

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

Larissa Theodoro da Silva

**UTILIZAÇÃO DE ENZIMA NO PRÉ TRATAMENTO DE SUBSTRATO
TÊXTIL DE POLIAMIDA 6.0**

BLUMENAU

2019

Larissa Theodoro da Silva

**UTILIZAÇÃO DE ENZIMA NO PRÉ TRATAMENTO DE SUBSTRATO TÊXTIL
DE POLIAMIDA 6.0**

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

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Rita de Cassia Siqueira Curto Valle.

Coorientadora: Dr.^a Daniela Bresolin.

Blumenau

2019

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

Silva, Larissa Theodoro
UTILIZAÇÃO DE ENZIMA NO PRÉ TRATAMENTO DE SUBSTRATO
TÊXTIL DE POLIAMIDA 6.0 / Larissa Theodoro Silva ;
orientadora, Rita de Cassia Siqueira Curto Valle,
coorientadora, Daniela Bresolin, 2019.
85 p.

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

Inclui referências.

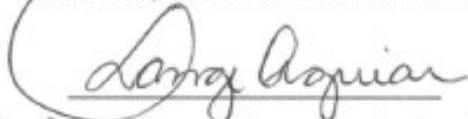
1. Engenharia Têxtil. 2. Poliamida. 3. Hidrofilidade.
4. Tratamento enzimático. 5. Protease. I. Siqueira Curto
Valle, Rita de Cassia . II. Bresolin, Daniela . III.
Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em
Engenharia Têxtil. IV. Título.

Larissa Theodoro da Silva

Utilização de enzima no pré-tratamento de substrato de poliamida 6.0

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, 20 de novembro de 2019.



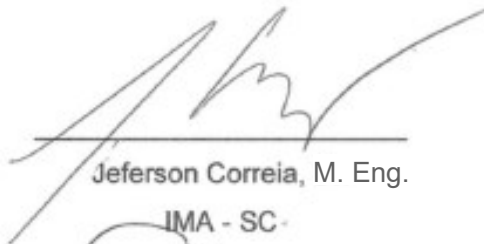
Prof^a. Catia Rosana Lange de Aguiar, Dr^a.
Coordenadora do Curso

Banca Examinadora:



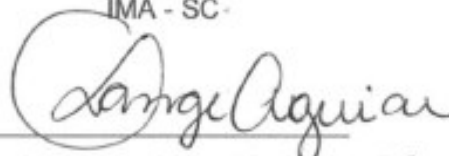
Prof^a. Rita de Cássia Siqueira Curto Valle, Dr^a.
Orientador(a)

Universidade Federal de Santa Catarina



Jeferson Correia, M. Eng.

IMA - SC



Prof^a. Catia Rosana Lange de Aguiar, Dr^a.
UFSC - DET

Este trabalho é dedicado aos meus pais, minha irmã, meus sobrinhos, aos meus queridos amigos pessoas que tanto amo e aos que não estão mais aqui, mas fazem parte de mim.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço meus pais Gilberto e Sandra, minha irmã Leticia, por todo amor e apoio dedicados a mim durante toda minha graduação e a tudo que me foi proporcionado durante a minha trajetória.

Aos meus sobrinhos Heloísa e Lucca por serem meu porto seguro, inspiração e renovarem minhas energias.

Aos meus avós, que perdi durante essa caminhada, mas que tenho a certeza que me iluminam e me guiam de onde estiverem.

A minha amiga, irmã e companheira de apartamento Laura Palermo, os meus sinceros agradecimentos pela ajuda que me destes durante a realização deste trabalho e que dividiu comigo lágrimas e momentos de desespero, porém sempre me apoiando e auxiliando, sem você nada disso estaria sendo concretizado.

Ao meu amigo, irmão Renan Felinto, pelos dias dedicados a me auxiliar, por todo apoio dado durante toda minha graduação, por ter feito parte da minha evolução pessoal, por ser um amigo incrível, o qual faz falta no meu dia-a-dia.

A minha orientadora Prof.^a Dr.^a Rita de Cassia Curto Valle pelo suporte e incentivo na execução deste trabalho, por toda sua dedicação e carinho, compartilhando conhecimento e não medindo esforços para me auxiliar.

Agradeço aos meus amigos, família 32, que sempre estiveram ao meu lado e também por me ajudarem a superar dias difíceis e aos amigos que mesmo longe sempre me deram apoio e nunca me deixaram desistir.

A empresa Color Química do Brasil, que gentilmente proporcionou o material têxtil para a realização deste trabalho.

Ao corpo docente do departamento de Engenharia Têxtil do campus UFSCBlumenau que foram essenciais durante esta jornada e aos meus colegas de graduação.

Aos professores participantes da banca examinadora que se dispuseram a estar presente neste momento e dividir comigo o fim desta etapa tão importante.

Por fim, meu agradecimento a instituição UFSC Blumenau, pelos cinco anos e meio de graduação e pela oportunidade de realizar este trabalho, e por acreditar no desenvolvimento de seus discentes e docentes e por incentivar a pesquisa dentro da universidade.

O sonho da igualdade só cresce no terreno do respeito pelas diferenças. (Augusto Cury)

RESUMO

A fibra de poliamida é muito utilizada na indústria têxtil, destaca-se pela sua elevada elasticidade e hidrofobicidade das fibras sintéticas que é uma característica que gera muitas dificuldades no beneficiamento. Diante disso é necessário a realização de um pré tratamento a fim de melhorar a hidrofiliabilidade do material. Estudos mostram eficácia na utilização de enzimas no pré tratamento têxtil como uma alternativa para alteração da superfície do substrato. As enzimas são biodegradáveis e produzidas a partir de recursos renováveis, sendo uma possibilidade de um bioprocessamento utilizado para redução de danos ambientais e aumento da eficiência das indústrias. Dessa forma, o objetivo deste trabalho é avaliar a utilização de enzimas de protease e lacase no processo de preparação de malha 100% poliamida, visando a melhoria na hidrofiliabilidade e tingibilidade. As seguintes técnicas de caracterização foram realizadas: densidade; gramatura; capilaridade; ângulo de contato; microscopia eletrônica de varredura; resistência a tração; análise de esgotamento do banho de tingimento; propriedades colorimétricas; solidez a fricção a úmido. Resultados mostram a eficácia do tratamento enzimático, onde as amostras tratadas com protease apresentaram melhor altura capilar que as tratadas com Lacase. Das proteases utilizadas, ambas apresentaram resultados superior de força colorística (K/S) que amostras não tratadas, em destaque a amostra tratada com Protease B com volume enzimático de 200 μ L e tempo de tratamento de 45 minutos.

Palavras chave: Poliamida. Hidrofiliabilidade. Tratamento enzimático. Protease. Lacase.

ABSTRACT

Polyamide fiber is widely used in the textile industry, it stands out for its high elasticity, however, the hydrophobicity of synthetic fibers is a characteristic that generates difficulties in the beneficiation process. Therefore, the pre-treatment is necessary to improve the hydrophilicity of the material. Studies show efficiency in the use of enzymes in textile pretreatment, as an alternative to change the substrate surface, the enzymes are biodegradable and produced from renewable resources, being a possibility of a bioprocess used to reduce damage and increase the efficiency of textiles industries. Thus, the objective of this work is to evaluate the use of protease and laccase enzymes in the preparation process of 100% polyamide fabric, aiming at the improvement of hydrophilicity and dyeing process. The following characterization techniques were performed: density; grammage; capillarity; contact angle; scanning electron microscopy; tensile strength; dye bath exhaustion analysis; colorimetric properties; fastness to wet crock. Results show the efficiency of the enzymatic treatment. The protease treated samples presented better capillary height than the laccase treated ones. And the different proteases used, both presented higher coloristic strength (K/S) results than untreated samples.

Keywords: Polyamide. Hydrophilicity, Enzymatic treatment. Protease. Laccase.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Consumo de Poliamida no Brasil 1993-2018.....	15
Figura 2 – Obtenção da poliamida 6 a partir do ácido ϵ -aminocapróico.....	21
Figura 3 – Obtenção da poliamida 6 a partir da caprolactama	21
Figura 4 – Representação das moléculas de (a) Nylon 6 e (b) Nylon 6.6.....	22
Figura 5 – Molécula de um polímero semicristalino.	22
Figura 6 – Esquema dos cursos (a) e colunas (b) em malha de trama.	25
Figura 7 – Representação da laçada de estruturas de malharia de acordo com seus pontos	27
Figura 8 – Laçada da estrutura jersey.	27
Figura 9 – Laçada da estrutura rib.	28
Figura 10 – Esquema de malha <i>Interlock</i>	29
Figura 11 – Modelo de gráfico do sistema CIELAB.....	33
Figura 12 – Esquema das atividades.....	37
Figura 13 – Curva de tingimento de malha 100% poliamida com corantes ácidos.....	41
Figura 14 – Representação esquemática da formação de ângulo de contato para materiais hidrofilicos e hidrofóbicos.....	43
Figura 15 – Curva de Calibração do corante	44
Figura 16 – Escala de cinza ISO 105-A03.	46
Figura 17 – Comportamento da capilaridade das amostras de poliamida tratadas com Protease A frente ao tempo e volume de enzima.....	51
Figura 18 – Efeito do volume da enzima Protease A sobre a hidrofiliidade da poliamida tratada.	52
Figura 19 - Gota formada na amostra sem tratamento.	55
Figura 20 – Gráfico de Força versus Alongamento da amostra crua comparativamente com a amostra tratada com Protease A (a) com 300 μ L e 45 minutos, (b) com 300 μ L e 30 minutos, (c) com 200 μ L e 45 minutos, (d) com 200 μ L e 30 minutos, (e) com 50 μ L e 45 minutos e (f) com com 50 μ L e 30 minutos.	56
Figura 21 – Gráfico de Força versus Alongamento da amostra crua comparativamente com a amostra tratada com Protease B (a) com 200 μ L e 45 minutos, (b) com 200 μ L e 30 minutos, (c) com 50 μ L e 45 minutos e (d) com 50 μ L e 30 minutos	60
Figura 22 – Gráficos de valores de K/S por tratamento enzimático com Protease A. As barras denotam o desvio padrão	62

Figura 23 – Gráficos de valores de K/S por tratamento enzimático com Protease B. As barras denotam o desvio padrão	63
Figura 24 – (a) Gráfico de Pareto para análise de ANOVA com 5 % de significância. Números depois das barras são os valores dos efeitos de cada fator ensaiado; (b) Gráfico de K/S em função dos fatores ensaiados. As barras denotam o intervalo de confiança.	64
Figura 25 – Gráfico de superfície de resposta que relaciona K/S e as variáveis tempo e volume de Protease A.	66
Figura 26 – (a) Gráfico de Pareto para análise de ANOVA com 5 % de significância. Números depois das barras são os valores dos efeitos de cada fator ensaiado; (b) Gráfico de K/S em função dos fatores ensaiados. As barras denotam o intervalo de confiança.	67
Figura 27 – Gráfico de superfície de resposta que relaciona K/S e as variáveis tempo e volume de Protease B	69
Figura 28 – Curva de nível da relação entre tempo e volume de enzima Protease B para a força colorística.....	69
Figura 29 – Gráficos de concentração de corante nos banhos de esgotamento das amostras tratadas com Protease A comparativamente com a amostra sem tratamento.	71
Figura 30 – Gráficos de concentração de corante nos banhos de esgotamento das amostras tratadas com Protease B comparativamente com a amostra sem tratamento.	71
Figura 31 – Gráficos de concentração de corante nos banhos de enxague das amostras tratadas com Protease A comparativamente com a amostra sem tratamento.....	72
Figura 32 – Gráficos de concentração de corante nos banhos de enxague das amostras tratadas com Protease B comparativamente com a amostra sem tratamento.	73
Figura 33 – Análise de MEV das amostras 100% poliamida sem tratamento e funcionalizadas com enzima, com ampliação de 40x, 120x, 400x e 1200x.	77

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Influência do grau de cristalinidade nas poliamidas.	23
Quadro 2 – Propriedade da poliamida	24
Quadro 3 – Classe de Corantes e fibras.	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Interpretação de resultados CIELAB	33
Tabela 2 – Enzimas aplicadas ao processo têxtil de fibras celulósicas	35
Tabela 3 – Enzimas utilizadas e suas especificações de acordo com análise ou determinada pela empresa	39
Tabela 4 – Solução do tingimento.	40
Tabela 5 – Resultados da análise de variação da massa e da capilaridade das amostras submetidas ao tratamento enzimático com a enzima Protease A.....	49
Tabela 6 – Resultados da análise de variação da massa e capilaridade das amostras submetidas ao tratamento enzimático com a enzima Protease A com 50 e 200 μ L.	50
Tabela 7 – Resultados da análise de variação da massa e capilaridade das amostras submetidas ao tratamento enzimático com a enzima Protease B com 50 e 200 μ L.....	53
Tabela 8 – Resultados da análise de variação da massa e capilaridade das amostras submetidas ao tratamento enzimático com a enzima Lacase	53
Tabela 9 – Tratamentos enzimáticos com Protease A (solução mãe 75 mL/L).....	54
Tabela 10 – Tratamentos enzimáticos com Protease B (solução mãe 2 g/L).	54
Tabela 11 – Média dos valores de ΔE de cada leitura e o resultado de ΔE_m das amostras com e sem tratamento enzimático.....	74
Tabela 12 – Resultado da Solidez a fricção a úmido Protease A.	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIT	Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA	Análise de Variância
BNDES	Banco Nacional do Desenvolvimento
CIELAB	Comissão internacional de iluminação em coordenadas colorimétricas L^* , a^* e b^*
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
JIS	<i>Japanese Industrial Standards</i>
LABCT	Laboratório de Cuidados Têxteis
LABENE	Laboratório de Beneficiamento Têxtil
LABMAM	Laboratório de Meio Ambiente
LABTEC	Laboratório de Tecidos e Malhas
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PA	Poliamida
RB	Relação de banho
SINTEX	Sindicato das indústrias de fiação tecelagem e do vestuário de Blumenau
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina

LISTA DE SÍMBOLOS

a^*	Eixo vermelho - verde
b^*	Eixo amarelo - azul
L^*	Luminosidade
Δa^*	Diferença de cor no eixo a
Δb^*	Diferença de cor no eixo b
ΔE	Diferença total de cor
ΔE_m	Diferença total de cor média
ΔL^*	Diferença de cor do eixo da luminosidade

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	INDUSTRIA TÊXTIL NO CENÁRIO NACIONAL E INTERNACIONAL	18
2.2	FIBRAS TÊXTEIS	19
2.2.1	Fibras sintéticas	19
2.2.1.1	Poliamida.....	20
2.3	MALHARIA	24
2.3.1	Malharia por trama.....	25
2.3.1.1	Principais estruturas de malha por trama e seus derivados	26
2.4	BENEFICIAMENTO TÊXTIL	29
2.4.1	Tingimento de poliamida	31
2.4.2	Colorimetria.....	32
2.5	ENZIMAS COMO ALTERNATIVA PARA ALTERAÇÃO DA SUPERFÍCIE TÊXTIL	34
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
3.1	SUBSTRATO TÊXTIL.....	38
3.2	LAVAGEM DO SUBSTRATO TÊXTIL	38
3.3	ENZIMA	38
3.3.1	Tratamento enzimático	39
3.4	TINGIMENTO	40
3.5	ANÁLISES.....	41
3.5.1	Variação de massa	42
3.5.2	Capilaridade.....	42

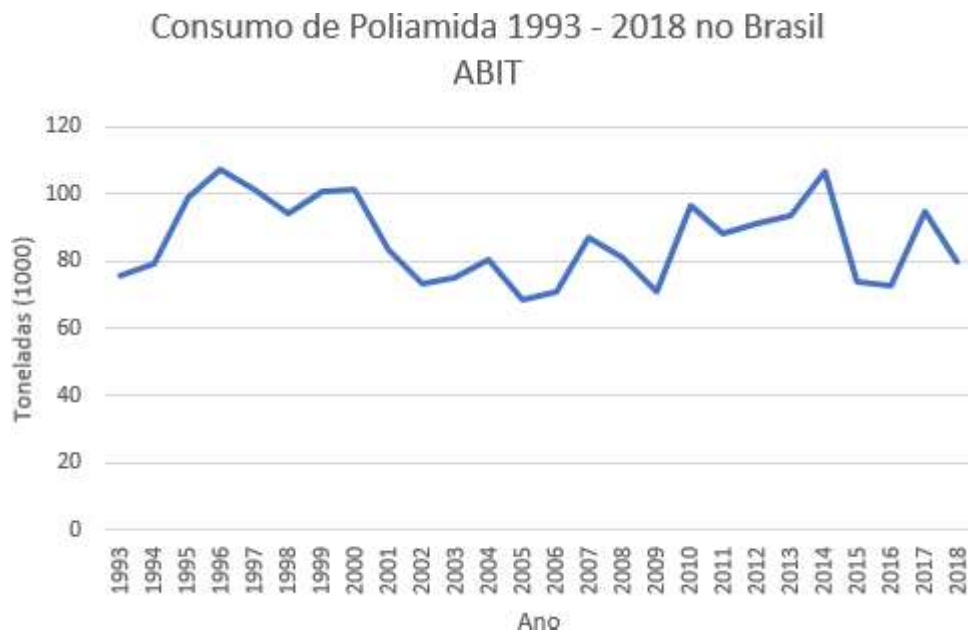
SUMÁRIO

3.5.4	Ensaio mecânico – Texturômetro	43
3.5.5	Análise de esgotamento do banho de tingimento.....	43
3.5.6	Propriedades colorimétricas.....	44
3.5.6.1	Avaliação de intensidade de cor	45
3.5.6.2	Avaliação de manchamento das amostras	45
3.5.7	Planejamento e análise estatística	45
3.5.8	Solidez a fricção a úmido	46
3.5.9	Microscopia eletrônica de varredura	47
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO TÊXTIL	48
4.2	SELEÇÃO DE ENZIMAS E CONDIÇÃO DE PROCESSO.....	48
4.3	ANÁLISE DE HIDROFILIDADE - GONIÔMETRO	54
4.4	ENSAIO MECÂNICO – TEXTURÔMETRO	55
4.5	ENSAIOS DE TINGIMENTO.....	62
4.5.1	Intensidade de cor	62
4.5.2	Esgotamento do Banho	70
4.5.3	Manchamento das amostras	74
4.5.4	Solidez a fricção a úmido	75
5	CONCLUSÃO	78
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	80

1 INTRODUÇÃO

A fibra de poliamida é considerada uma das fibras sintéticas mais nobres e com maior desempenho do mercado. Possui alta leveza, conforto e elasticidade e além disso foi a primeira fibra a ser produzida industrialmente (ROMERO et al., 2001). Desde o final da década de 60 o Brasil produziu praticamente todos os tipos de fibras sintéticas com qualidade semelhantes às produzidas no mercado internacional e seu consumo é elevado. Na Figura 1 é possível visualizar o consumo de poliamida no Brasil nos últimos anos (ABIT, 2019).

Figura 1 – Consumo de Poliamida no Brasil 1993-2018



Fonte: Adaptado de ABIT (2019)

Um dos maiores problemas presentes na indústria têxtil é a quantidade de água utilizada nos processos fabris. O setor destaca-se positivamente, pela importância na movimentação social e econômica nos locais a qual está inserida, porém, negativamente, no quesito ambiental. Estudos apontam que 125 L de efluente são gerados por unidade de processamento (BHOGLE, 2007). Além do elevado consumo de água, o residual líquido gerado possui grande quantidade de substâncias nocivas à saúde humana, a biodiversidade aquática e poluição dos solos (HUSSAIN E WAHAB, 2018). Os compostos que caracterizam

o efluente têxtil são oriundos, principalmente, do processo de beneficiamento têxtil, onde empregam-se inúmeras combinações de auxiliares, como detergentes, sais, oxidantes, surfactantes e corantes para acabamento dos substratos (HAYAT et al., 2015).

Desta forma, estudos buscam alternativas para o processo têxtil que estejam de acordo com uma produção mais limpa, tendência cada vez mais inerente no cotidiano industrial (TANAPONGPIPAT, 2008).

Diferentes soluções são desenvolvidas a fim de solucionar problemas da geração de resíduos líquidos têxteis, dentre elas, as enzimas têm ganhado grande destaque como possibilidade para a melhoria de processos. Varadarajan e Venkatachalam (2016) citam a integração de bioprocessos enzimáticos no pré-tratamento de substratos têxteis. Como por exemplo, ressalta a aplicação de α -amilases na desengomagem, agregando eficiência e redução de custos no processo. Pectinases são empregadas no polimento de substratos, atingindo absorção de água superior ao processo convencional, além da redução de recurso hídrico e energético (HEBEISH et al., 2009). Em outro estudo, Oner e Sahinbaskan (2011), propõem em um processo de pré-tratamento e de tingimento combinados com amilases, pectinases e catalases no intuito de diminuir o tempo de tingimento, além de diminuir a quantidade de etapas durante o pré-tratamento (desengomagem, polimento e branqueamento) em banho único.

Neste sentido, destaca-se a importância do estudo de enzimas no desenvolvimento de tecnologias alinhadas a produção e o meio ambiente, como forma de melhoria das condições de processo e propriedades da manufatura têxtil.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a utilização de enzimas no processo de preparação de malha 100% poliamida, com vistas na melhoria da hidrofiliabilidade da fibra e ganhos no processo de tingimento.

1.1.2 Objetivos Específicos

- a) Selecionar enzimas e condições de processo para o pré tratamento que promova hidrofiliabilidade em malha 100% poliamida.

- b) Avaliar por meio do método de capilaridade o material tratado comparativamente ao substrato sem tratamento.
- c) Avaliar o desempenho tintorial do substrato tratado enzimaticamente comparado ao material não tratado, utilizando K/S como referência.
- d) Realizar processo de solidez a fricção a úmido a fim de avaliar solidez da cor.
- e) Caracterizar as amostras quanto a hidrofiliidade, resistência a tração e imagem de superfície.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O capítulo a seguir apresenta uma fundamentação teórica dos assuntos que baseiam o tema deste trabalho de conclusão de curso. Inicialmente, serão abordados assuntos referentes a indústria têxtil e a formação de uma das principais estruturas do setor, a malharia. O desenvolvimento fundamentará a fibra de poliamida, insumo foco do trabalho, como também, alguns conceitos relacionados ao tingimento por esgotamento desse tipo de fibra. Por último serão apresentadas alternativas para a melhoria do processo de beneficiamento e funcionalização de substratos têxteis de poliamida, especialmente tratamentos enzimáticos, bem como as vantagens e desvantagens de processos de preparação com enzimas para a obtenção de artigos tintos.

2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL NO CENÁRIO NACIONAL E INTERNACIONAL

A cadeia têxtil inicia-se na escolha das fibras, passando pela produção de fios, tecidos ou malhas, beneficiamento até seu emprego final, com a confecção. Os substratos têxteis podem ser tanto para fins convencionais, como roupas e produtos de cama, mesa e banho, como para usos específicos e com características especiais, denominados, então, de têxteis técnicos. Segundo dados da Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (2018), o Brasil se encontra na quarta colocação entre os maiores produtores de malhas do mundo e segundo maior empregador da indústria brasileira. A maior cadeia têxtil do Ocidente está localizada no Brasil, considerando, a produção de fibras até o produto acabado (ABIT, 2018).

O estado de Santa Catarina é um dos maiores representantes do setor têxtil no Brasil, segundo Revello (2002), localizado na Região Sul, que junto com o Sudeste é responsável por 83% da produção têxtil do país, com 87% das indústrias concentradas nos estados correspondentes. Conforme dados do Sintex (2015), o estado catarinense, em 2014, teve 17,5% de participação no valor de produção nacional, com cerca de R\$ 22 bilhões.

O setor têxtil enquadra-se como um dos mais essenciais entre as indústrias de bens de consumo no mundo. Em 2015, os números apontaram uma movimentação de US 1.685 bilhões no comércio (FILHO et al., 2019), demonstrando o potencial da manufatura têxtil que se faz presente em quase todos os países, tanto para suprir demandas internas como também exportações (WILSON, 2001). Dada a importância do setor, é de suma importância ressaltar que o desenvolvimento de produtos e processos se faz indispensável no cenário competitivo. A inovação não é somente para atender aos consumidores, mas também parte importante dos

interesses empresariais, quer seja para a redução de custos, agregação de valor ao produto ou a conquista de novos mercados (MOGAHZY, 2009).

2.2 FIBRAS TÊXTEIS

Fibras são os principais insumos para a formação dos materiais têxteis e são definidas como matéria-prima flexível, com elevada proporção entre comprimento e espessura (THE TEXTILE INSTITUTE, 2002). As fibras possuem características específicas de acordo com a estrutura molecular, deste modo, quando empregadas na produção de têxteis, são escolhidas de acordo com as propriedades finais do produto.

As fibras são classificadas em dois grupos e subdivididas de acordo com a natureza da estrutura do material. De acordo com Mather e Wardman (2015), as fibras podem ser categorizadas em: naturais e manufaturadas (regeneradas, sintéticas e inorgânicas). As fibras naturais provem de três classes: celulósicas, obtidas das partes de vegetais (caules, folhas e sementes); proteicas, queratina a partir da lã, cabelo/pelo e fibroína da seda, e mineral, asbestos. Por outro lado, as manufaturadas também são divididas em três categorias diferentes: regeneradas, processadas quimicamente a partir da derivação de polímeros orgânicos naturais; sintéticas advindas da síntese de moléculas provenientes de recursos não renováveis (petróleo); as inorgânicas, como as fibras cerâmicas e de vidro (MATHER E WARDMAN, 2015).

2.2.1 Fibras sintéticas

Em 1955, a Rhodia iniciou a produção de fibras sintéticas no Brasil e, desde então, o consumo de fibras artificiais e sintéticas tem sido crescente. Considerando o consumo total de insumos têxteis, as fibras manufaturadas saíram de 8,2% em 1963 para 21,7% no começo dos anos 70 (ROMERO et al., 2001). Nos anos 2000, o consumo foi inferior à média mundial chegando aos 30%, sendo justificada pelos motivos culturais e climáticos, fazendo com que a população brasileira consuma mais tecidos de algodão (ROMERO et al., 2001).

As fibras sintéticas são produzidas a partir de resinas derivadas do petróleo e, no setor têxtil, as mais utilizadas são as fibras de poliéster, polipropileno, poliamida, acrílico e o elastano (ROMERO et al., 2001).

O consumo mundial de fibras têxteis em 1993 foi de 41,5 milhões de toneladas, dessas 21,5 milhões de toneladas são fibras naturais e o restante fibras sintéticas, já o algodão lidera na quantidade das fibras naturais e, entre as fibras sintéticas quem lidera é o poliéster. O crescimento da produção das fibras de poliéster é devido ao seu baixo custo (BNDES, 2001). Deopura e Padaki (2015) citam que 98% da comercialização de fibras sintéticas são a partir da produção de poliamida, poliolefina, acrílico e poliéster.

2.2.1.1 Poliamida

As características diferenciadas da poliamida fazem dela serem preferidas para aplicações mais exigentes (WESOŁOWSKI, 2016). Acero et al (2012) cita que a poliamida (PA) é a segunda fibra mais importante, com uma produção de cerca de 4 milhões de toneladas em 2009 e um mercado de 8,2%. As vendas desta fibra em 2014, registradas por Ceresana Market Intelligence Consulting atingiu valores de US \$ 24,4 bilhões e há uma previsão de aumento de anual de 3,1% para atingir o valor de 31,2 bilhões de dólares em 2022 (apud WESOŁOWSKI, 2016), dados demonstram a importância das fibras de poliamida no setor têxtil.

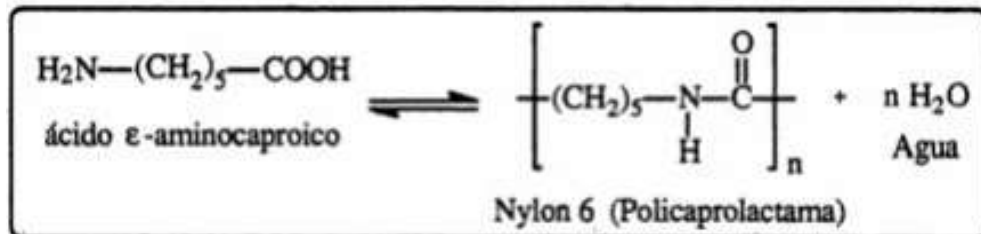
Comercializada em 1935, por Wallace Hume Carothers pela DuPont, com o nome de Nylon, a poliamida 6.6 foi a primeira fibra produzida industrialmente (MATHER e WARDMAN, 2011). Apresenta elevada resistência mecânica, sendo 3.5 vezes mais resistente que a fibra de algodão, baixa absorção de umidade, boa elasticidade, leveza e toque agradável (BNDES, 2011).

A poliamida é um material polimérico que possui diversas aplicações no ramo da engenharia por ter boa resistência a abrasão, tensão e flexão, boa estabilidade dimensional e fácil processamento (BASSANI et al., 2002). A estrutura química, a cristalinidade, a orientação molecular e os tratamentos prévios ao tingimento, são muito importantes na afinidade e grau de tingibilidade da poliamida.

Dentre os diversos tipos de poliamida, destacam-se os grupos da Poliamida 6, que é objeto deste trabalho, e a poliamida 6.6, as quais apresentam estrutura linear e largamente utilizadas na indústria têxtil. A poliamida 6, primeiramente, foi produzida a partir de um aquecimento do ácido ϵ -aminocapróico e a eliminação de água entre as moléculas, conforme Figura 2 (COLEMAN E PAINTER, 1996). Posteriormente, descobriu-se que era possível a sua

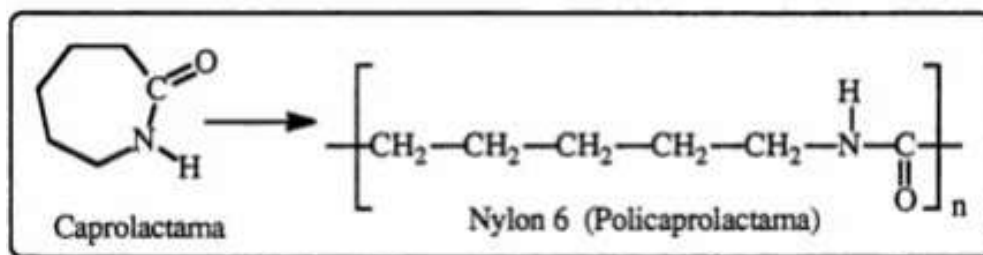
obtenção por meio da abertura do anel e da polimerização de uma amida, chamada caprolactama, como pode ser observado na Figura 3.

Figura 2 – Obtenção da poliamida 6 a partir do ácido ϵ -aminocaproico.



Fonte: Coleman e Painter (1996).

Figura 3 – Obtenção da poliamida 6 a partir da caprolactama.



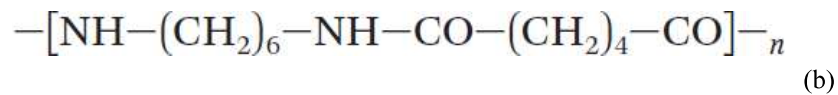
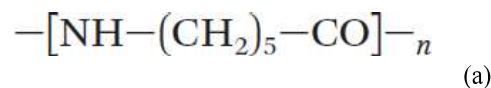
Fonte: Coleman e Painter (1996).

Na obtenção da poliamida a partir da caprolactama, o monômero do material precursor é dissolvido, separadamente em metanol. Misturam-se as duas soluções e obtém-se um precipitado, este é fundido num reator, no qual se dá a polimerização a 280 °C durante 4 horas. O polímero é fundido e em seguida enviado a fiação, na qual forma-se o filamento por extrusão e a consolidação por arrefecimento (GACÉN, 1987), finalizando com o estiramento do filamento e corte. É oportuno salientar que a extrusão se distingue entre o nylon 6 e 6.6, visto que, as condições do processo caracterizam-se por temperaturas elevadas, 250 - 290° C, com velocidade entre 1000 a 1200m.min⁻¹ (MATHER e WARDMAN, 2015).

A cadeia molecular da poliamida constitui-se de segmentos de polietileno (CH₂)_n, separados por unidades de peptídeos (NH-CO) como mostra a Figura 4, as quais possibilitam a ligação de hidrogênio com a cadeia do monômero adjacente. O polietileno é um polímero que apresenta cadeias altamente cristalinas e em compensação as poliamidas apresentam estruturas

completamente polares de cadeias semicristalinas e podem ter seu grau de cristalinidade controlado. A alteração da densidade por influência da cristalinidade do material, implica em mudanças de propriedades como temperatura de fusão, resistência ao impacto a baixas temperaturas, absorção de umidade e resistência química a sais e a ácidos (DASGUPTA *et al.*, 1996).

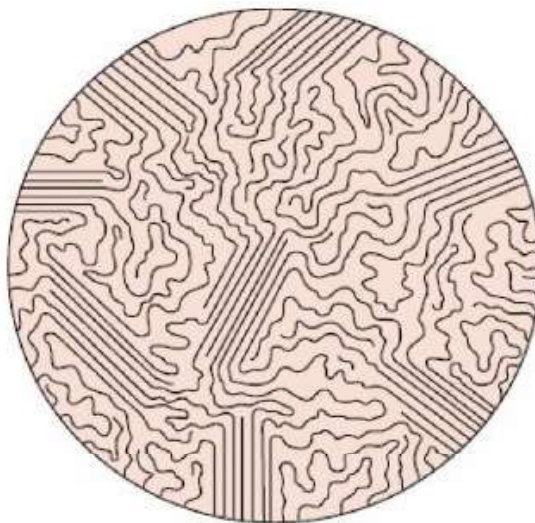
Figura 4 – Representação das moléculas de (a) Nylon 6 e (b) Nylon 6.6.



Fonte: Adaptado de Mather e Wardman (2015).

É relevante citar que esse tipo de fibra é higroscópico, ou seja, absorventes de água e influenciam na cinética de cristalização do material, resultando na variação do grau de cristalinidade de acordo com o teor de umidade durante o processamento da poliamida (ALVES, 2017). A Figura 5, demonstra a molécula de poliamida semicristalina e o Quadro 1 mostra a influência do grau de cristalinidade nas propriedades físicas, mecânicas e químicas do polímero (ALVES, 2017).

Figura 5 – Molécula de um polímero semicristalino.



Fonte: Callister (2007).

Quadro 1 – Influência do grau de cristalinidade nas poliamidas.

Propriedades	Mudança observada	
	Aumento	Diminuição
Densidade	X	
Módulo de elasticidade	X	
Alongamento na ruptura		X
Resistência à tração	X	
Dureza e resistência à abrasão	X	
Resistência ao impacto		X
Tenacidade		X
Estabilidade dimensional	X	
Resistência química	X	
Temperatura de Fusão e de transição vítrea	X	
Expansão térmica		X
Permeabilidade		X

Fonte: Wiebeck, Haranda (2005) e Alves (2017).

Conforme citado por Mather e Wardman (2015), as fibras de poliamida são empregadas, geralmente, na produção de vestuário mais justo, roupas de praia e lingerie. As propriedades da fibra podem ser visualizadas no Quadro 2. A poliamida pode ser empregada em têxteis tanto como filamentos ou na forma de fibras fiadas.

Quadro 2 – Propriedades da poliamida.

Densidade	1,14 g.cm ⁻³
Tenacidade	40 – 60 cN.tex ⁻¹ ou >90 cN.tex ⁻¹ para fios de alta tenacidade
Alongamento à ruptura	20 – 30% ou mais de 40% para nylon 6; 15-20% para fios de alta tenacidade
Elasticidade	Muito bom: 100% de recuperação para alongamento de até 8%
Temperatura de fusão	260 ° C e 215 ° C para nylon 6.6 e nylon 6, respectivamente.
Resiliência	Alta
Resistência à abrasão	Alta
Regain	4 – 4.5%
Lavagem	Não devem ser lavadas em água quente e somente, com agitação normal. Caso contrário, a malha irá distorcer e excesso de amarrotamento será ocasionado.

Fonte: Adaptado de Mather e Wardman (2015).

2.3 MALHARIA

Tricotar é a segunda técnica mais popular de formação de tecido. O método de produção das malhas surgiu há cerca de 3.000 anos, com as mulheres das famílias reais, confeccionando luvas, meias e gorros. Por volta de 1850, os teares circulares estrearam no mercado, mecanizando assim o processo que antes era feito apenas manualmente (RAY, 2011).

No processo de tricotagem, com o auxílio de agulhas, o fio é convertido em malha por meio de laçadas entrelaçadas no sentido vertical. A direção do movimento do fio durante a formação da laçada pode ser classificada de duas maneiras, podendo ser por trama ou por

urdume. Na malharia por trama os fios são alimentados na direção da largura em relação a formação da malha (RAY, 2011). Já quando os fios são alimentados na direção do comprimento em relação a formação da malha, o processo é conhecido por malharia por urdume.

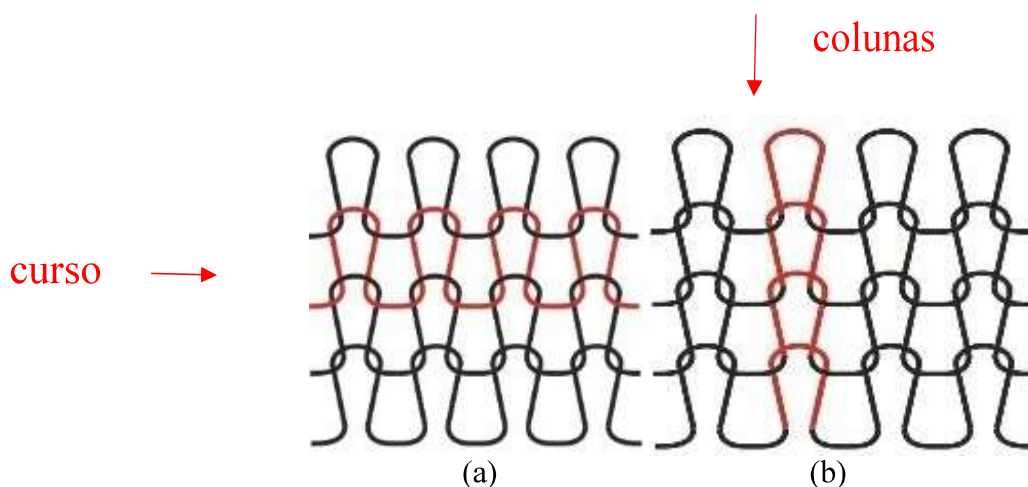
2.3.1 Malharia por trama

A malharia por trama é o tipo mais empregado, sendo utilizados na produção de substratos destinados para a confecção de vestuário em geral, especialmente camisetas, calças, etc, inclusive roupas de cama. As malhas por urdume tem sua importância na produção de rendas e meias calças, por exemplo (Spencer, 2011). O material utilizado neste trabalho foi malha por trama, sendo a esse tipo que será dada maior importância.

A malharia por trama é um método de converter o fio em malhas através do seu entrelaçamento, assim tomando forma com a ajuda de agulhas. Constata-se na malharia por trama que as agulhas sofrem alimentação por um único fio ou grupos de fios e as malhas tomam forma conforme os fios se entrelaçam através das agulhas, dando origem a carreira, que se “prende” com as próximas carreiras/fileiras, dando origem assim a malha (RAY, 2011).

Cursos/carreiras ou fileiras são definidos como as laçadas distribuídas horizontalmente no tecido ao longo da largura e são formadas por um mesmo fio ou grupo de fios. Por outro lado, as colunas são as laçadas distribuídas verticalmente no tecido ao longo do comprimento e formadas por uma mesma agulha. A Figura 6 (a) e (b), demonstra a evolução dos cursos e colunas, respectivamente.

Figura 6 – Esquema dos cursos (a) e colunas (b) em malha de trama.

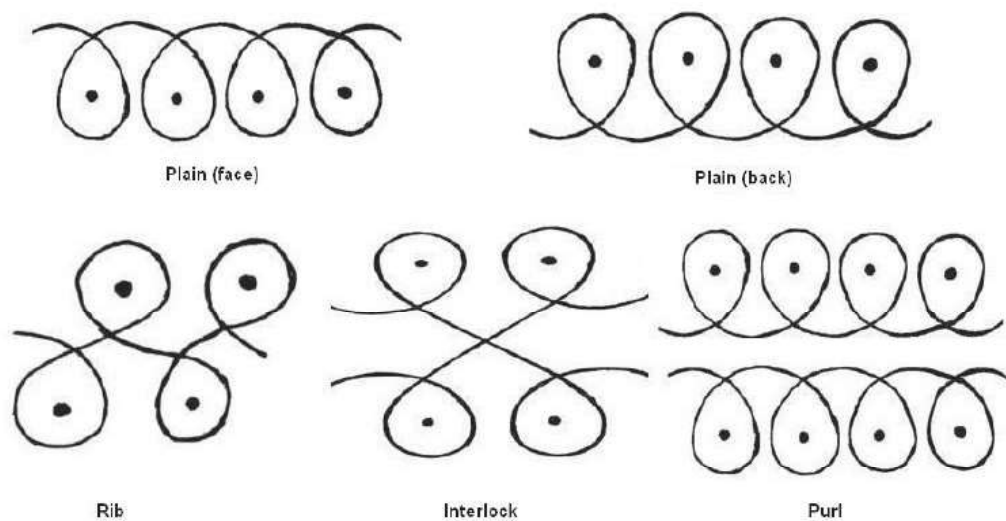


Fonte: RAY (2011).

2.3.1.1 Principais estruturas de malha por trama e seus derivados

No setor da malharia por trama encontram-se quatro estruturas básicas, delas originam-se seus derivados. Segundo Spencer (2011), as quatro estruturas são: *jersey*, *rib*, *interlock* e ponto esquerdo (*purl*), conforme a Figura 7.

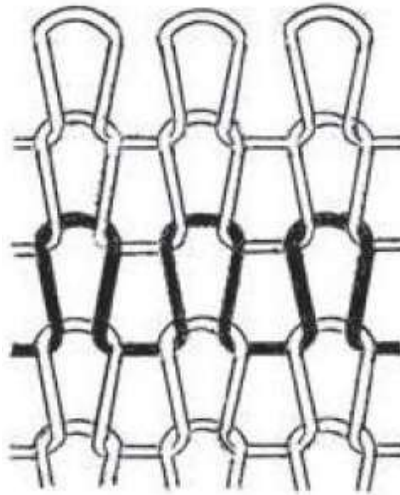
Figura 7 – Representação da laçada de estruturas de malharia de acordo com seus pontos.



Fonte: RAY (2011).

O ponto Jersey, demonstrado na Figura 8, também conhecido como meia malha, é a estrutura mais básica produzida em teares tipo monofrontura, sendo eles circulares ou retilíneos. Esse tipo de tear possui apenas um conjunto de agulhas, de cames e platinas. Possui avesso e direito técnicos diferentes, tendo suas laçadas voltadas para o direito técnico. A malha tem boa extensibilidade na direção do comprimento e largura, porém maior na largura e tende a enrolar, no sentido do direito técnico na parte superior e inferior e nas laterais no sentido do avesso técnico. Devido a simplicidade do ponto, a taxa de produção é elevada (RAY, 2011).

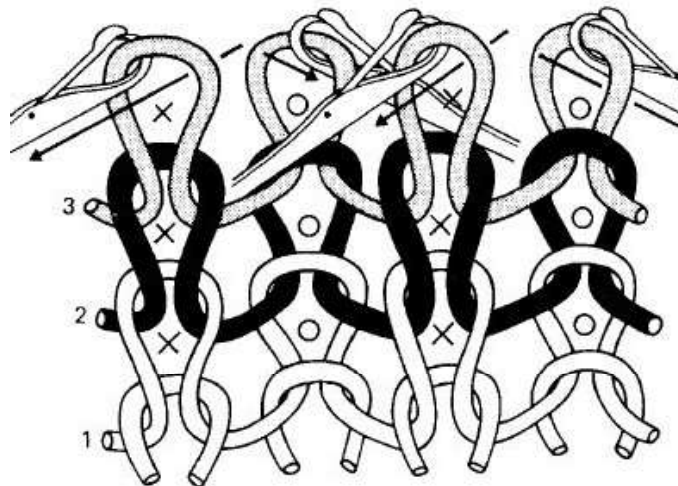
Figura 8 – Laçada da estrutura jersey.



Fonte: RAY (2011).

Os tecidos tipo *rib*, ribana ou canelados são caracterizados por possuir direito e avesso técnicos iguais. As máquinas usadas para produzi-los são do tipo duplafrontura, sendo retilínea ou circular e requerem dois sistemas de cames, e dois conjuntos de agulhas. As agulhas são dispostas de forma alternada, para que todos possam trabalhar ao mesmo tempo. A nomenclatura utilizada é *rib* I x II, o primeiro (I) caractere indica o número de colunas consecutivas na parte do direito técnico e o segundo (II) caractere indica o número de colunas consecutivas no avesso técnico da malha. As malhas tipo *rib*, não possuem tendência de enrolar nas extremidades, devido sua estrutura ser duplafrontura e apresentam maior elasticidade na largura do que no comprimento (BANERJEE, 2015). A estrutura da malha *rib* pode ser visualizada na Figura 9.

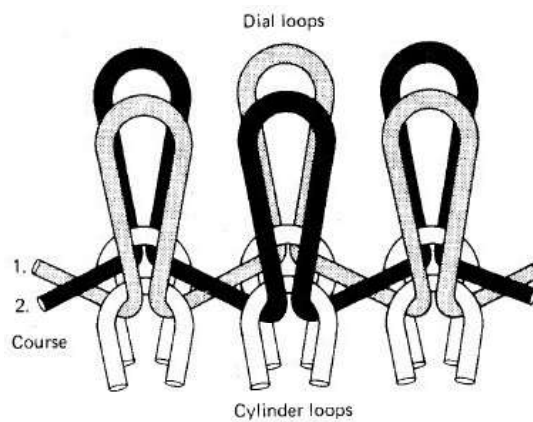
Figura 9 – Laçada da estrutura rib.



Fonte: RAY (2011).

A malha *interlock* é definida por possuir as duas faces iguais, ilustrada na Figura 10. Da mesma forma que o *rib* é produzido por teares duplafrentura, podendo ser retilínea ou circular, mas geralmente circular. Nesse sistema cada frontura possui dois jogos de cames e uma de agulhas. A diferença entre o *rib* e *interlock* é dada pelas disposições das agulhas no cilindro e no disco, sendo localizadas frente a frente, onde para trabalhar devem ser ativadas de forma intercalada (RAY, 2011). A elasticidade das malhas que possuem essa estrutura é moderada quando comparada a outras estruturas básicas de malharia.

Figura 10 – Esquema de malha *Interlock*.



Fonte: RAY (2011).

2.4 BENEFICIAMENTO TÊXTIL

Beneficiamento são métodos que durante o processamento têxtil tem por objetivo transformar substratos crus em materiais brancos, tingidos, estampados e acabados (FORGIARINI, 2006), ou seja, alterações quanto a toque, cor, resistência, capacidade de absorção de água e outras características obtidas nesta etapa do processo (ALCÂNTARA E DALTIM, 1996). O processo de beneficiamento do material têxtil pode ser classificado em três fases: primário, secundário e terciário; no qual para se atingir os resultados desejados, variadas são as combinações possíveis para o beneficiamento de substratos.

A etapa primária, conhecida como processo de preparação, consiste na remoção de impurezas do substrato, melhorando a aparência e o processamento superficial antes do tingimento (VIGO, 1994). Nesta etapa, é comum o material têxtil passar por processos como escovagem, desengomagem, chamuscagem, navalhagem, branqueamento e mercerização (VIGO, 1994), sendo preparado para a etapa posterior.

Conforme Tzanov (2001), na etapa primária do beneficiamento, material não celulósico como óleos, proteínas, pectinas e outras impurezas que são carregadas durante o processamento dos materiais têxteis são removidas por diferentes processos. Para que haja eficiência nos processos seguintes, deve-se remover o material indesejado que está sobre a superfície da fibra, principalmente, quando se trata de insumos naturais, visto que, a limpeza torna-se fator importante para assegurar a absorção de corantes durante o tingimento (ROUETTE, 2001). Neste sentido, a primeira etapa do beneficiamento deve ser realizada de forma adequada para atingir a qualidade dos processos subsequentes.

O tingimento é etapa característica do beneficiamento secundário. A intenção é conferir cor aos substratos, diferente da coloração natural, de modo a produzir artigos únicos e diferenciados, como forma de design da superfície têxtil (DAMASCENO et al., 2010). Para que tal efeito seja possível, o processo de tingimento usufrui de corantes, químicos auxiliares e equipamentos que proporcionam ambiente adequado (agitação e temperatura) para que ocorra a coloração. (BOARD, 2017). A estimativa para as indústrias fornecedoras de substâncias para o tingimento têxtil em 2018 foi de 26,2 bilhões de dólares, segundo dados da Textile Exchange (INDUSTRY ARC, 2018), com projeção de crescimento de 4,50% ao ano. Desta forma, demonstra-se a importância dessa etapa na manufatura de produtos têxteis.

Muitos são os fatores que influenciam no tingimento de um substrato têxtil. Conforme Clark (2011), a composição, estrutura (química e física), assim como pré-tratamento e o pós tingimento, são importantes para a qualidade aparente do material em processamento. O mesmo autor afirma que métodos distintos podem ser utilizados para o beneficiamento, entretanto, três são os mais comumente utilizados: tingimento por esgotamento, por impregnação e estamparia.

Existem cerca de 10 classes de corantes, onde cada qual possui certa especificidade com os diferentes tipos de fibras (RICHARDS, 2014), conforme o Quadro 3. O processo de tingimento deve ser definido com base em uma série de fatores, assim como antes mencionado, principalmente, a classe de corante correta para determinada fibra, visto que fenômenos químicos irão assegurar a fixação da cor sobre o substrato. Desta forma, caso não haja afinidade adequada o processo não atingirá seu objetivo e o material têxtil não terá as características desejadas.

Quadro 3 – Classe de Corantes e Fibras

	Celulósica	Acetato	Proteica	Poliamida	Poliéster	Acrílico
Direto	X					
Reativo	X		X	X		
Sulfuroso	X					
Azoico	X					
Ácido			X	X		
Complexo Metálico			X			
Mordente			X			
Disperso		X		X	X	X
Catiônico						X
À cuba	X					

Fonte: Adaptado de Richards (2014).

2.4.1 Tingimento de poliamida

O mecanismo de tingimento da poliamida tem gerado numerosos estudos. A poliamida foi a primeira fibra sintética a ser produzida e quando surgiu o seu tingimento apareceram dificuldades. Teoricamente, a poliamida pode ser tingida com todas as famílias de corantes, no entanto, o fato de possuir grupos amino e caráter hidrofóbico, as fibras de poliamida são quase sempre tingidas com corantes aniônicos ou ácidos e em menor número, com corantes reativos. Os corantes ácidos podem ser aplicados no tingimento de fibras naturais proteicas, poliamidas,

alguns acrílicos e blendas desses insumos (CLARK, 2011). Esses corantes possuem grupos sulfônicos – SO_3H , que lhes conferem solubilidade e afinidade para as fibras citadas. Os grupos sulfônicos, carregados negativamente, formam ligações iônicas com grupos amina que, em meio ácido, adquirem carga positiva (ROCHA, 2000).

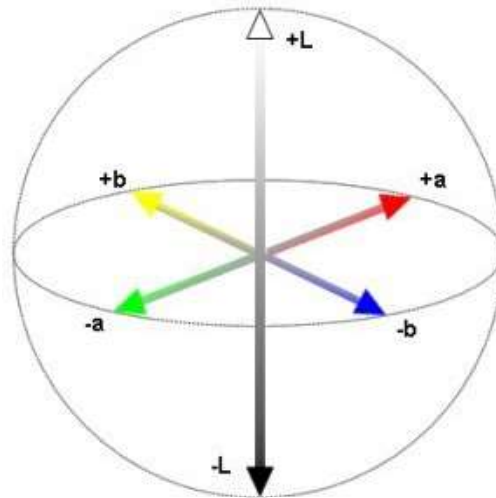
Segundo Salem (2010), o tingimento da poliamida com corantes ácidos depende de dois parâmetros principais: grupos amínicos terminais da fibra e grupos sulfônicos do corante. O mecanismo de coloração ocorre a partir da interação entre os grupos terminais da fibra e do corante, visto que, um grupo grande sulfônico irá ocupar mais espaço no grupo terminal amínico, diminuindo a saturação. Por esse motivo, para melhorar o tingimento, indica-se os monosulfonados, que irão montar primeiro sobre os grupos amínicos disponíveis e reduzir a solubilidade no banho (SALEM, 2010).

Um processo convencional de tingimento de poliamida com corante ácido por esgotamento, pode ser descrito a partir do banho inicial contendo retardante e igualizante, corante e sulfato de amônio, a uma temperatura de 40°C , com passo de 10 minutos, com aquecimento gradual de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ até 98°C , passo de aproximadamente 45 minutos a temperatura alta e posterior descarte do banho ao final do tempo descrito (SALEM, 2010). Os parâmetros podem variar de acordo com a classe de corante ácido (I, II, III e IV) e as características da própria fibra em processamento.

2.4.2 Colorimetria

A indústria têxtil utiliza o sistema CIELAB como sistema de coordenadas a fim realizar avaliações colorimétricas. Os eixos são definidos por L^* , a^* e b^* , onde L^* representa o valor da luminosidade, variando de 0 (preto perfeito) a 100 (branco perfeito) analisando assim o grau de cinza; a^* representa o eixo vermelho/verde, onde valores negativos designam cores verdes e positivos cores vermelhas e b^* representa o eixo amarelo/azul, onde valores negativos designam cores amarelas e valores positivos cores azuis (SALEM, 2010). O modelo de gráfico do sistema CIELAB é apresentado na Figura 11.

Figura 11 – Modelo de gráfico do sistema CIELAB



Fonte: Afinko (2018)

Desta maneira é possível calcular diferença destes valores como ΔL^* , Δa^* e Δb^* . Os valores da variação dão origem a resultados descritos na Tabela 1:

Tabela 1 – Interpretação de resultados CIELAB.

	> 0	< 0
ΔL^*	Amostra mais clara que o padrão	Amostra mais escura que o padrão
Δa^*	Amostra mais avermelhada que o padrão	Amostra mais esverdeada que o padrão
Δb^*	Amostra mais amarelada que o padrão	Amostra mais azulada que o padrão

Fonte: Autor (2019).

Por meio destes valores pode-se calcular a diferença de cor (ΔE), empregando a Equação 1. Na indústria, valores de ΔE entre 0,0 e 0,5 resultam em amostra visualmente igual ao padrão e entre 0,5 e 1,0 resultam em amostras compatíveis com o padrão e superiores a 1,0 que a amostra é diferente do padrão. (BERGAMASCO, 2015).

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (1)$$

A dispersão modifica a direção dos raios luminosos e a absorção converte-os em calor. A força tintorial (K/S) é avaliada pela equação Kubelka-Munk (Equação 2), onde K representado pela absorção, S o de espalhamento da luz e R fator de refletância espectral. (JOTHI, 2008)

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

2.5 ENZIMAS COMO ALTERNATIVA PARA ALTERAÇÃO DA SUPERFÍCIE TÊXTIL

A cadeia têxtil tem como uma das principais características o emprego de grandes volumes de água em seus processos, com diferentes temperaturas e com vasta variabilidade de agentes químicos (CHOUDHURY, 2017). Como forma de reduzir os impactos gerados, o setor busca alternativas para substituir métodos convencionais no intuito de preservar energia e água. Neste sentido, bioprocessos vem sendo amplamente estudados como opção para redução de danos ambientais e aumento da eficiência das indústrias.

As enzimas são definidas como químicos verdes, por serem biodegradáveis e produzidas a partir de recursos renováveis, sendo catalizadores biológicos, com alto peso molecular e formadas a partir do complexo tridimensional de proteínas. Também são caracterizadas por serem substâncias frágeis que se inativam a partir da exposição de condições não ideais como temperatura, luz, ácidos, bases e radiação (CHOUDHURY, 2017).

Ao referir-se a tal insumo, Choudhury (2017) cita que ocasionalmente, o processo enzimático caracteriza-se por processamento em baixas temperaturas, pressão atmosférica normal e favorável pH, levando a consumir menores níveis de recurso hídrico e energético (THIRY, 2011). Além disso, após as enzimas servirem como catalisadoras, são inativadas e facilmente descartadas no efluente (MADHU, 2017). Atualmente os processos enzimáticos são mais direcionados ao beneficiamento de fibras naturais. Deste modo, elas são benéficas ao emprego na indústria têxtil em diferentes processos de fibras celulósicas, conforme pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2 – Enzimas aplicadas ao processo têxtil de fibras celulósicas.

Processo	Enzima
Desengomagem	Amilase e lipase
Polimento	Pectinase, celulase e cutinase
Branqueamento	Oxidoreductase, e xilanase
Tingimento	Oxidoreductase
Acabamento	Celulase, oxidoreductase e lipase
Tratamento de resíduos	Lacase, celulase, protease, nylonase e poliesteranase

Fonte: Adaptado de Choudhury (2017).

De fato, o emprego de enzimas tem ganhado notoriedade no tratamento de substratos têxteis. Shaikh (2010) afirma que o pré-tratamento enzimático no beneficiamento pode ser aplicado durante a desengomagem e ao final, durante o acabamento, com amilases e celulases, respectivamente, com ganhos nas características pretendidas ao material, como maciez, aspectos do biopolimento e redução da quantidade de pilling para artigos de algodão, por exemplo. Entretanto, existem desvantagens na utilização de enzimas, como pouca reutilização, maior escala industrial, alto tempo de processo e viabilidade econômica (LEITAT, 2013).

Os estudos de Parvinzdeh (2009), demonstraram a possibilidade da transformação da estrutura do nylon 6 a partir do tratamento enzimático com protease, resultando no aumento da absorção de umidade do substrato. Assim como as investigações de Kanelli et al. (2017), que também avaliou a modificação superficial do material têxtil, empregando também, protease no aumento das propriedades higroscópicas do nylon 6,6. Esse tema é bastante recente e existem poucas referências a respeito.

No trabalho realizado, foram utilizadas duas proteases e uma lacase para biocatálise. As proteases pertencem à classe de enzimas conhecidas como hidrolases catalisadoras a reação de hidrólise de várias ligações com a participação de uma molécula de água. As proteases subtilisinas pertencem a uma família de serina-proteases alcalinas secretadas por uma variedade

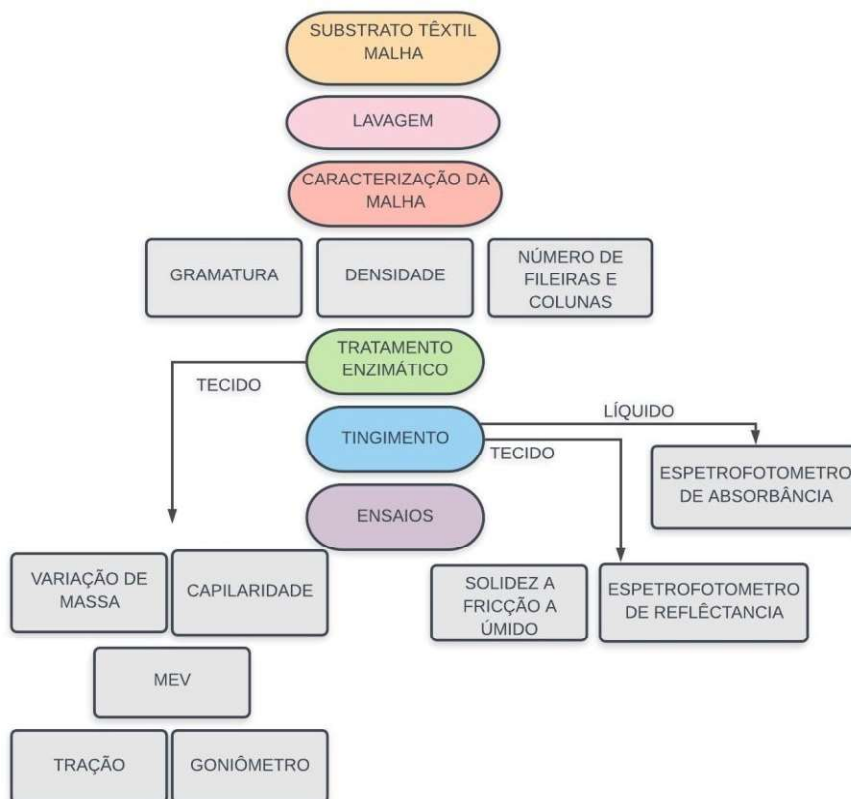
de espécies de *Bacillus*. Esse tipo de enzima catalisa a hidrólise de ligações peptídicas e ésteres através da formação de uma enzima. Já a lacase é uma oxireductase contendo cobre encontrada em fungos branco podres são enzimas que catalisam, por abstração de um elétron, uma grande variedade de substratos orgânicos e inorgânicos. É usada para uma variedade de aplicações, incluindo o tratamento de efluentes de tingimento têxtil, branqueamento do denim e na descoloração de águas residuais (NIERSTRASZ E CAVACO-PAULO, 2010).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresentará uma descrição dos procedimentos experimentais utilizados na lavagem do substrato têxtil, no tratamento enzimático em malha de poliamida, no processo de tingimento, os quais foram realizados no Departamento de Engenharia Têxtil da Universidade Federal de Santa Catarina, no Laboratório de Cuidados Têxteis (LABCT), no Laboratório de Meio Ambiente (LABMAM) e Laboratório de Beneficiamento Têxtil (LABENE) e a determinação de gramatura, estrutura da malha e densidade foram realizadas no Laboratório de Tecidos e Malhas (LABTEC).

Afim de avaliar a efetividade do tratamento enzimático em um substrato têxtil de fibra de poliamida, podendo assim melhorar processos de esgotamento e força colorística, algumas etapas foram realizadas. O desenho esquemático das atividades experimentais executadas está apresentado na Figura 12.

Figura 12 – Esquema das atividades.



Fonte: Autor (2019).

3.1 SUBSTRATO TÊXTIL

A estrutura da malha utilizada foi *Interlock*, sem presença de elastano. A gramatura foi determinada utilizando um cortador de 140 mm de diâmetro e pesando a amostra em balança analítica, seguindo a norma ABNT NBR 10591 (2008), a qual define a relação de massa por unidade de área.

Para dar continuidade ao trabalho, as amostras de malha foram cortadas em formato quadrado de 11x11 cm e pesadas em balança analítica modelo ATX, marca Shimadzu. A massa média das amostras foi de 3,92 g.

3.2 LAVAGEM DO SUBSTRATO TÊXTIL

A malha 100% poliamida 6.0, doada pela empresa Color Química do Brasil, foi submetida a um processo de lavagem com detergente para roupas doméstico adquirido no comércio local, na concentração indicada na embalagem. A lavagem foi realizada em máquina Electrolux lava e seca modelo LSI09, a uma temperatura de 40°C, com duplo enxágue, centrifugação normal e com tempo de secagem de 1 h. O processo total teve duração de 2 horas e 28 minutos.

3.3 ENZIMA

Foram utilizadas duas proteases e uma lacase para biocatálise, ou seja, catalisadores naturais, cada vez mais importante para processos químicos, de medicamentos e de polímeros, permitindo o desenvolvimento de processos sintéticos mais eficientes e altamente atraentes em escala industrial (NOVOZYMES A/S). As proteases pertencem à classe de enzimas conhecidas como hidrolases catalisadoras das reações de hidrólise e a enzima lacase é uma oxidase que utiliza oxigênio para oxidar compostos orgânicos e inorgânicos, possuindo um grande apelo biotecnológico.

Foram utilizadas proteases (E.C. 3.4.21.62) subtilisina de *Bacillus licheniformis*, uma líquida (A) e outra granulada (B), com atividades declaradas de 16 KNPUS/g e 3 AU-A/g, respectivamente, e lacase de *Aspergillus oryzae* (EC 1.10.3.2). Todas as enzimas foram doadas pela empresa Novozymes S/A.

3.3.1 Tratamento enzimático

A fim de estabelecer as condições de processo e selecionar enzimas para aumento de hidrofiliidade de malhas de poliamida, com conseqüente aumento da sua tingibilidade, foram realizados uma série de ensaios preliminares em que foram variados os parâmetros: tipo de enzima, concentração da enzima e tempo de processo conforme Tabela 3.

Tabela 3 – Enzimas utilizadas e suas especificações de acordo com análise ou determinada pela empresa.

Enzima	Concentração da solução mãe	Volume de tratamento (µL)	pH	Tempo (minutos)
Protease A	75 mL/L	50,100, 200	7,5	15,30,45, 60
Protease B	1, 2, 5 g/L	50, 200	5	30, 45
Lacase	75 mL/L	50, 200	5	30

Fonte: Autor (2019).

Os ensaios foram realizados em frascos Erlenmeyer de 250 mL contendo 150 mL de solução tampão (0,2 M) com os respectivos pH para cada enzima, afim de proporcionar estabilidade na concentração de íons do sistema.

As soluções tampão utilizadas foram o tampão Citrato de sódio-Ácido Cítrico para pH 5 e o tampão Fosfato Disódico-fosfato monobásico para pH 7,5 (sais das marcas LAFAN e NEON). Após preparar a solução de cada sal, a mistura da solução do sal ácido com a solução do sal básico foi realizada medindo-se o pH em pHmetro modelo PHS-3E, marca Even.

Todos os tratamentos foram conduzidos em Shaker (marca New Lab, modelo NL-343-01) com agitação orbital 150 rpm e temperatura controlada de 60 °C. Após tempo de processo as amostras foram enxaguadas em água de rede de abastecimento público corrente, e secas em estufa de renovação e circulação de ar (marca New Lab, modelo NL:82-81) a 40 °C por 15 minutos. Em seguida, foram colocadas em dessecador com sílica gel, a fim de ficarem

armazenadas em ambiente com umidade relativa baixa, para não haver alteração no peso das amostras.

Como parâmetro de resposta para a seleção das melhores condições e seguimento do trabalho, foi utilizado o teste de capilaridade, além disso foi determinada a perda de massa das amostras após o tratamento. Após estabelecidos as condições de processo, foram conduzidos tratamentos enzimáticos para posterior tingimento e avaliação da capacidade tintorial.

3.4 TINGIMENTO

Amostras tratadas enzimaticamente foram tingidas em máquina HT-IR DYER para tingimento de laboratório (marca Texcontrol, modelo TC-2200), com corante ácido TURQUESA COLORNYLON A-G.

Inicialmente foi preparada uma solução mãe do corante contendo 1g/100 mL e uma solução mãe de tingimento ácido. A composição da solução de tingimento utilizada está descrita na Tabela 4.

Tabela 4 – Solução do tingimento.

Concentração	Produto
1 g/L	COLORPERSE ABI 014
2 g/L	Sulfato de Amônio
Até pH \approx 4,0	Ácido Fórmico
1%	Corante Turquesa A-G

Fonte: Autor (2019).

O cálculo da determinação da quantidade de corante a ser utilizada em cada caneco se deu conforme Equação 3.

$$V = \% \text{ Cor} \times PM \times FD \quad (3)$$

Onde:

V = volume da solução mãe de corante (1g/L)

% Cor = porcentagem de corante utilizada, conforme receita

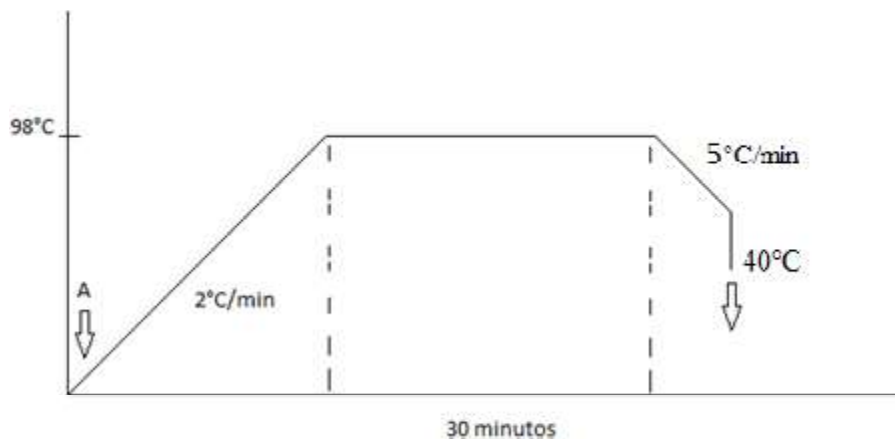
PM = peso do material

FD = fator de diluição do corante (nesse caso é 100).

Os tingimentos foram competitivos e realizados numa relação de banho 1:10, ou seja, a cada 1 g de material são utilizados 10 mL de banho de solução de tingimento. A percentagem de corante utilizada foi de 1% (8 mL em cada caneco contendo 72 mL de solução de tingimento).

O processo de tingimento inicia em temperatura ambiente e passa por um aquecimento a uma taxa de 2°C/min, até atingir 98°C, onde permanece em agitação por 30 minutos e resfria em uma taxa de 5 °C por minuto até 40 °C para finalização do processo, seguindo a curva de tingimento apresentada a Figura 13.

Figura 13 – Curva de tingimento de malha 100% poliamida com corantes ácidos.



Fonte: Autor (2019).

Após o tingimento, cada amostra foi lavada em 100 mL de água sob agitação por 1 minuto a fim de analisar o banho. O processo que se repetiu três vezes. Por fim as amostras foram secas estendidas em varal a temperatura ambiente. O banho foi reservado para análise espectrofotométrica.

3.5 ANÁLISES

As amostras tratadas e tingidas foram submetidas a ensaios para obtenção de informações sobre aspectos físicos e químicos que permitam caracterizar as possíveis alterações ocorridas no substrato têxtil devido aos processos a que foram submetidos.

3.5.1 Variação de massa

A variação da massa foi estabelecida por meio da pesagem das amostras antes e depois do tratamento enzimático. Antes da pesagem as amostras ficavam em dessecador com sílica gel, a fim de ficarem armazenadas em ambiente com umidade relativa baixa, para não ter variação de massa por conta da variabilidade da umidade do ambiente.

A variação de massa é calculada de acordo com a Equação 4.

$$\% M = \frac{P.inicial \times P.final}{P.inicial} \times 100 \quad (4)$$

Onde P é o peso inicial e final da malha após o tratamento e % M é a porcentagem de variação da massa.

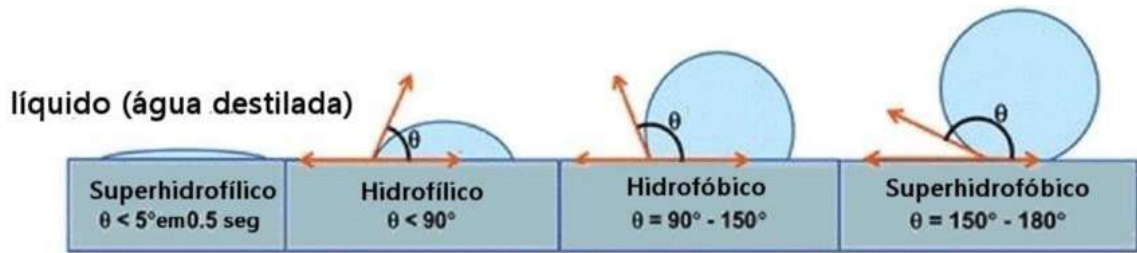
3.5.2 Capilaridade

O ensaio de capilaridade foi baseado na norma JIS 1004, o qual é realizado prendendo-se a amostra em uma das extremidades no sentido vertical, enquanto a outra parte da amostra entra em contato com uma solução de corante. Fez-se uma solução de corante ácido apenas para a solução obter cor, a fim de ficar visível a quantidade de solução que corria pelo tecido. Cronometrava-se 2 minutos e quantificava quanto de solução de corante subia na amostra.

3.5.3 Ângulo de contato – Goniômetro

A medida do ângulo de contato analisa a molhabilidade de um sólido por um líquido. O ângulo de contato pode variar de 0° a 180°, sendo que quando o ângulo 0° significa que o líquido molha completamente o substrato, ângulos entre 0° e 180° o líquido não espalha completamente e igual a 180° ele não molha a superfície do substrato. Assim, o ângulo de contato e a molhabilidade são parâmetros inversamente proporcionais. (BERGAMASCO, 2015). A Figura 14 apresenta a relação entre ângulo de contato e hidrofiliade/hidrofobicidade.

Figura 14 – Representação esquemática da formação de ângulo de contato para materiais hidrofílicos e hidrofóbicos.



Fonte: Machotová (2016).

O teste de ângulo de contato foi realizado em goniômetro (Ramé-Hart 250) da Central de análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Campus Florianópolis. Para as análises as amostras foram fixadas em lâmina de vidro com auxílio de fita dupla face, o líquido utilizado foi a H₂O e realizadas 10 medidas por amostra num tempo total de 10 segundos.

3.5.4 Ensaio mecânico – Texturômetro

A resistência à tração é medida por meio da aplicação de uma tensão, a qual é medida como força por unidade de área. Encontra-se o limite de resistência a tração analisando uma determinada tensão aplicada versus a sua deformação.

O ensaio mecânico foi realizado na Central de análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Campus Florianópolis em equipamento texturômetro TA.HD.plus (Stable Micro Systems). Os tecidos foram cortados em forma retangular de 2,5 cm x 10 cm e presos a uma garra. A célula de carga utilizada para análise foi de 750 kg e a distância entre maxilas de 30 mm. As análises foram realizadas em quintuplicata.

3.5.5 Análise de esgotamento do banho de tingimento

Para a análise do banho de esgotamento e dos banhos do enxague foi utilizado medida de absorbância. O método de espectrofotometria de absorção no UV-VIS é embasado em propriedades da absorção de comprimentos de onda na radiação UV-VIS.

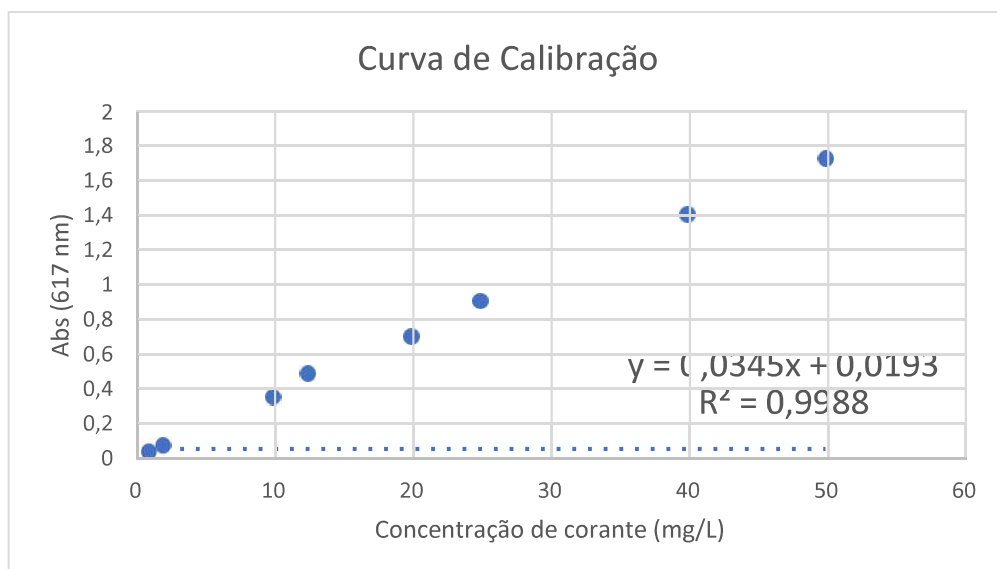
Os banhos de esgotamento e os banhos do enxague das amostras logo após o tingimento, foram submetidos a medidas de absorvância usando espectrofotômetro (marca BEL ENGINEERING UV-visível, modelo UV – M51), usando o comprimento de onda 617 nm. O comprimento de onda das análises foi obtido por meio de análise de varredura da solução do corante. Foi utilizado o equipamento do Laboratório de Beneficiamento Têxtil (LABENE), da UFSC, Campus Blumenau.

A curva de calibração indicada na Figura 15, que correlaciona a concentração do corante com a absorvância foi estabelecida (Equação 5) que permite fazer a conversão da absorvância do banho em concentração do corante residual. A Equação 6 mostra o coeficiente de determinação.

$$\text{Concentração de corante} = \frac{(\text{Absorvância} - 0,0193)}{0,0345} \quad (5)$$

$$R^2 = 0,9988 \quad (6)$$

Figura 15 – Curva de Calibração do corante.



Fonte: Autor (2019)

3.5.6 Propriedades colorimétricas

Para análises das propriedades colorimétricas da malha tingida foi utilizado o equipamento DATACOLOR 500, do Laboratório de Cuidados Têxteis (LABCT) da UFSC, do

campus Blumenau. Para as medições realizadas nesse equipamento, foi utilizado sistema CIELAB, iluminante D65, que imita a luz do dia, o observador de 10° para a luz incidida e abertura de 9 mm. Com essa análise, foram avaliadas as características de uniformidade das amostras tintas, analisando o grau de manchamento e intensidade de cor das amostras tintas.

3.5.6.1 Avaliação de intensidade de cor

É possível medir a cor de um material a partir das suas propriedades de absorção e de dispersão da luz visível. A dispersão modifica a direção dos raios luminosos e a absorção converte-os em calor. A força tintorial (K/S) é avaliada pelo somatório dos comprimentos de onda de cada amostra avaliada.

3.5.6.2 Avaliação de manchamento das amostras

A avaliação da uniformidade, foi realizada dividindo a amostra em 4 partes, e em cada espaço foram efetuadas leituras em quatro pontos diferentes. Para ΔE entre as leituras feitas nos 4 quadrantes maiores que 0,5 considerou-se a existência de uma não uniformidade de cor, caso contrário a amostra foi considerada uniforme em relação a cor, demonstrando homogeneidade no tingimento.

3.5.7 Planejamento e análise estatística

Os tratamentos enzimáticos seguiram um planejamento multifatorial, tendo os fatores estudados o tempo de processo e a quantidade volumétrica da enzima adicionada ao meio. Cada ponto foi feito em duplicata e a resposta analisada foi o K/S de cada amostra determinado após o tingimento.

As análises estatísticas foram conduzidas no software Statistica por ANOVA com 5% de significância. Os tratamentos realizados com a enzima Protease A foram analisados por análise de experimento com fatores com 2 níveis (tempo) e com 3 níveis (volume de enzima), gerando um modelo de regressão com o valor do efeito do tempo linear e o valor da quantidade de enzima linear e quadrático. Os tratamentos feitos com a Protease B seguiram um

planejamento experimental 2^2 tendo as duas variáveis avaliadas em dois níveis, gerando um modelo de regressão linear.

O teste permitiu a obtenção de uma superfície de resposta tendo o valor do efeito do tempo linear e o valor da quantidade de enzima linear e quadrático no modelo de regressão dado pela equação 7.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \varepsilon \quad (7)$$

Considerando X_1 tempo e X_2 volume de enzima.

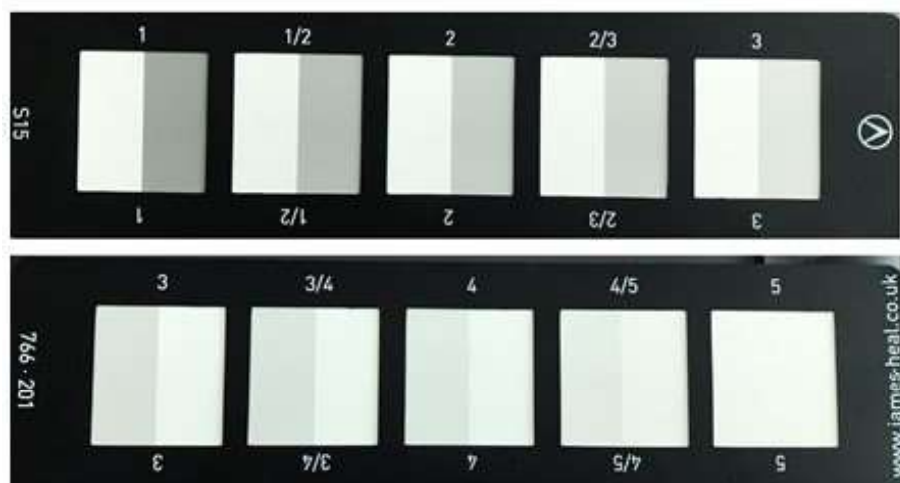
Também foi feita análise com teste T para avaliar a diferença estatística entre os valores de K/S dos tingimentos feitos com as malhas tratadas com enzima e sem tratamento.

3.5.8 Solidez a fricção a úmido

O equipamento Crockmeter, localizado no Laboratório de Beneficiamento Têxtil (LABENE), da UFSC - Campus Blumenau (modelo CA - 11, da marca Kimak) foi utilizado para a análise da solidez a fricção a úmido, de acordo com a norma ABNT NBR ISO 105-X12. A fricção é realizada com um tecido testemunha 5 cm x 5 cm, 100% algodão pré-alvejado, friccionando o tecido tinto em 10 ciclos (20 movimentos lineares).

Após o teste, utilizou-se a escala de cinza para avaliação da transferência de cor, de acordo com a ABNT NBR ISO 105-A03 (1993), de acordo com a Figura 16.

Figura 16 – Escala de cinza ISO 105-A03.



Fonte: Autor (2019)

3.5.9 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura é caracterizada por utilizar feixes de elétrons a fim de analisar superfícies, podendo chegar em escalas nanométricas, produzindo imagens ampliadas e de alta resolução.

A análise morfológica das amostras foi realizada no Núcleo de pesquisas em materiais cerâmicos e compósitos, do Departamento de Eng. Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina, campus Florianópolis em um microscópio de varredura convencional: espectrometria por dispersão de energia (HITACHI TM3030). A amostra foi coberta por ouro para realização da análise. As amostras foram analisadas com ampliação de 40x, 120x, 400x e 1200x, com feixe de potência 5 kV e 15kV sendo emitida.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O capítulo de Resultados e Discussão apresenta análises realizadas com amostras malha 100 % poliamida tratadas enzimaticamente e comparada com amostras não tratadas. Os dados obtidos neste trabalho servirão de ferramenta para avaliar as propriedades adquiridas aos substratos submetidos aos tratamentos enzimáticos.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO TÊXTIL

A amostra empregada neste trabalho foi uma malha de estrutura Interlock, de gramatura: 254,65 g.m⁻². A densidade, determinada com o auxílio de uma lupa conta fios foi definida como laçadas por unidade de área, e obtida multiplicando-se colunas.pol⁻¹ por cursos.pol⁻¹ e com 37 colunas.pol⁻¹ e 48 cursos.pol⁻¹, onde tem-se a sua densidade de 1.776 laçadas.pol⁻².

4.2 SELEÇÃO DE ENZIMAS E CONDIÇÃO DE PROCESSO

Foram realizados testes preliminares a fim de selecionar o tipo de enzima, e o tempo de processo, de forma a avaliar as condições que mais se adequavam aos resultados de ganho de hidrofiliidade. Os testes foram escalonados iniciando com volume de 50 µL e 100 µL e depois com os volumes de 50 µL e 200 µL. A sequência ocorreu para tomada de decisão a respeito dos tratamentos. Esses testes foram necessários por falta de referencial teórico que suportassem as concentrações iniciais com as enzimas utilizadas neste trabalho.

Além dos testes de capilaridade, foram realizadas análises de variação da massa das amostras, relacionando os valores anterior e posterior ao tratamento. Os resultados da variação de massa e capilaridade são apresentados por enzima testada.

A Tabela 5 apresenta os dados de variação de massa e capilaridade das amostras submetidas à Protease A.

Tabela 5 – Resultados da análise de variação da massa e da capilaridade das amostras submetidas ao tratamento enzimático com a enzima Protease A.

Volume (μL)	Tempo (min)	Variação da massa (%)	Capilaridade Altura (cm)
50	60	0,38	8,0
100	60	0,75	8,3
50	45	1,12	7,5
100	45	1,13	7,5
50	30	1,12	7,5
100	30	0,74	7,0
50	15	0,37	6,0
100	15	0,36	7,0
Sem tratamento			5,0

Fonte: Autor (2019)

A variação positiva da massa demonstra um incremento de material, que apesar de pequena, pode indicar uma deposição de enzima na superfície do substrato, entretanto não foi possível observar uma tendência clara que possa relacionar concentração e tempo com o ganho de massa. Para o caso da hidrofiliidade a ascensão capilar tem aparente relação com o tempo do tratamento e quantidade de enzima protease A, sendo observado que em meio as alturas obtidas todas as amostras tratadas apresentaram valores superiores de capilaridade, com tendência de que quanto maior o tempo de exposição, maior a hidrofiliidade do material.

A fim de obter melhores resultados, foram realizados testes com uma maior quantidade de enzima. Os testes subsequentes foram conduzidos com 50 e 200 μL , sendo a diferença ampliada para melhor observar a alteração dos parâmetros provocados pela enzima. Os resultados deste segundo teste estão mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 – Resultados da análise de variação da massa e capilaridade das amostras submetidas ao tratamento enzimático com a enzima Protease A com 50 e 200 μL .

Volume (μL)	Tempo (min)	Variação de massa (%)	Capilaridade Altura (cm)
200	60	0	7,0
50	60	0	7,8
200	45	- 0,37	7,5
50	45	- 0,37	7,3
200	30	0	6,8
50	30	- 0,36	6,0
200	15	- 0,36	7,5
50	15	- 0,36	6,6
Sem tratamento			5,0

Fonte: Autor (2019)

Neste segundo tratamento não ocorreu aumento de massa, e sim perda de massa em alguns tratamentos, sendo a variação muito pequena, podendo-se dizer que o tratamento enzimático com Protease A nos tempos e volume de enzima estabelecidos, não resultou perda de material. Por se tratar de testes preliminares não foram realizadas replicatas das amostras, não sendo possível avaliar o erro de cada tratamento. Mas observando-se os testes de variação da massa, não há um comportamento que demonstre uma relação quantitativa regular.

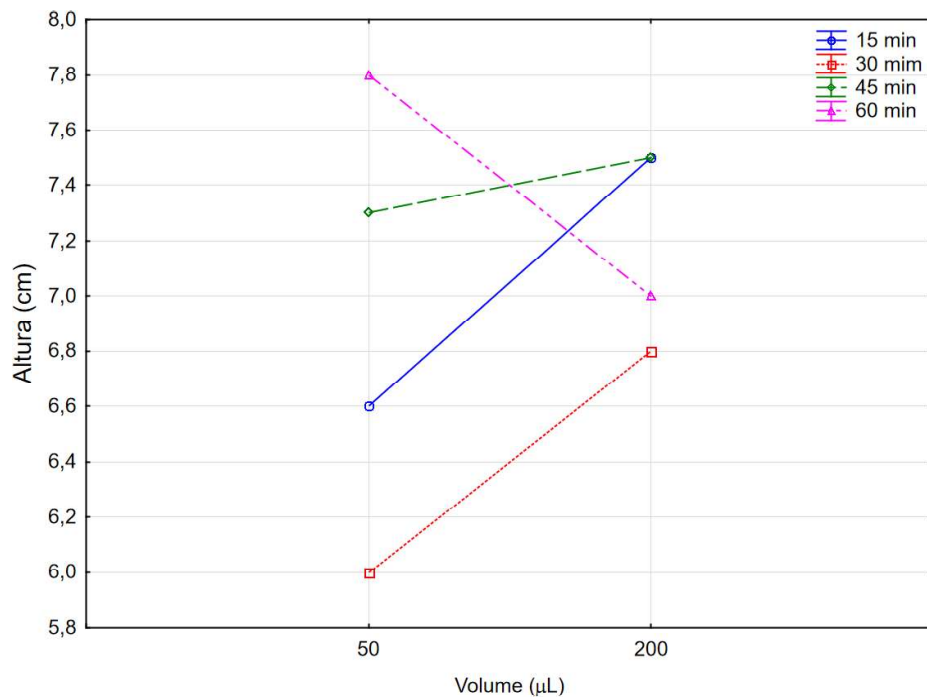
Gashti *et al.* (2013) mostram a perda de peso em amostras de nylon 6,6 tratadas com diferentes tipos e concentrações de protease e lipase. A perda de peso das amostras de PA 6,6 pode ser atribuída à difusão de enzimas proteolíticas e lipolíticas na parte menos orientada da estrutura do polímero, o que torna a PA 6,6 mais suscetível ao ataque enzimático. As proteases são moléculas grandes, de modo que seu ataque não se limita apenas a superfície do polímero em vez disso, eles penetram dentro da fibra, podendo causar essa perda de massa.

O teste de capilaridade neste segundo teste também apresentou resultados semelhantes ao primeiro tratamento, ou seja, tendência de aumento da hidrofiliidade com o volume e tempo de tratamento. A Figura 17 retrata o efeito de interação entre os fatores tempo de tratamento e volume de enzima e a Figura 18 apresenta o efeito do volume de enzima sobre a capilaridade da poliamida. Os gráficos obtidos por meio de uma análise multifatorial sem repetição permitiram visualizar a importância de utilizar maiores volumes de enzima para o ganho da hidrofiliidade, considerando também que a perda de massa não demonstrou valores a serem considerados.

O teste de capilaridade demonstrou que o tempo foi um fator determinante para o aumento da hidrofiliidade, a exceção do tratamento de 60 minutos (Figura 17).

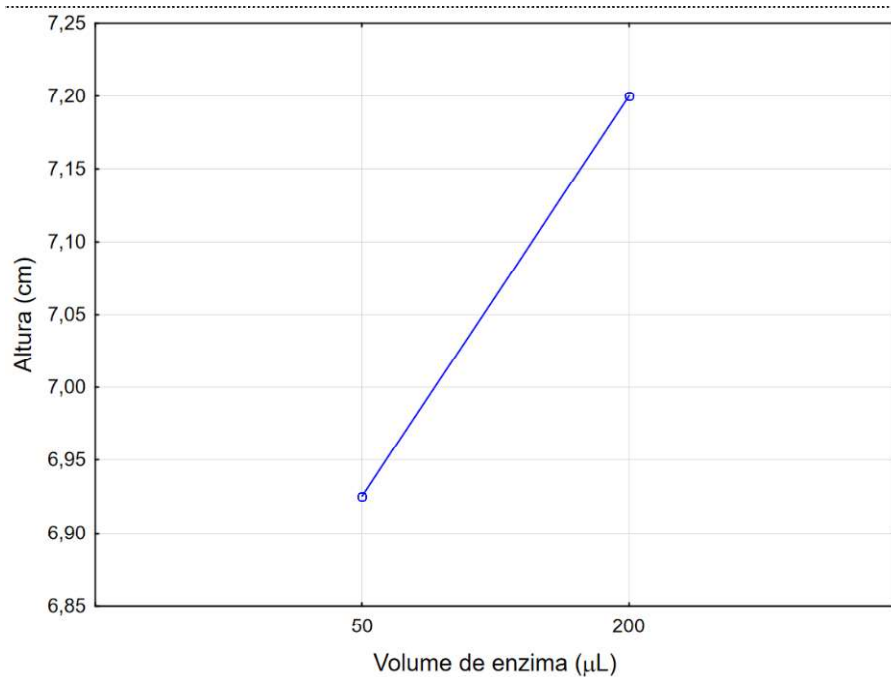
Uma hipótese para esse comportamento pode ser dado pelo fato de que em sistemas enzimáticos tanto o tempo quanto a quantidade de enzima são determinantes para a velocidade de uma reação e nesse trabalho as condições máximas de tempo de 60 minutos e quantidade de enzima de 200 μL podem ter propiciado alterações na poliamida que podem ter agredido a estrutura, produzindo efeito contrário sobre a hidrofiliidade do material. Cabendo ressaltar que é necessário maior número de replicações para corroborar com essa afirmação.

Figura 17 – Comportamento da capilaridade das amostras de poliamida tratadas com Protease A frente ao tempo e volume de enzima.



Fonte: Autor (2019)

Figura 18 – Efeito do volume da enzima Protease A sobre a hidrofilidade da poliamida tratada.



Fonte: Autor (2019)

Analisando o resultado de perda de massa e do incremento de hidrofilidade e tendo em vista o efeito positivo do volume de enzima a 200 µL sobre a capilaridade da poliamida, o tratamento com volume de 300 µL se tornou interessante para as análises. Então, foram selecionados os tratamentos enzimáticos de 50 µL, 200 µL e 300 µL e tempos de tratamento de 30 minutos e 45 minutos para a realização dos processos de tingimento.

Em seguida, outra protease, a Protease B foi testada, utilizando tampão Citrato Ácido Cítrico em pH 5. Por se tratar de uma enzima sólida as soluções mãe partiram de concentrações de 1 g/L, 2 g/L e 5 g/L com volumes de cada solução de 50 µL e 200 µL, mantendo-se o tempo fixo de 30 min, pois foi o tempo que melhor apresentou resultado no teste preliminar anterior.

A Tabela 7 apresenta os dados de variação de massa e capilaridade das amostras submetidas à Protease B.

Tabela 7 – Resultados da análise de variação da massa e capilaridade das amostras submetidas ao tratamento enzimático com a enzima Protease B com 50 e 200 μL .

Concentração da enzima (g/L)	Volume (μL)	Tempo (min)	Variação de massa (%)	Capilaridade Altura (cm)
1	50	30	1,86	5,0
2	50	30	1,47	5,5
5	50	30	1,44	5,0
1	200	30	4,18	4,2
2	200	30	1,81	5,2
5	200	30	1,88	5,2

Fonte: Autor (2019)

Os resultados indicam que a solução mãe de 1 g/L apresentou capilaridade inferior as soluções de 2 e 5 g/L. Como os valores do teste para essas duas últimas soluções mãe são próximos, optou-se por dar continuidade aos testes com 2 g/L.

Como forma de observação de um comportamento de uma enzima oxidativa foram realizados ensaios com Lacase. Os resultados de capilaridade desse tratamento enzimático estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Resultados da análise de variação da massa e capilaridade das amostras submetidas ao tratamento enzimático com a enzima Lacase.

Volume (μL)	Tempo (min)	Variação de massa (%)	Capilaridade Altura (cm)
200	30	0	6,0
50	30	0,24	5,5
Sem tratamento			5,0

Fonte: Autor (2019).

Observa-se que não houve variação importante da massa e também teve um ganho na capilaridade, propriedades alteradas provocadas pela ação da Lacase. A pequena variação da massa também foi observada por Klun, Friedrich, Kržan (2003) que sugeriu que a superfície do PA6.6 e PA6 pode ser modificada por enzimas oxidativas sem reduzir o diâmetro da fibra.

Apesar do ganho da hidrofiliidade com a Lacase os valores foram menores que aqueles obtidos com as enzimas proteases.

Os valores obtidos nos testes preliminares indicam que a continuidade dos ensaios deva seguir com as proteases, que apresentaram maior hidrofiliidade que a lacase, decisão corroborada por Begum *et al.* (2016) que apresentam resultados com um efeito capilar crescente nos tecidos tratados proporcionais ao aumento da concentração de uma protease.

Assim, com os dados obtidos com os ensaios preliminares fez-se a seleção das condições de tratamentos enzimáticos, tendo-se chegado aos tratamentos com a Protease A (solução mãe 75 mL/L) e Protease B (solução mãe 2 g/L), apresentados nas Tabelas 9 e 10, respectivamente, para a continuação dos ensaios de tingimento.

Tabela 9 - Tratamentos enzimáticos com Protease A (solução mãe 75 mL/L)

Enzima	Volume (μ L)	Tempo (min)
Protease A	300	45
	300	30
	200	45
	200	30
	50	45
	50	30

Fonte: Autor (2019)

Tabela 10. Tratamentos enzimáticos com Protease B (solução mãe 2 g/L).

Enzima	Volume - 2 g/L (μ L)	Tempo (min)
Protease B	200	45
	200	30
	50	45
	50	30

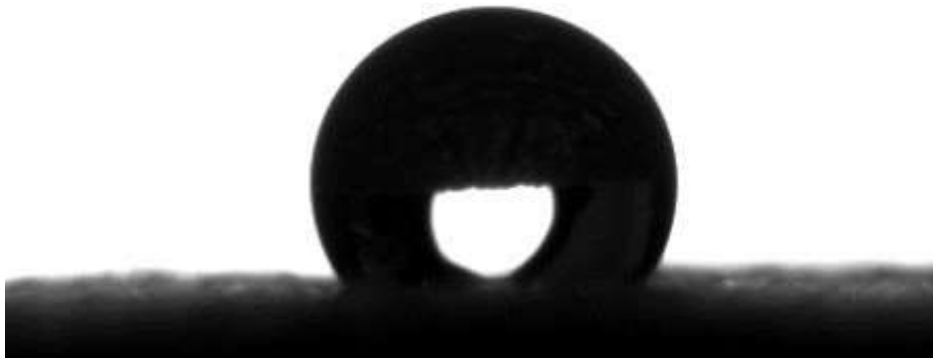
Fonte: Autor (2019)

4.3 ANÁLISE DE HIDROFILIDADE - GONIÔMETRO

Para melhor mensurar a hidrofiliidade das amostras tratadas enzimaticamente, foi realizada a medida do ângulo de contato formado entre a gota d'água e o substrato têxtil. Durante o teste, apenas a amostra sem tratamento foi de possível de ser avaliada, o restante das

amostras tratadas demonstrou alta hidrofiliidade, apresentando absorção de água instantânea, impossibilitando a visualização de um ângulo de contato, sendo então considerado ângulo 0° . O ângulo médio da amostra sem tratamento foi $117,9^\circ$ nos primeiros 9s de análise, valor que caracteriza material hidrofóbico. A Figura 19 mostra a gota formada na amostra sem tratamento durante a análise do goniômetro.

Figura 19 - Gota formada na amostra sem tratamento.



Fonte: Autor (2019)

Esse resultado corrobora com o resultado do teste de capilaridade da poliamida tratada com enzima de Protease, que se apresentou maior que a amostra não tratada. O teste não permitiu estabelecer diferença entre as proteases utilizadas, porém comprova o que é afirmado por Kim e Seo (2013), que a utilização de proteases foi investigada para a preparação das malhas de PA porque ligações amidas sintéticas nas fibras do PA são semelhantes às ligações amidas das proteínas confirmando que processos biocatalíticos foram desenvolvidos para melhorar a hidrofiliidade através da modificação das superfícies.

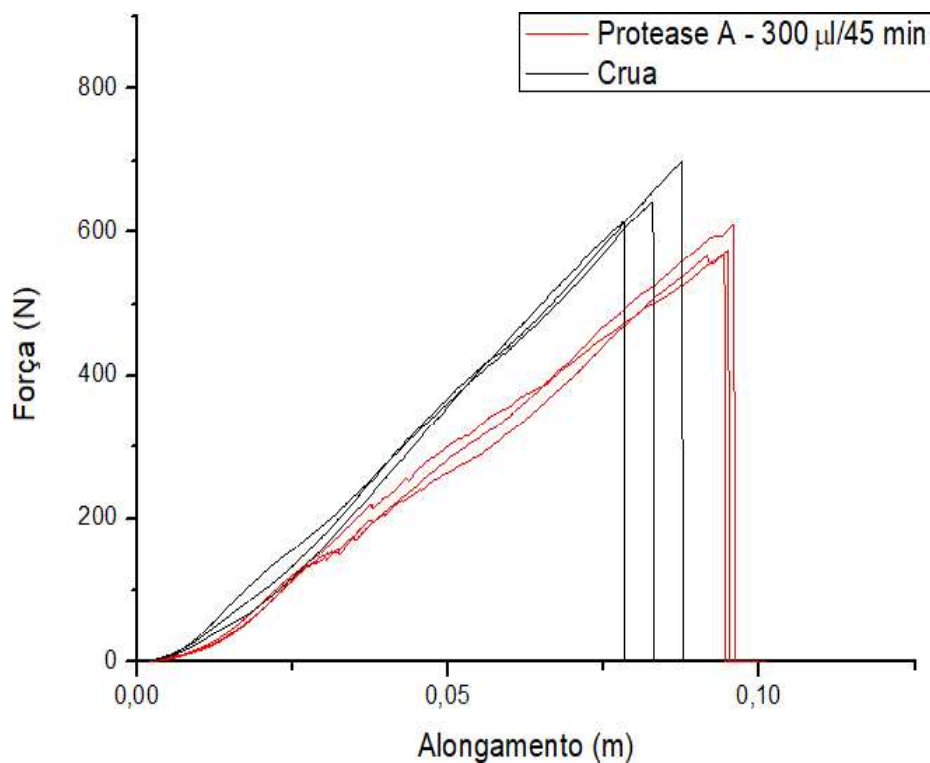
4.4 ENSAIO MECÂNICO – TEXTURÔMETRO

Os ensaios de resistência à tração são extremamente relevantes como forma de verificar os efeitos de insumos têxteis sobre propriedades mecânicas do material, permitindo assim analisar o comportamento do substrato têxtil nos processos os quais são submetidos até chegarem ao produto final. Para a análise de texturômetro da poliamida, foi necessário

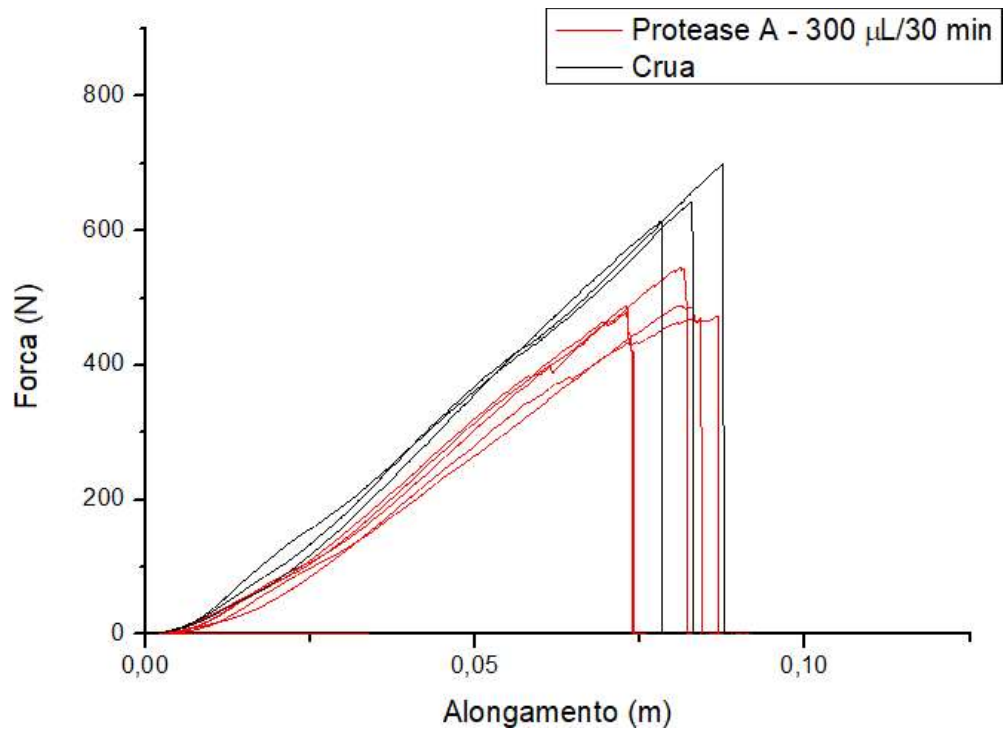
adaptação do equipamento, pois o mesmo não possuía a garra específica para substratos têxteis, então foi necessária a adição de uma fita para maior fixação e não deslizamento da amostra nas garras do equipamento, sem elas, a amostra deslizava e não era possível realizar a análise. Porém, a presença da fita não garante o resultado eficiente do teste. Além disso, o substrato têxtil utilizado é de estrutura de malha, o qual possui boa elasticidade em ambos os sentidos, podendo assim, ocorrer variação na análise.

Os gráficos a seguir irão demonstrar comparativamente a amostra sem tratamento com cada amostra tratada. A Figura 20 compara a amostra sem tratamento com o tratamento com Protease A e a Figura 21 com o tratamento com Protease B.

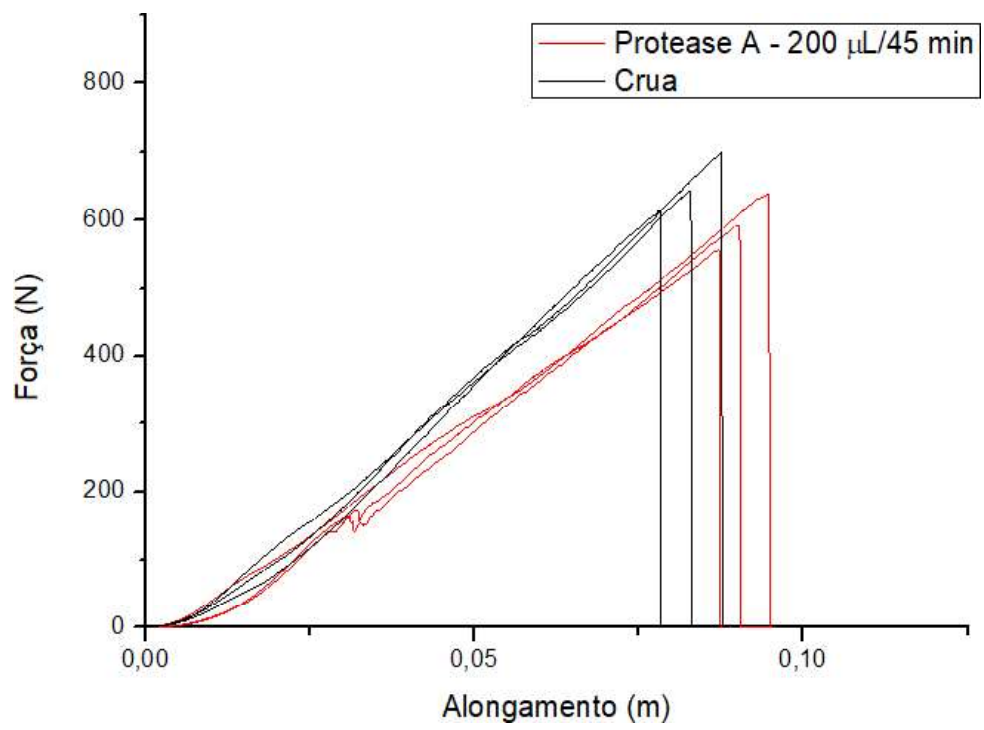
Figura 20 – Gráfico de Força versus Alongamento da amostra crua comparativamente com a amostra tratada com Protease A (a) com 300 μL e 45 minutos, (b) com 300 μL e 30 minutos, (c) com 200 μL e 45 minutos, (d) com 200 μL e 30 minutos, (e) com 50 μL e 45 minutos e (f) com com 50 μL e 30 minutos.



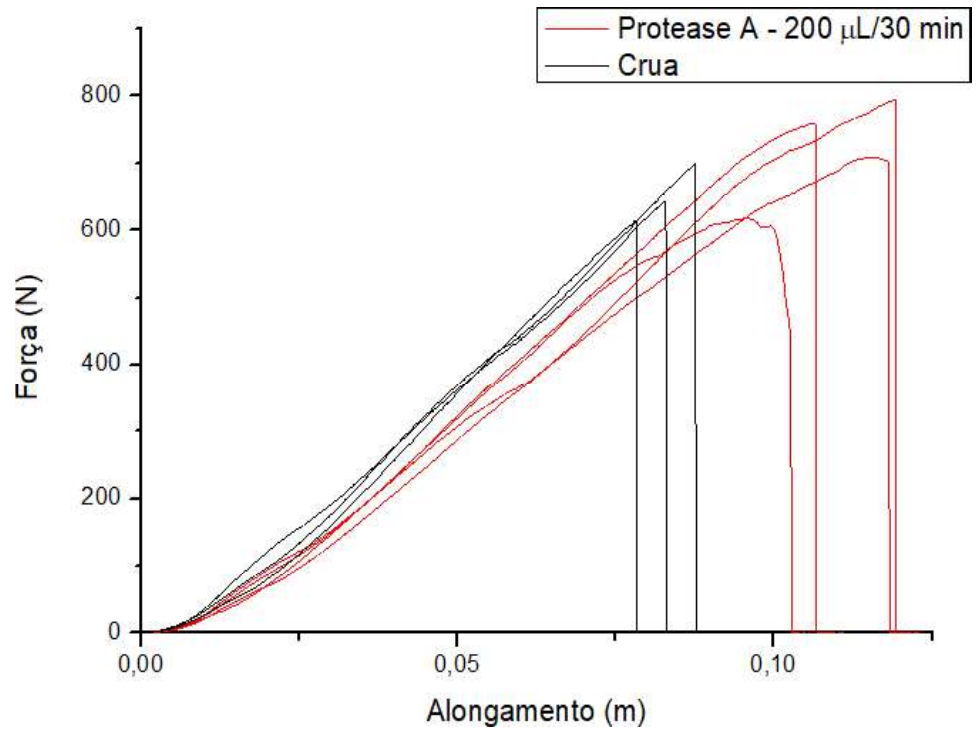
(a)



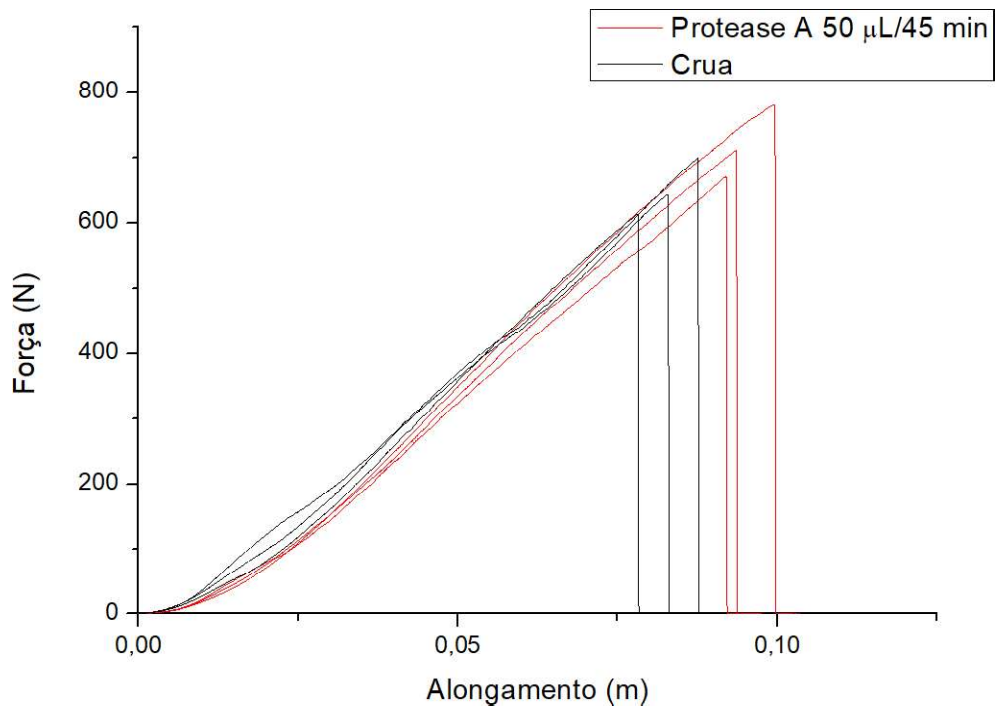
(b)



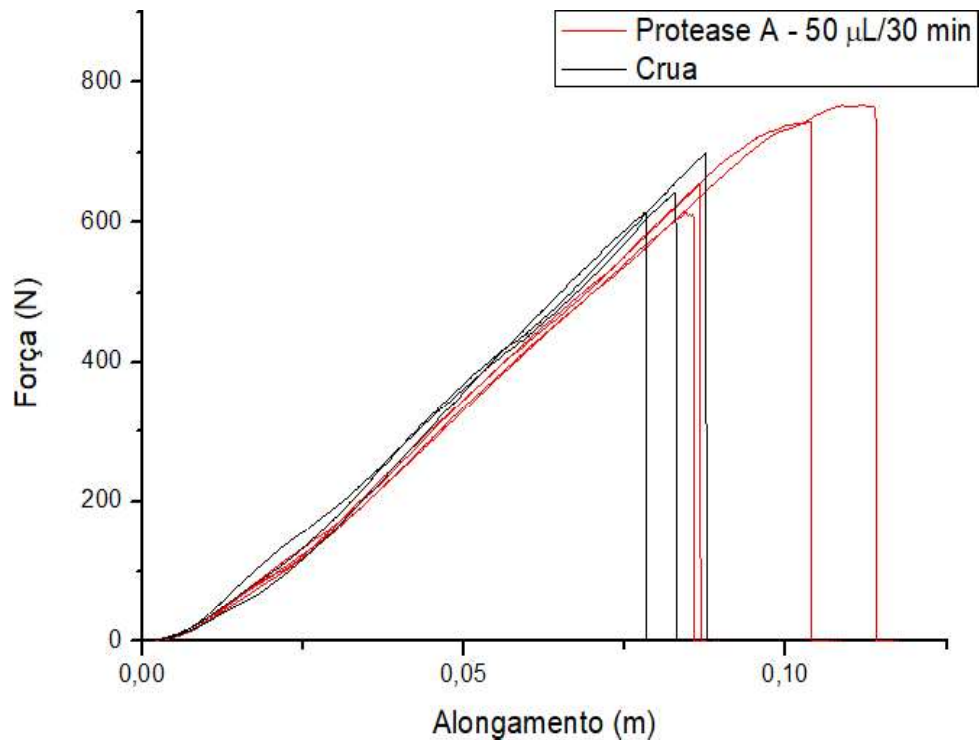
(c)



(d)



(e)



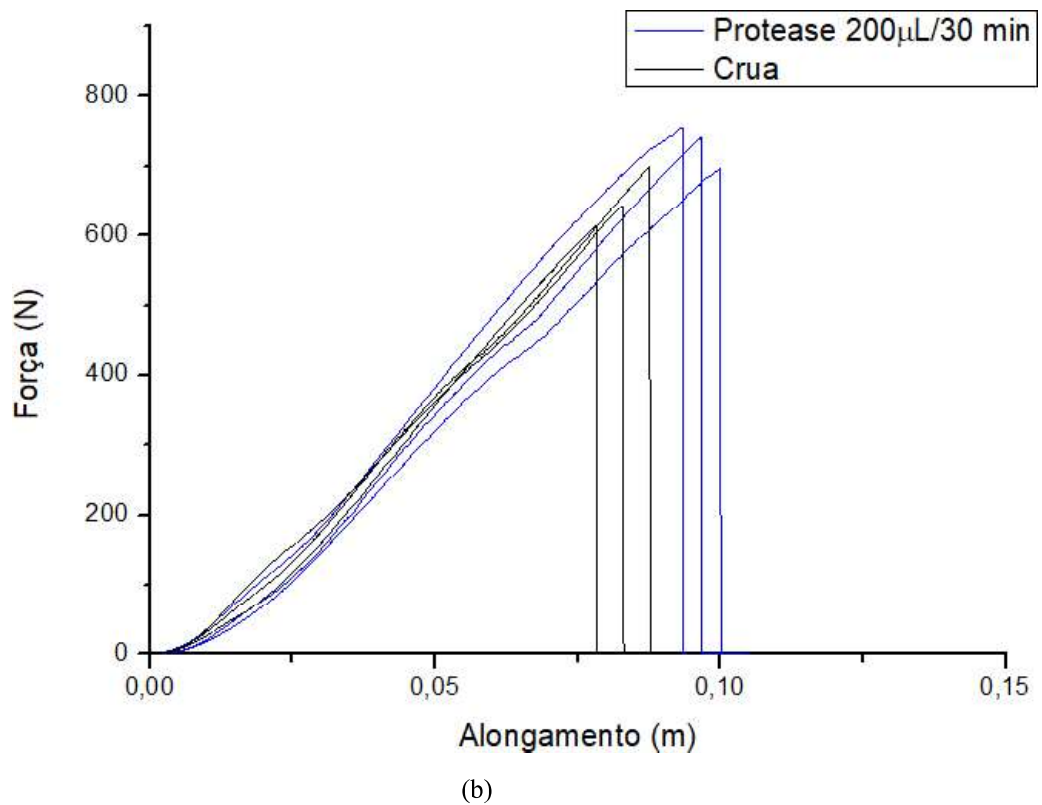
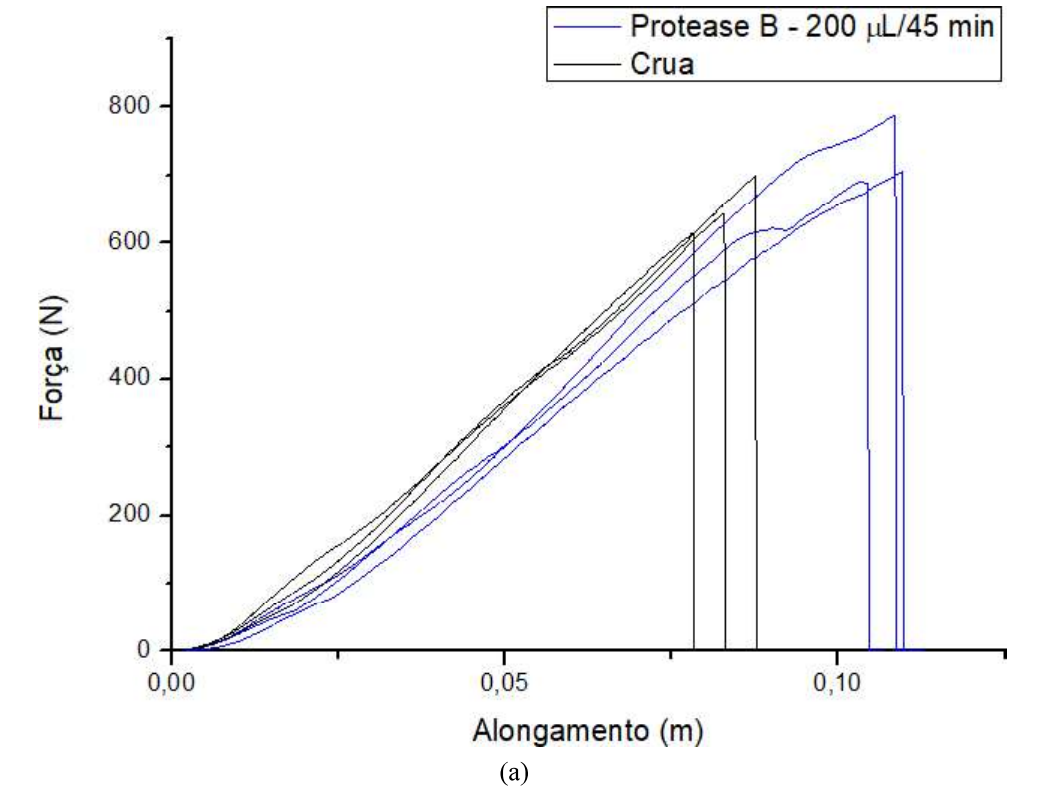
(f)

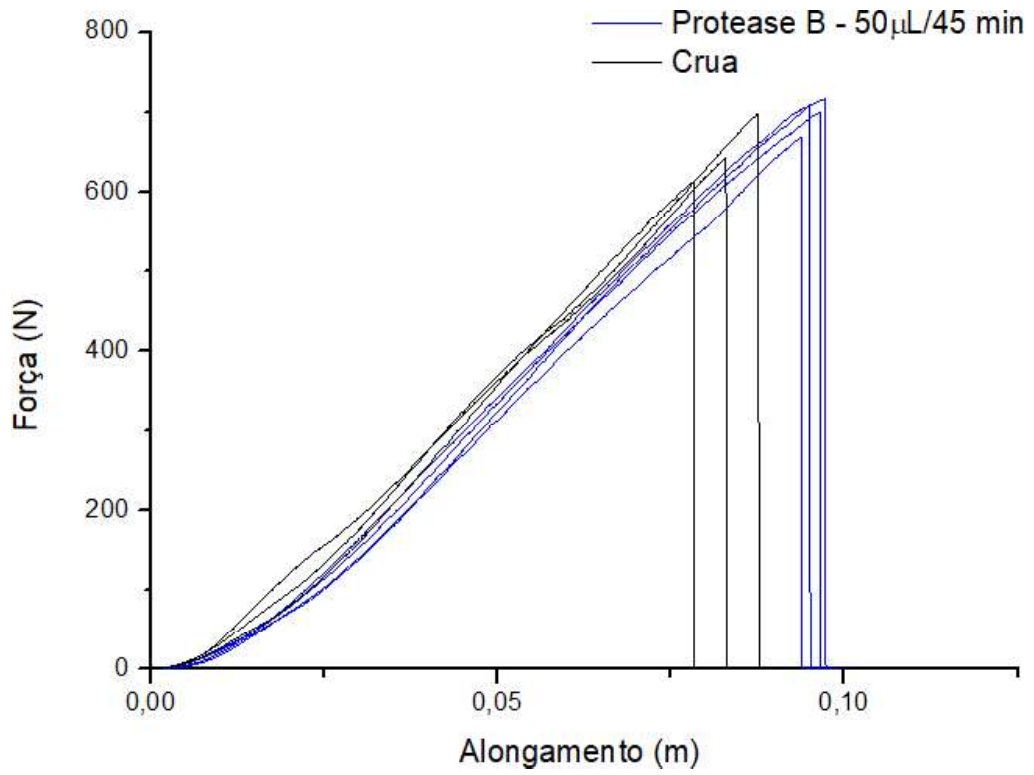
Fonte: Autor (2019)

As amostras tratadas com Protease A apresentaram certa variabilidade na medida de força de ruptura. Entretanto, os gráficos com volume de 300 µL de enzima demonstraram redução desta força. A partir de 200 µL não houve alteração importante considerando valores médios de leitura.

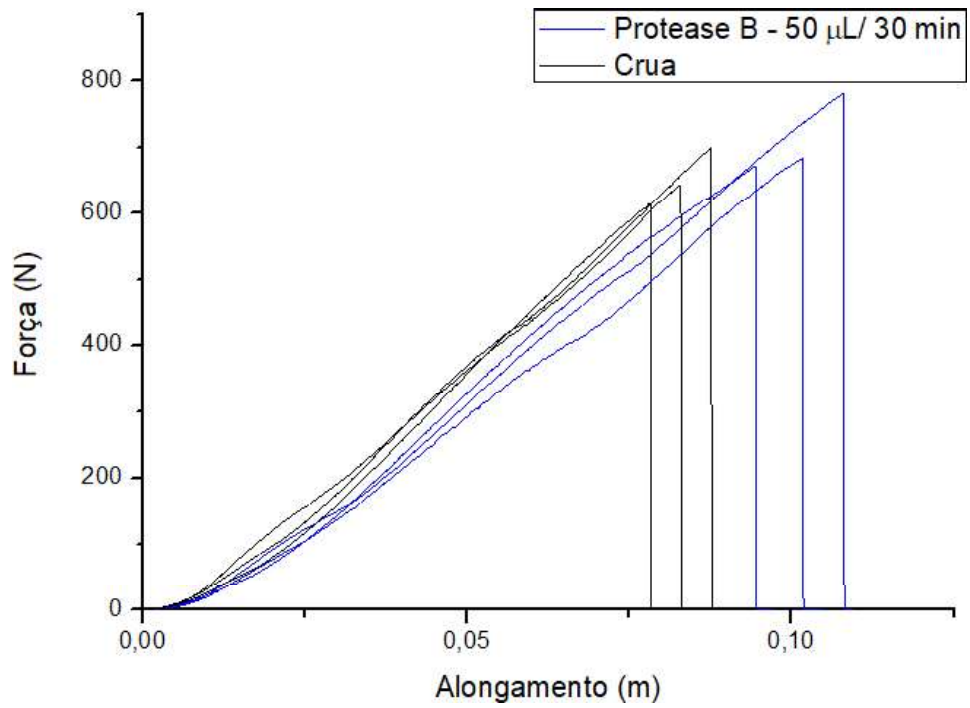
A Figura 21 compara com o tratamento com Protease B, tratamento que provocou ganho no alongamento em relação a amostra não tratada. Em relação à força de ruptura não se observou alteração nos valores médios obtidos.

Figura 21 – Gráfico de Força versus Alongamento da amostra crua comparativamente com a amostra tratada com Protease B (a) com 200 μL e 45 minutos, (b) com 200 μL e 30 minutos, (c) com 50 μL e 45 minutos e (d) com 50 μL e 30 minutos.





(c)



(d)

Fonte: Autor (2019)

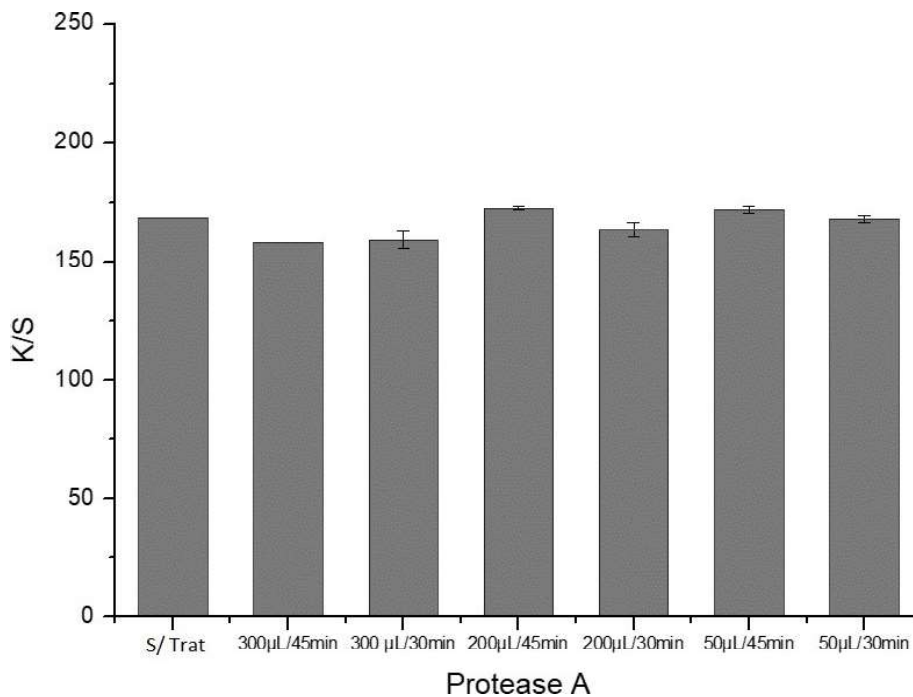
Diante dos resultados, pode-se afirmar que nas condições de tratamento estudadas não ocorrem perdas de resistência consideráveis. Não foi encontrado resultados semelhantes em outros trabalhos a fim de corroborar com os resultados obtidos.

4.5 ENSAIOS DE TINGIMENTO

4.5.1 Intensidade de cor

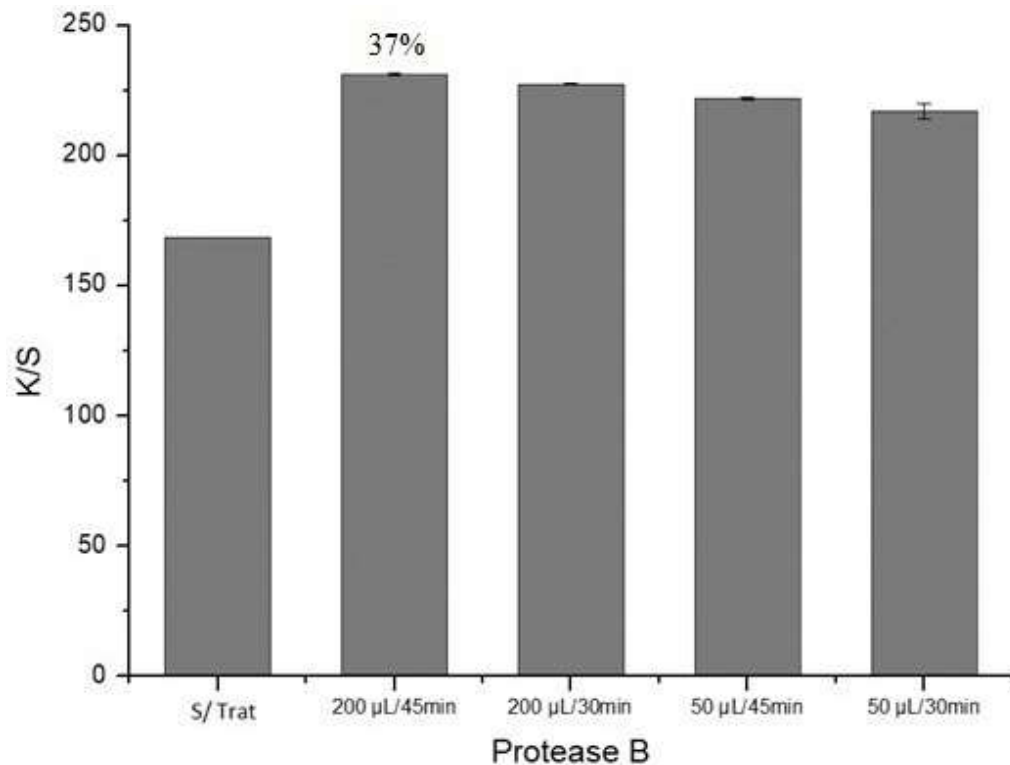
Após as amostras tingidas, foram realizadas medidas de K/S para verificar a influência do pré-tratamento enzimático com as duas proteases sobre a tingibilidade. Os valores médios de intensidade de cor dos tratamentos com a Protease A e com a Protease B, estão apresentados nas Figuras 22 e 23, respectivamente.

Figura 22 – Gráficos de valores de K/S por tratamento enzimático com Protease A. As barras denotam o desvio padrão.



Fonte: Autor (2019)

Figura 23 – Gráficos de valores de K/S por tratamento enzimático com Protease B. As barras denotam o desvio padrão.



Fonte: Autor (2019)

Observando as Figuras 22 e 23 verifica-se que a Protease B apresentou ganhos de K/S em relação a amostra crua, independentemente da condição de pré-tratamento, mas deve-se destacar que os tratamentos com maiores quantidades de enzima foram ainda superiores na força colorística, com ganhos de 37% para o tratamento com 200 µL de Protease B e 45 min.

O ganho de cor obtido pode estar associado com a geração de grupos carboxilas na superfície das fibras de poliamida pela ação da protease, o que aumenta a hidrofiliabilidade (GUEBITZ;CAVACO-PAULO, 2008) e, conseqüente afinidade da malha pela solução de banho. Parvinzadeh (2009) também observou que o tratamento enzimático causou um aumento na absorção do corante na fibra de poliamida e força colorística tornando as amostras tratadas mais escuras. Song, Kim e Lee (2018) justifica que o aumento do valor de K/S é proporcional ao aumento dos grupos amino livres no tecido superfície.

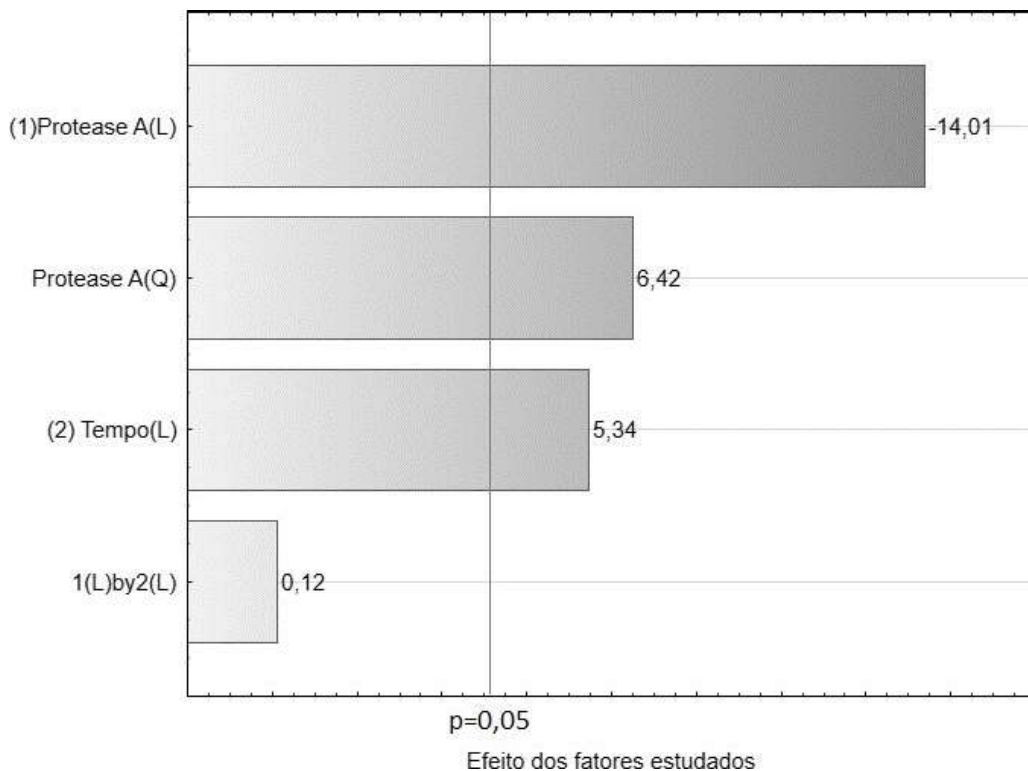
Analisando os dados de tingimento das amostras tratadas utilizando método estatístico multivariado foi possível obter informações sobre a importância dos fatores volume de enzima e tempo de pré-tratamento para a força colorística.

O valor de p é uma medida quantitativa para sustentar o processo de tomada de decisão como evidência. Considerando o nível de significância considerado de 5%, quando o valor de p for menor 0,05 apresenta significância, valor maior que 0,05 demonstra a não significância da análise. Quanto menor o valor de p , maior é a sua significância.

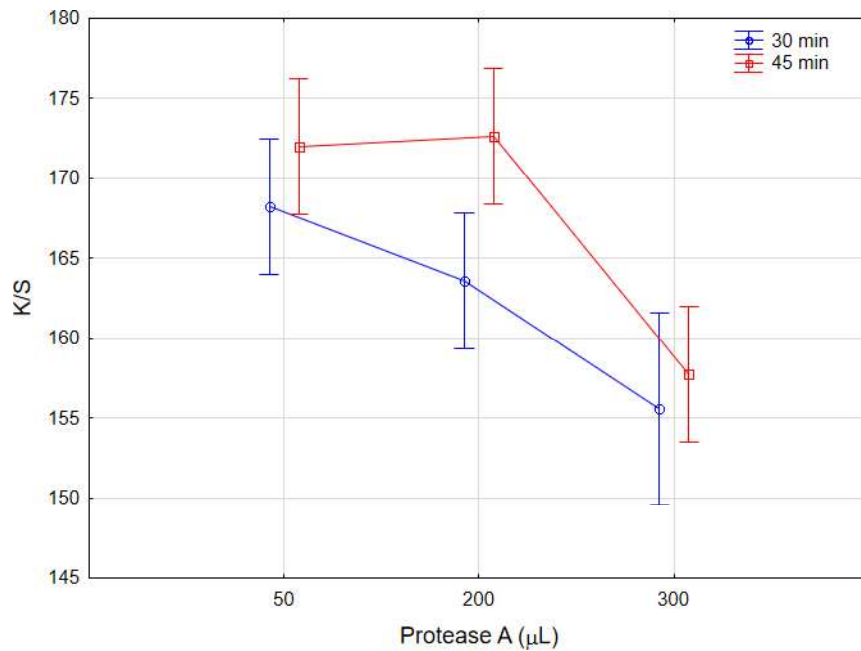
Protease A

Os dados da análise de ANOVA multifatorial do tipo 3x2 dos tingimentos com amostras tratadas com Protease A demonstram que o tempo de tratamento e a quantidade de enzima tem produzem efeito significativo sobre a força colorística. A Figura 24 mostra o Gráfico de Pareto para análise de ANOVA com 5 % de significância.

Figura 24 – (a) Gráfico de Pareto para análise de ANOVA com 5 % de significância. Números depois das barras são os valores dos efeitos de cada fator ensaiado; (b) Gráfico de K/S em função dos fatores ensaiados. As barras denotam o intervalo de confiança.



(a)

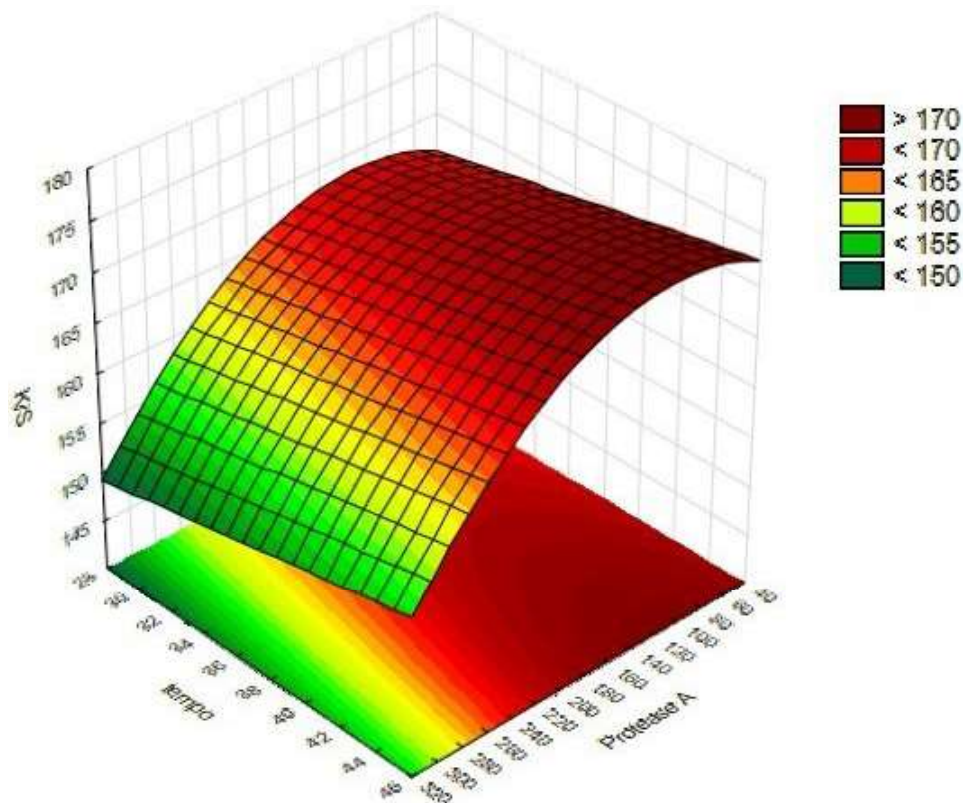


(b)

Fonte: Autor (2019)

No Figura 24 (b) observa-se os resultados de cada tratamento realizado com níveis propostos para cada fator. Observando o comportamento das amostras pré-tratadas, tingidas com corante turquesa o tempo de 45 minutos se mostra proporcionando uma melhora na força colorística, independentemente da quantidade de enzima utilizada. Também pode-se ver que à medida que se aumenta a quantidade de enzima no processo, há um efeito negativo, implicando em redução de K/S. O gráfico de superfície de resposta apresentado da Figura 25, permite visualizar a região de melhor condição de pré-tratamento com a enzima Protease A.

Figura 25 – Gráfico de superfície de resposta que relaciona K/S e as variáveis tempo e volume de Protease A.



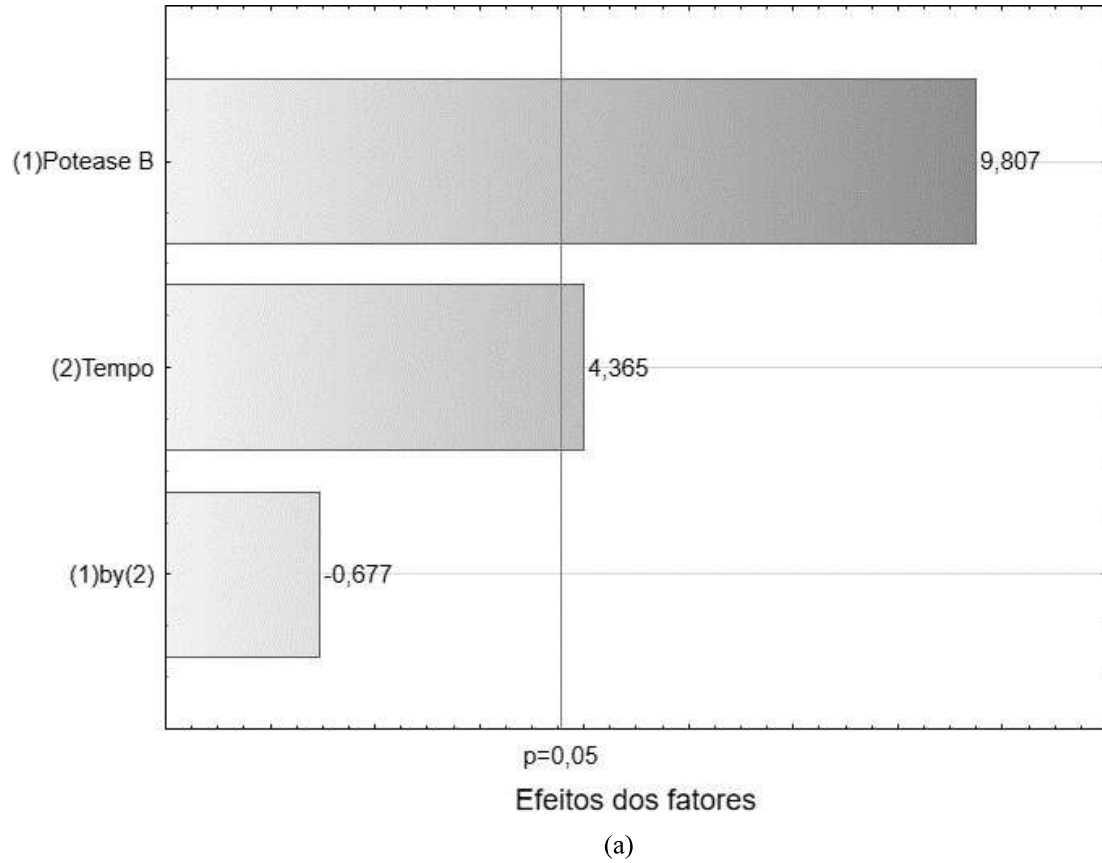
Fonte: Autor (2019)

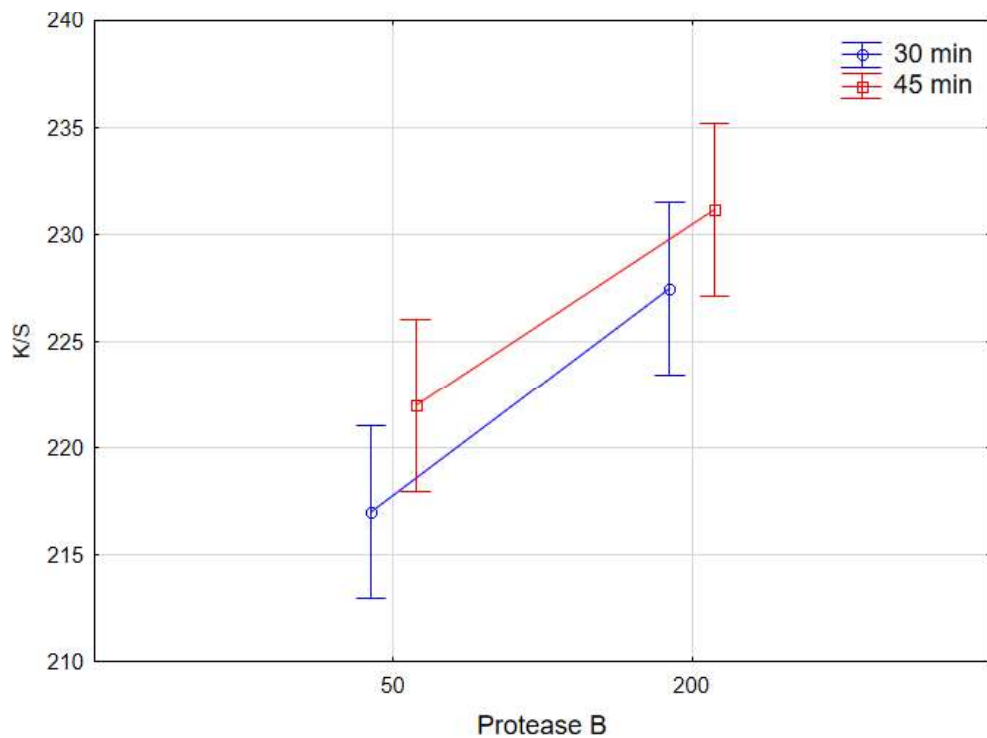
Por meio da superfície de resposta pode-se ver a região de máximo de rendimento de força colorística de tratamento com protease A, sendo os valores da ordem de 172 μ L de enzima e 38 min adequados para o pré-tratamento. Essa análise demonstra as melhores condições para o caso de um pré-tratamentos com Protease A. Nessa condição há ganhos significativos de K/S quando comparado com a amostra sem tratamento enzimático. Essa conclusão se fez possível com um teste T em que se registra que valores de K/S maiores de 172 são significativamente superiores a 167,8 obtido com amostra sem ser tratada (p-value = 0,04213).

PROTEASE B

A análise multifatorial utilizada com os dados de tingimento de amostras pré-tratadas com Protease B foram do tipo planejamento fatorial completo 2^2 com repetição em cada ponto. O resultado das análises de ANOVA com 5 % de significância são apresentados na Figura 26.

Figura 26 – (a) Gráfico de Pareto para análise de ANOVA com 5 % de significância. Números depois das barras são os valores dos efeitos de cada fator ensaiado; (b) Gráfico de K/S em função dos fatores ensaiados. As barras denotam o intervalo de confiança.





(b)

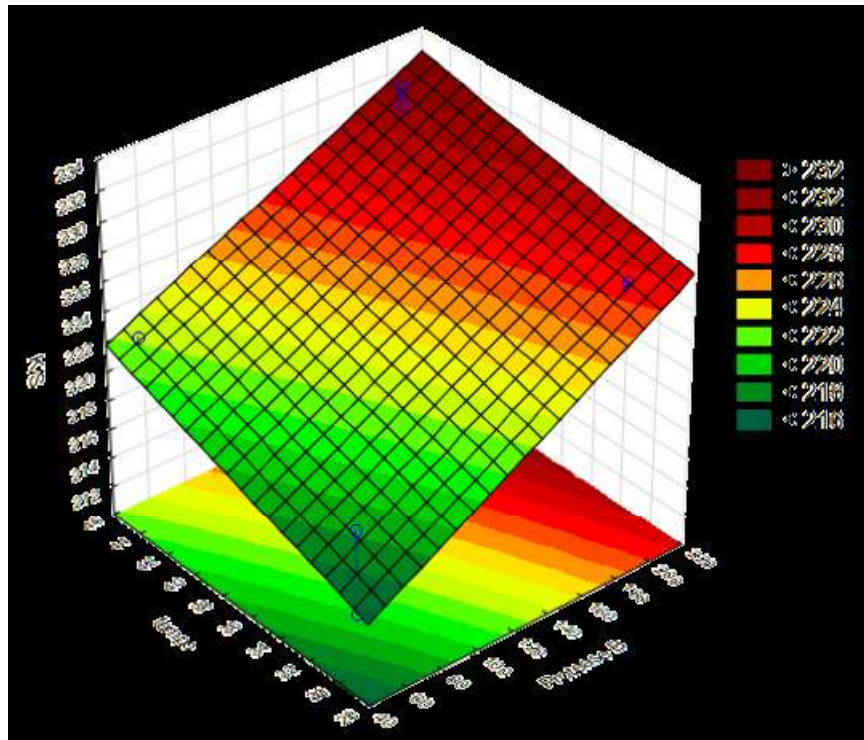
Fonte: Autor (2019)

Os resultados da análise estatística multivariada permitem verificar que ambos os fatores estudados, tempo e volume de enzima Protease B, são significativos para o ganho de K/S e que não há interação entre os fatores que contribua significativamente para a resposta.

Diferentemente do que se observou com a Protease A, os tratamentos com Protease B, além de ganhos de força colorística superiores, também mostrou que com maiores quantidade de enzima observa-se ganhos em K/S, sendo esse fator o que produziu maiores efeitos sobre a resposta, com valores de 9,8.

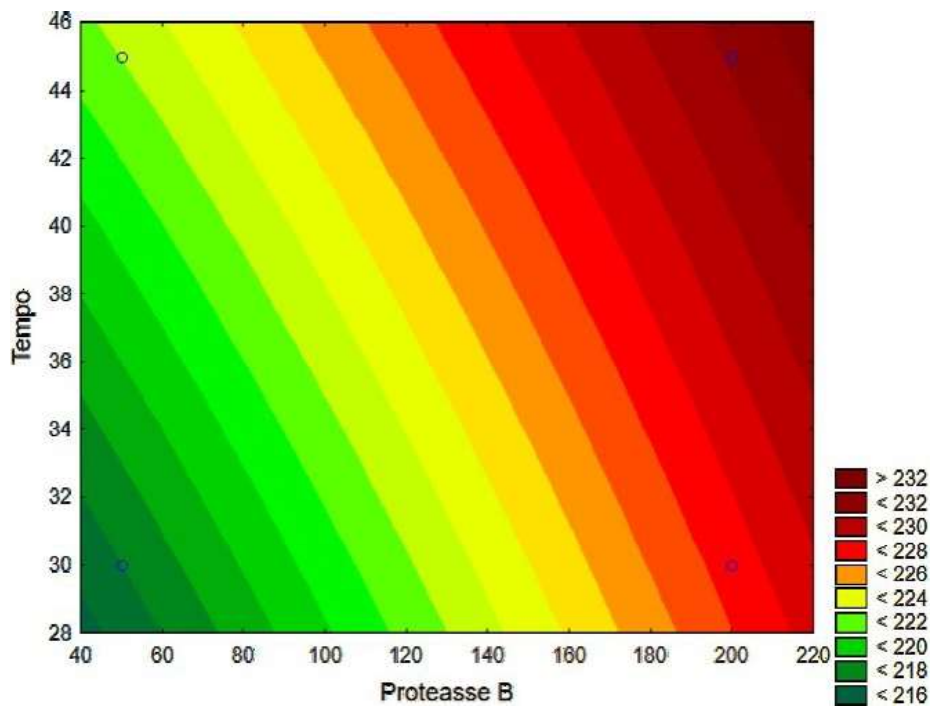
Apesar de não terem sido conduzidos outros tratamentos para a obtenção de uma superfície de resposta que permitisse a determinação de efeitos quadráticos, com conseqüente modelo de regressão otimizado, a Figura 27 apresenta a superfície de resposta para os ensaios com amostras tratadas com Protease B. O modelo linear da superfície de resposta que relaciona K/S e as variáveis tempo e volume de Protease B apresentou um coeficiente de determinação R^2 de 0,9317, o que demonstra um bom ajuste do modelo linear. A Figura 28 apresenta a Curva de nível da relação entre tempo e volume de enzima Protease B para a força colorística.

Figura 27 – Gráfico de superfície de resposta que relaciona K/S e as variáveis tempo e volume de Protease B.



Fonte: Autor (2019)

Figura 28 – Curva de nível da relação entre tempo e volume de enzima Protease B para a força colorística.



Fonte: Autor (2019)

Os gráficos de superfície de resposta ilustram os resultados já observados na ordem de grandeza dos efeitos, valores mais alto de tempo e maiores volume de enzima Protease B favorecem o ganho de força colorística.

Os valores de K/S significativamente maiores ($p\text{-value} < 0,003$ para todos os tratamentos segundo teste T) com os tratamentos com a Protease B permite que seja utilizado menores quantidade de corante para alcançar cor com K/S da ordem de 167 (valor da amostra não tratada). Esse resultado pode significar ganhos financeiros para o processo, uma vez que é possível tingir com uma quantidade menor de corante.

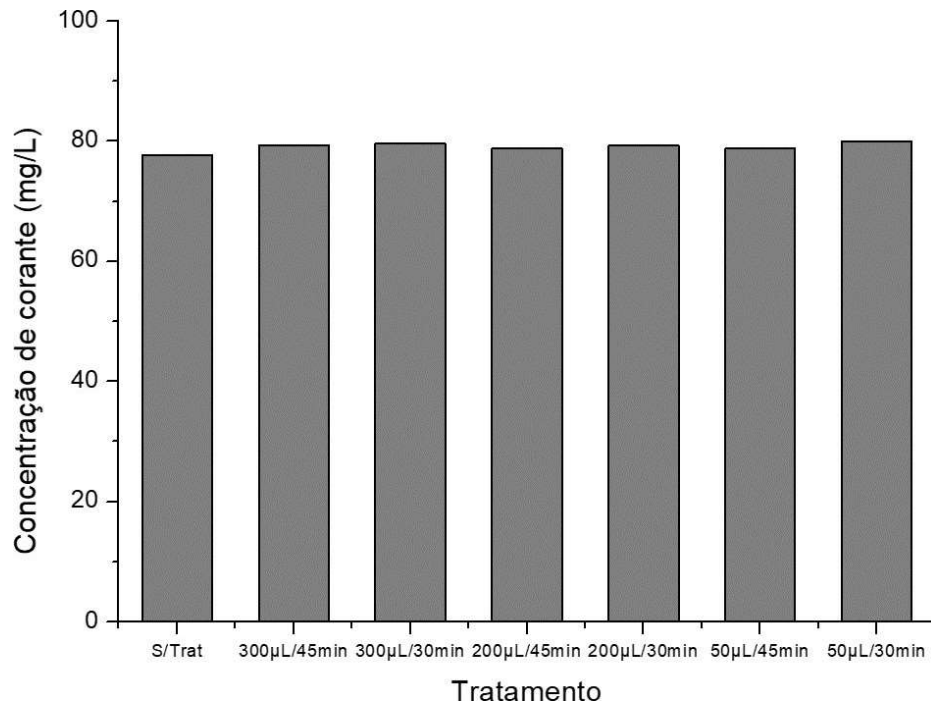
4.5.2 Esgotamento do Banho

O tingimento das amostras com e sem pré-tratamento com proteases também foi avaliado com a quantificação de corante residual do banho de tingimento, o que dá a informação sobre o esgotamento do banho, ou seja, de quanto corante permaneceu no banho após o tingimento e não reagiu com a fibra. Com auxílio da curva de calibração através das absorvâncias obtidas foi possível descobrir a concentração de corante do corante presente no banho residual.

A Figura 29 mostra a análise dos banhos de esgotamento das amostras tratadas com Protease A, não apresentando um resultado positivo quanto ao esgotamento do banho.

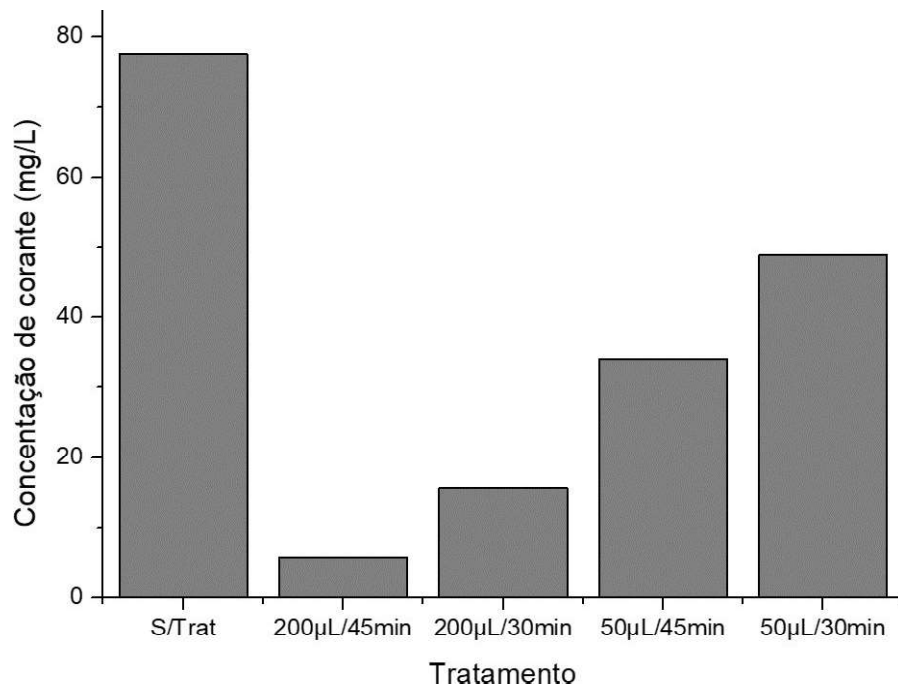
Já as amostras tratadas com Protease B, apresentaram resultados positivos de esgotamento, apresentando um comportamento linear de volume de enzima utilizado com a concentração de corante obtida no banho, ou seja, quanto maior o volume de enzima melhor o esgotamento do banho, conforme a Figura 30.

Figura 29 – Gráficos de concentração de corante nos banhos de esgotamento das amostras tratadas com Protease A comparativamente com a amostra sem tratamento.



Fonte: Autor (2019).

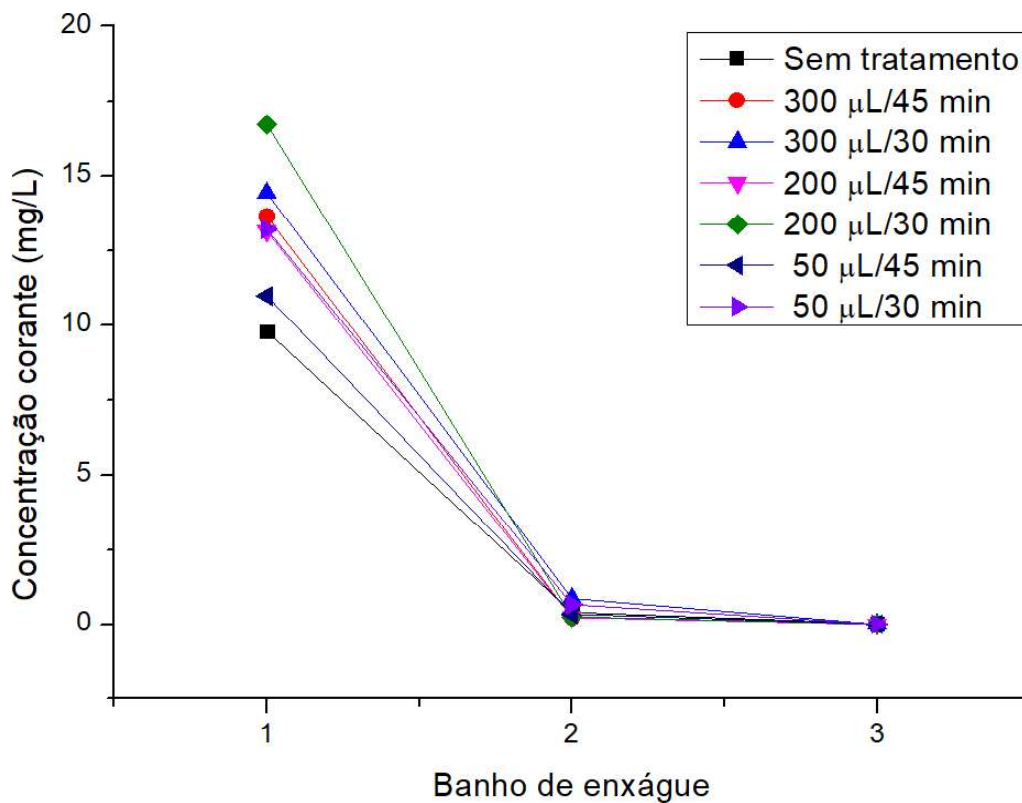
Figura 30 – Gráficos de concentração de corante nos banhos de esgotamento das amostras tratadas com Protease B comparativamente com a amostra sem tratamento.



Fonte: Autor (2019).

Além do esgotamento do banho, foi analisado o resíduo de corante presente nos banhos de enxague. As amostras tratadas com Protease A, não apresentaram ganhos quando comparadas com a amostra sem tratamento. Nestas amostras vê-se a necessidade da realização de três enxagues para a remoção total de corante não fixado na fibra, conforme mostra a Figura 31.

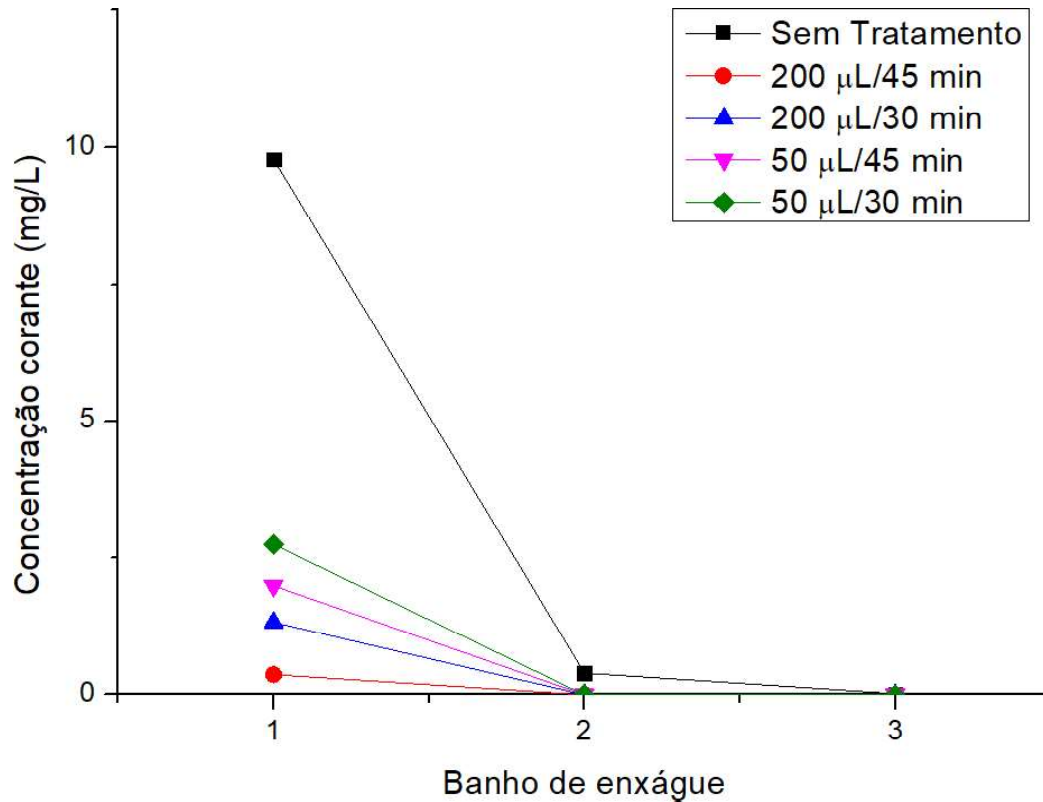
Figura 31 – Gráficos de concentração de corante nos banhos de enxague das amostras tratadas com Protease A comparativamente com a amostra sem tratamento.



Fonte: Autor (2019).

As amostras tratadas com Protease B, apresentam ganhos quanto aos banhos de enxague conforme mostra a Figura 32, tendo em vista que com apenas dois enxagues já se pode obter a remoção completa de corante não fixado na fibra, tornando o banho incolor, com zero concentração de corante.

Figura 32 – Gráficos de concentração de corante nos banhos de enxágue das amostras tratadas com Protease B comparativamente com a amostra sem tratamento.



Fonte: Autor (2019).

Os gráficos dos banhos de esgotamento e dos banhos de enxágue correspondem aos resultados obtidos em força colorística. Com esse ensaio foi possível verificar visualmente o esgotamento dos banhos, os quais se apresentaram de coloração menos intensa quando tratadas com Protease B, o que permite afirmar que as amostras tratadas com esta protease, de modo geral, apresentaram um melhoramento gradual do esgotamento dos banhos, ou seja quanto maior o volume de enzima utilizado, melhor o esgotamento do banho. Comportamento que não ocorre com as amostras tratadas com Protease A.

Não existem dados que confirmem por qual motivo a Protease B apresentou melhores resultados, porém, indícios permitem acreditar que como o tratamento enzimático das amostras tratadas com Protease B foi realizado em pH levemente ácido (pH 5,0) e pôr a fibra de poliamida ter elevado desempenho em meio ácido, o resultado foi superior comparada as amostras tratadas com Protease A. Pela Protease B se apresentar no estado sólido, o encapsulamento pode ter

aumentado a resistência da enzima ao meio, podendo assim aumentar a efetividade do tratamento.

4.5.3 Manchamento das amostras

Cada amostra tingida foi submetida a 4 leituras de ΔE e o ΔE_m caracteriza a existência ou não de manchas no tecido, informando a homogeneidade da cor. Todas as amostras apresentam uniformidade em relação a sua cor. Na Tabela 11 a seguir é possível verificar a não presença de manchas no substrato. As medidas foram feitas em duplicata.

Tabela 11 – Média dos valores de ΔE de cada leitura e o resultado de ΔE_m das amostras com e sem tratamento enzimático.

Enzima	Amostra	ΔE_{m1}	ΔE_{m2}	ΔE_m
-	Sem tratamento	0,102	0,115	0,108
	300 μ L 45'	0,092	0,107	0,099
Protease A	300 μ L 30'	0,072	0,062	0,067
	200 μ L 45'	0,075	0,092	0,083
	200 μ L 30'	0,100	0,092	0,096
	50 μ L 45'	0,055	0,082	0,068
	50 μ L 30'	0,127	0,065	0,096
Protease B	200 μ L 45'	0,085	0,072	0,078
	200 μ L 30'	0,112	0,092	0,102
	50 μ L 45'	0,067	0,090	0,078
	50 μ L 30'	0,080	0,062	0,071

Fonte: Autor (2019)

As análises de uniformidade foram realizadas a fim de comprovar que não ocorreu o depósito de maiores concentrações de enzima em determinados pontos das amostras, fator que além de dispersão, temperatura de tingimento, pH e tempo de aquecimento poderia influenciar na cor e no aparecimento de manchas. Em tendo apresentado resultados que demonstraram homogeneidade pode-se dizer que as enzimas tiveram ação uniforme em toda a superfície da malha de poliamida.

4.5.4 Solidez a fricção a úmido

As amostras apresentaram alta solidez à fricção a úmido, amostras sem tratamento enzimático apresentaram resultados inferiores de desempenho quando comparadas com as amostras com tratamento.

Na Tabela 12, é possível observar as notas atribuídas às amostras testadas quanto à solidez à fricção a úmido.

Tabela 12 – Resultado da Solidez a fricção a úmido Protease A.

Enzima	Amostra	Nota
Protease A	300 µL 45'	4/5
	300 µL 30'	4/5
	200 µL 45'	4/5
	200 µL 30'	4
	50 µL 45'	4
	50 µL 30'	3/4
Protease B	200 µL 45'	5
	200 µL 30'	4/5
	50 µL 45'	4/5
	50 µL 30'	4

Fonte: Autor (2019)

A amostra sem tratamento recebeu nota 3/4, nota semelhante à da amostra com menor tratamento enzimático e com menor tempo da Protease A. As amostras tratadas com Protease B tiveram melhor solidez a fricção a úmido que as amostras tratadas com Protease A.

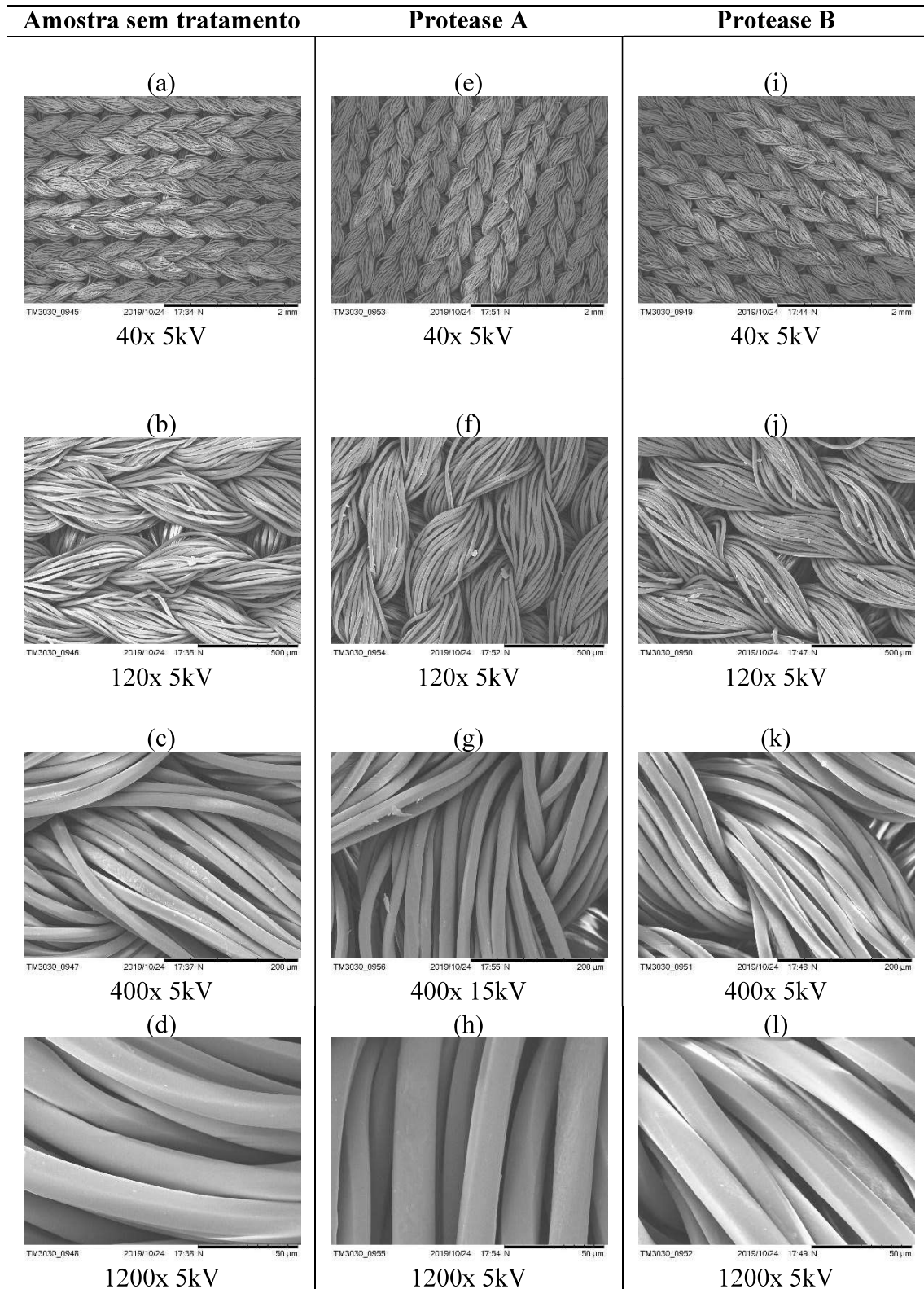
A alta solidez a fricção a úmido, deve-se a alta substantividade do corante ácido com a fibra de poliamida. As amostras tratadas receberam nota melhor, afirmando assim, que a presença da enzima auxilia na fixação do corante na fibra, pois a enzima aumenta o número de cargas positivas, aumentando assim tingibilidade.

3.3 MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA

A análise de microscopia eletrônica de varredura, permite a visualização comparativa da superfície das amostras, sem tratamento e com tratamento enzimático. As imagens de MEV conforme a Figura 33, são das amostras sem tratamento e das amostras tratadas com Protease A e B de maior tempo (45 minutos) e maior concentração (300 μL para Protease A, 200 μL para Protease B). As imagens demonstram a presença de um pequeno depósito na malha, provavelmente relacionado com impurezas no substrato.

Com a ampliação das micrografias não foi possível observar deposição de enzima na superfície. Não foram encontrados resultados semelhantes em outros trabalhos com intuito de colaborar com os resultados obtidos

Figura 33 – Análise de MEV das amostras 100% poliamida sem tratamento e funcionalizadas com enzima, com ampliação de 40x, 120x, 400x e 1200x.



Fonte: Autor (2019)

5 CONCLUSÃO

A utilização de enzimas tem apresentado alto potencial para a modificação da superfície de têxteis no incremento de propriedades de tingimento através do aumento de hidrofilidade de fibras de poliamida.

A hidrofilidade da malha após o tratamento enzimático apresentou um aumento considerável, com melhoria no efeito capilar e absorção de água imediata, fato que não ocorria com a amostra de poliamida sem o tratamento, a qual se apresenta com características de hidrofobicidade (ângulo de contato de aproximadamente 118°). O que se confirma com o teste de capilaridade, o qual as amostras tratadas enzimaticamente apresentaram maior ganho capilar comparadas com amostras não tratadas. O ganho de hidrofilidade obtidos os tratamentos enzimáticos foram maiores com as enzimas de protease. A absorção imediata de água é um fator que favorece o tingimento por esgotamento.

As amostras tratadas com Protease B, tiveram resultado de esgotamento dos banhos de tingimento superior no tingimento ácido com corante Turquesa A-G, apresentando uma diminuição de concentração de corante no banho de acordo com o aumento de volume de enzima e de tempo de tratamento. O ganho em força colorística, aliado com a possibilidade de redução no número de banhos de enxague levam a ganhos financeiros e ambientais. A redução de corante promovida pelo maior esgotamento e redução do consumo de água são condições que empresas buscam para melhor adequação do processo e de sustentabilidade no seu conceito de economia, sociedade e meio ambiente. O aumento de K/S das amostras tratadas com Protease B, chegou a 37% para o tratamento com 200 μ L e 45 minutos, resultados que não foram tão satisfatórios para Protease A.

Os resultados de ensaios mecânicos demonstram que o uso de enzimas nas condições estudadas não acarreta perdas de resistência consideráveis, efeito este que está de acordo com as pequenas variações de massa observados nos testes preliminares.

Imagens de Microscopia eletrônica de varredura, mostram um pequeno depósito de enzima nas malhas após o tratamento, porém a homogeneidade das amostras tingidas demonstra que o tratamento enzimático não causa manchas, confirmando que o pequeno depósito não causa prejuízos ao substrato de poliamida, além disso o MEV também confirma a estrutura de malha Interlock utilizada.

O teste de solidez a fricção a úmido mostra alta eficiência, apresentando pouca migração, tendo altas notas de acordo com a escala de cinza.

Deste modo, este trabalho de conclusão de curso permite adquirir conhecimento do tema escolhido, o qual tem crescido no ramo da indústria têxtil.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos neste trabalho de conclusão de curso, pode-se citar sugestões para trabalhos futuros:

- i. Avaliar aplicação em estrutura de tecido;
- ii. Realizar o tratamento enzimático alterando-se os valores de pH, temperatura, concentração de enzimas e agitação mecânica;
- iii. Testar outras enzimas;
- iv. Realizar tingimento em menores tempos e temperaturas;
- v. Fazer teste de solidez a lavagem doméstica;
- vi. Aumentar o número de replicações;
- vii. Avaliar os resultados de solidez a fricção a úmido no espectrofotômetro;
- viii. Realizar comparação com processo químico convencional.

REFERÊNCIAS

- ABIT. **Brazil: Industrial Consumption of Fibers and Filaments - 1970 to 2018**, 2019. Disponível em: <<https://bit.ly/34kP31p>>. Acesso em: 29 out 2019.
- ABREU, M. C. S.; FILHO, J. C. L. S.; OLIVEIRA, B. C.; JÚNIOR, F. L. H. Perfis estratégicos de conduta social e ambiental: estudos na indústria têxtil nordestina. **Gest. Prod.**, v. 15, n. 1, p. 156-172, 2008.
- ALCÂNTARA, M. R.; DALTIM, D. A química do processamento têxtil. **Química Nova**, v. 19, p. 320-330, 1996.
- ALVES, L. A. Síntese e caracterização de poliamida a partir do produto natural norbixina e o fármaco dapsona. **Tese de mestrado, IFPI**. Teresina, 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL. **Perfil do setor**. Disponível em: <<http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>> acessado em 10 de ago. de 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 12060**: Materiais têxteis - Determinação do número de carreiras/cursos e colunas em tecidos de malha - Método de ensaio. Rio de Janeiro, p. 1-2, 1991.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 11912**: Determinação da resistência à tração e alongamento de tecidos planos (tira), 2016. 7 p.
- 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.
- BANERJEE, P. K. Principles of fabric formation. **CRC Press**, 2015.
- BASSANI, A.; PESSAN, L.; HAGE, E. Propriedades Mecânicas de Blendas de Nylon-6/Acrilonitrila-EPDM-Estireno (AES) Compatibilizadas com Copolímero Acrílico Reativo (MMA-MA). Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 12, nº 2, p. 102-108, 2002.
- BEGUM, Setara et al. Surface Modification of Polyamide 6,6 Fabrics with an Alkaline Protease – Subtilisin: a. **Journal Of Engineered Fibers And Fabrics**, Zhejiang, 2016.
- BERGAMASCO, Daives Arakem. Tratamento Corona: Nova aplicação para a indústria têxtil no beneficiamento de palha de seda. **Química Têxtil: Órgão Oficial da Associação Brasileira de Químicos e Coloristas Têxteis**, São Paulo, p.6-56, jul. 2019.

BHOGLE, S. Case study on wastewater disposal practices and likely treatment options in textile processing units in Tamil Nadu. **TIDE**, Bangalore, 2007.

BOARD, N. The complete technology book on textile spinning, weaving, finishing and printing. **Paperback**, 2017.

CHOUDHURY, A. K. R. IN MUTHU, S. S. Sustainable fibres and textiles. **Woodhead Publishing**, 2017.

CLARK, M.; Handbook of textile and industrial dyeing, volume 1: principles, processes and types of dyes. **Woodhead Publishing**, 2011.

COLEMAN, M.; PAINTER, P; **Fundamentos De Ciencia De Polimeros**. Ed. 08-1996.

DAMASCENO, S. M. B.; SILVA, F. T.; FRANCISCO, A. C. Sustentabilidade do processo de tingimento do tecido de algodão orgânico. **XXX Encontro Nacional de Engenharia de Produção**. São Carlos, 2010.

DASGUPTA, S; HAMMOND, WB. & GODDARD, WA. Estruturas de cristal e propriedades de polímeros de nylon a partir da teoria. **Jornal da Sociedade Americana de Química**, 118 (49), 1996.

DEOPURA, B. L.; PADAKI, N. V. EM SINCLAIR, R. Textiles and Fashion: materials, design and technology. **Woodhead Publishing**, 2015.

FILHO, W. L.; ELLAMS, D.; HAN, S.; TYLER, D.; BOITEN, V. J.; PAÇO, A.; MOORA, H.; BALOGUN, A.L. A review of the socio-economic advantages of textile recycling. **Journal of Cleaner Production**, v. 218, p. 10-20, 2019.

FORGIARINI, E. Degradação de corantes e efluentes têxteis pela enzima horseradish peroxidase (HRP). Dissertação de Mestrado submetida ao **Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina**. Florianópolis, 2006.

GACÉN, J. Fibras de Poliamida Desarrollo y Previsiones. **BOL. INTEXTAR**, N? 91, 1987.

GASHTI, Mazeyar Parvinzadeh et al. ENZYMATIC SURFACE HYDROLYSIS OF POLYAMIDE 6,6 WITH MIXTURES OF PROTEOLYTIC AND LIPOLYTIC ENZYMES. **Preparative Biochemistry And Biotechnology**, [s.l.], v. 43, n. 8, p.798-814, 17 nov. 2013.

GUEBITZ, G. M., & CAVACO-PAULO, A. Enzymes go big: surface hydrolysis and functionalisation of synthetic polymers.: s. **Trends In Biotechnology**, v. 26, n. 1, p.32-38, out. 2008.

HAYAT, H.; MAHMOOD, Q.; PERVEZ, A.; BHATTI, Z. A.; BAIG, S. A. Comparative decolorization of dyes in textile wastewater using biological and chemical treatment. **Separation and purification technology**, v. 154, p. 149-153, 2015.

HEBEISH, A.; HASHEM, M.; SHAKER, N.; RAMADAN, M.; EL-SADEK, B.; HADY, M. A. New development for combined bioscouring and bleaching of cotton-based fabrics. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, p. 961-972, 2009.

INDUSTRY ARC. **Textile Chemical Market – Forecast (2019-2024)**. Disponível em: <<https://www.industryarc.com/Report/11686/textile-chemicals-market.html>> acesso em 01 de outubro de 2019.

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**. Lodz, p. 49-53. jun. 2008.

KANELLI, M; VASILAKOS, S.; LADAS, S.; SYMIANAKIS, E; CHRISTAKOPOULOS, P.; TOPAKAS, E. Surface modification of polyamide 6,6 fibers by enzymatic hydrolysis. **Process Biochemistry**, v. 59, p. 97-103, 2017.

KIM, Hye Rim; SEO, Hye Young. Enzymatic hydrolysis of polyamide fabric by using acylase. **Textile Research Journal**, [s.l.], v. 83, n. 11, p.1181-1189, 28 jan. 2013.

KLUN, Urša; FRIEDRICH, Jožica; KRŽAN, Andrej. Polyamide-6 fibre degradation by a lignolytic fungus. **Polymer Degradation And Stability**. [s.l.], v. 79, n. 1, p.99-104, jan. 2003.

LEITAT, T. **Biotechnology and Microbiology in Textile Sector**. Barcelona, Espanha, 2013.

MACHOTOVÁ, Jana et al. Electrospinning of Styrene–Ethyl Acrylate Emulsion Copolymers: Exploring the Impact of Polymer Polarity and Glass Transition Temperature on Fiber Formation and Hydrophobicity. **Polymer-plastics Technology and Engineering**, [s.l.], v. 55, n. 4, p.423-431, 5 nov. 2015.

MADHU, A. C.; IENCZAK, J. N. Developments in application of enzymes for textile processing. **Biotechnology and Bioengineering**, 2017.

MATHER, R., R.; WARDMAN, R. The chemistry of textile fibres. **RSC Publishing**, 2011.

MATHER, R., R.; WARDMAN, R. The chemistry of textile fibres. **RSC Publishing**, 2015.

MOGAHZY, Y. E. Engineering textiles: integrating the design and manufacture of textile products. **Woodhead Publishing**, 2009.

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

NOVOZYMES A/S (Org.). **Proteases for biocatalysis for smarter chemical synthesis**. Rethink Tomorrow. Disponível em: <www.novozymes.com/pt/advance-your-business/pharma>. Acesso em: 23 out. 2019.

ONER, E.; SAHINBASKAN, B. Y.; A new processo of combined pretreatment and dyeing: REST. **Journal of Cleaner Production**, v. 19, p. 1668-1675, 2011.

PARVINZADEH, M. A new approach to improve dyeability of nylon 6 fibre using a subtilisin enzyme. **Color. Technol.**, v. 125, p. 228-233, 2009.

PARVINZADEH, Mazeyar; ASSEFIPOUR, Reza; KIUMARSI, Amir. Biohydrolysis of nylon 6,6 fiber with different proteolytic enzymes. **Polymer Degradation And Stability**, [s.l.], v. 94, n. 8, p.1197-1205, ago. 2009.

QUÍMICA TÊXTIL: Órgão Oficial da Associação Brasileira de Químicos e Coloristas Têxteis. São Paulo: **Abqct**, n. 135, julho, 2019.

RAY, S. C. **Fundamentals and advances in knitting technology**. Daryaganj, 2011.

REVELLO, J. H. P. Tingimento de fios têxteis em bobinas – uma abordagem numérica e experimental. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, **Universidade Federal de Santa Catarina**, 2002.

ROCHA J. G. Química da cor e dos corantes. **Química da Qualidade-Ramo Materiais Têxteis**. Dezembro 2000.

ROMERO, L.; VIEIRA, J. O. W. M.; MEDEIROS, L. A. R.; MARTINS, R. F. Fibras artificiais e sintéticas. **BNDES**, p. 1-13, 2001.

ROUETTE, H. K. Eyclopedia of textile finishing, **Springer**, 2000.

SALEM, V. Tingimento têxtil: fibras, conceitos e tecnologias. **Edgard Blucher**, 2010.

SALEM, Vidal. **Tingimento têxtil: Fibras, conceitos e tecnologias**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 2010. 297 p.

SINTEX. Indústria têxtil de Santa Catarina, perspectivas e desafios para o crescimento. **IEMI – Inteligência de Mercado**, 2015. Disponível em: <http://www.sintex.org.br/arquivos/249_ap_sintex-2015_final.pdf> acessado em 05 de outubro de 2019.

SONG, Ji Eun; KIM, Hye Rim; LEE, So Hee. Effect of enzymatic hydrolysis on developing support of polyamide woven fabric for enzyme immobilization. **Textile Research Journal**, [s.l.], v. 89, n. 7, p.1345-1360, 6 abr. 2018.

SPENCER, D. J. Knitting technology: a comprehensive handbook and practical guide. 3. Ed. **Cambridge**, 2011.

TANAPONGPIPAT, A.; KHAMMAM, C.; PRUKATHORM, K.; HUNSOM, M. Process modification in the scouring process of textile industry. **Journal of cleaner production**, v. 16, p. 152-158, 2008.

THE TEXTILE INSTITUTE. Textile terms and definitions. Manchester, 2002.

THIRY, M. C., 2011. Moving in a greener direction. **AATCC Rev.** 33. Disponível em:<<http://www.aatcc.org>>.

TZANOV, T.; CALAFELL, M.; GUEBITZ, G. M.; CAVACO-PAULO, A. Bio-preparation of cotton fabrics. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 29, p. 357-362, 2001.

VARADARAJAN, G.; VENKATACHALAM, P. Sustainable textile dyeing processes. **Environmental Chemistry Letters**, v. 14, p. 113-122, 2016.

VIGO, T. L. Textile processing and properties: preparation, dyeing, finishing and performance. **Textile Science and Technology**, Elsevier Science, 1994.

WESOŁOWSKI, Jacek, **The Polyamide Market**, v. 6, n. 120, p. 12–18, 2016.

WIEBECK, Hélio.; HARADA, Júlio. Plásticos de engenharia: tecnologia e aplicações. São Paulo: **Artliber editora**, 2005.

WILSON, J. Handbook of textile design: principles, processes and practice. **Woodhead Publishing**, 2001.