SPENCER, David J. **Knitting Technology: A comprehensive handbook and practical guide**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2001.

UCHA, Mariane da Costa. **Contribuição na avaliação de desempenho de tensoativo isento de Nonilfenol Etoxilado utilizado em processos de beneficiamento têxtil, como alternativa para atenuação de Impacto Ambiental**. 2012. 124 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologia Ambiental, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, Sao Paulo, 2012.

WAVHAL, S. D.; BALASUBRAMANYA, R. H.. Role of Biotechnology in the Treatment of Polyester Fabric. **Indian J Microbiol.** jun. 2011. Disponível em:

<<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3209892/>>. Acesso em: 15 out. 2019.

WEI, Q.. **Surface modification of textiles**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2009.

WU, Jindan et al. Eco-friendly surface modification on polyester fabrics by esterase treatment. **Applied Surface Science**. Zhejiang, p. 150-157. jan. 2014. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.01.019>>. Acesso em: 06 out. 2019.