



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E  
ENGENHARIA DE ALIMENTOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA**

**AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA APLICAÇÃO DA ENZIMA  
CELULASE NAS PROPRIEDADES DE SUBSTRATOS TÊXTEIS  
DE ALGODÃO**

**FERNANDA CRISTINA SILVA FERREIRA**

**FLORIANÓPOLIS  
2012**



Fernanda Cristina Silva Ferreira

**AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA APLICAÇÃO DA ENZIMA  
CELULASE NAS PROPRIEDADES DE SUBSTRATOS TÊXTEIS  
DE ALGODÃO**

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de doutor em engenharia química

Orientador: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

Coorientador: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza

Florianópolis  
2012

Catálogo na fonte elaborada pela biblioteca da  
Universidade Federal de Santa Catarina

Ferreira, Fernanda Cristina Silva  
AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA APLICAÇÃO DA ENZIMA CELULASE  
NAS PROPRIEDADES DE SUBSTRATOS TÊXTEIS DE ALGODÃO [tese] /  
Fernanda Cristina Silva Ferreira ; orientador, Antônio  
Augusto Ulson de Souza ; co-orientadora, Selene Maria de  
Arruda Guelli Ulson de Souza. - Florianópolis, SC, 2012.  
111 p. ; 21cm

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Biopolimento. 3. Celulase. 4.  
Fibras, fios e tecidos de algodão. 5. Grau de  
polimerização. I. Souza, Antônio Augusto Ulson de. II.  
Souza, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de. III.  
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-  
Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

**Avaliação dos efeitos da aplicação da enzima celulase nas propriedades de substratos têxteis de algodão**

Por

**Fernanda Cristina Silva Ferreira**

Tese julgada para obtenção do título de **Doutor em Engenharia Química**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

---

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza  
**orientador**

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza  
**co-orientadora**

---

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto  
**coordenador**

**Banca Examinadora:**

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cintia Soares

---

Prof. Dr. Jorge Luiz Ninow

---

Prof. Dr. Marco Di Luccio

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Rita de Cássia Siqueira Curto Valle

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sandra Helena Westrupp Medeiros

**Florianópolis, 25 de maio de 2012**



## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus.

Aos meus orientadores Prof. Antônio Augusto Ulson de Souza e Profª. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza, pelo aprendizado e pela oportunidade que me deram de trabalhar com o grupo do LABSIN/LABMASSA.

A Universidade Federal de Santa Catarina, pelo espaço físico e suporte fornecido.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, pela atenção dispensada.

Ao Projeto INOTEXTIL/FINEP e às empresas Buettner, Brandili, Coteminas e Tapajós, pelo apoio financeiro, à infra-estrutura e concessão de bolsa.

À Fundação Blumenauense de Estudos Têxteis – FBET pelos ensaios realizados.

Aos professores do Departamento de Pós-graduação em Engenharia Química, pela contribuição na minha formação.

As minhas amigas do laboratório, Cristiane Hildebrand, Gheise Minatti, Andressa Vasques, Ana Paula Faria, Heloisa Brandão, Franciele Furlan, Josiane Mello, Ana Paula Immich, Adriana da Luz, Fernanda Batista, Munique Dias, Karin Bonilla e Juçara Hobold, que me auxiliaram nessa jornada, deixo aqui o meu muito obrigada por tudo.

A toda minha Família e em especial aos meus pais pelo amor incondicional.





## RESUMO

Na indústria têxtil as operações convencionais de preparação, tingimento e acabamento são responsáveis pela geração de uma grande quantidade de carga poluidora, especialmente pelo elevado consumo de substâncias químicas como álcalis e agentes tensoativos. Para minimizar estes problemas tem-se aplicado tratamentos enzimáticos, os quais são seletivos à ação sobre componentes químicos específicos e ocorrem a baixas temperaturas, na faixa de 60°C. A celulase é uma das enzimas mais utilizadas na indústria têxtil, principalmente nos processos de preparação e acabamento, em especial no biopolimento. No presente trabalho foram investigadas diferentes condições de empacotamento das fibras de algodão, assim como determinada a influência de diferentes pré-tratamentos sobre a ação da celulase. Verificou-se que a escolha adequada do pré-tratamento pode ser uma possível rota para promover o ataque da enzima em situações onde o mesmo é desfavorável, devido ao aumento da resistência por efeitos de empacotamento. Foram investigadas diferentes meadas de fios (OE 12/1, OE 14/1, OE 16/1, penteado 13/1 e cardado 16/1), verificando-se um aumento da ação enzimática após o tratamento com vapor, onde o fio penteado 13/1 (0,98  $\mu\text{mol.mL}^{-1}$  de Açúcares Redutores Totais (ART) liberados) apresentou uma maior ação da enzima, seguido pelo fio cardado 16/1 (0,94  $\mu\text{mol.mL}^{-1}$  de ART liberados). Para os fios OE 12/1 e OE 14/1, a condição de maior atuação enzimática, medida pela formação de ART, foi na ausência de pré-tratamento, onde se observou uma liberação de ART após 60 min. de reação de 0,86 e 0,95  $\mu\text{mol.mL}^{-1}$ , respectivamente. A avaliação do biopolimento em bobinas mostrou que a condição que apresentou menor pilosidade, alongamento, força máxima de ruptura, torção, grau de polimerização e a maior concentração de ART liberados foi para o fio OE 16/1 pré-tratado com vapor por 15 minutos e biopolido com celulase (Quimilase BP). Observou-se encolhimento em todas as amostras de fios analisadas, sendo o maior encolhimento observado no branco do fio penteado 13/1 pré-tratado com Inchamento 24 horas, seguido pelas amostras de branco sem pré-tratamento dos fios OE 14/1 e penteado 13/1. Nas análises dos cordéis observou-se que os tratamentos enzimáticos precedidos por pré-tratamentos de vapor para os fios 24/1 auxiliam na minimização dos efeitos de variação dimensional em comparação aos não tratados. Na avaliação do DP dos cordéis (cardado e penteado) observou-se que cordéis de título 24/1 apresentaram maior grau de polimerização que os 30/1. A análise estatística dos resultados dos cordéis mostrou que o maior ataque enzimático foi obtido quando se

tratou com Quimilase BP o cordel de fio cardado 30/1 pré-tratado com vapor 15 minutos. Foi observada uma influência do grau de empacotamento da fibra, sendo que de acordo com as condições de pré-tratamento dos substratos podem-se obter diferentes acessibilidades da enzima à fibra, mostrando assim a importância em se adaptar as condições de biopolimento de acordo com os substratos e processos.

**Palavras-chave:** biopolimento, celulase, grau de polimerização, fibras, fios e tecidos de algodão.

## ABSTRACT

In the textile industry, conventional operations such as cleaning, dyeing and finishing are responsible for generating a large amount of pollutant, especially due to a high use of chemical substances such as alkalis and surfactant. To minimize these problems has been applied enzymatic treatments, which are selective for action on specific chemical components and occur at low temperatures in the range of 60 ° C. One of the most widely used enzymes in the textile industry is cellulase which acts mainly in the preparation and finishing, especially in the biopolishing. In the present work we investigated different packing conditions of cotton fibers, and determined the influence of different pretreatments on the action of cellulase. It was found that choosing the appropriate pretreatment may be in a possible route to promote the attack of the enzyme in situations where it is disadvantageous due to increased resistance to the effects of packaging. We investigated different yarn, OE 12/1, OE 14/1, OE 16/1, Combed 13/1 and Carded 16/1, and found an increase in the enzymatic activity after treatment with steam, where the Combed yarn 13/1 (0.98  $\mu\text{mol}\cdot\text{mL}^{-1}$  glucose released) presented an increase in the enzyme action, followed by Carded yarn 16/1 (approximately 0.94  $\mu\text{mol}\cdot\text{mL}^{-1}$  glucose released). For the OE 12/1 and OE 14/1 yarn, the condition of higher enzyme activity, measured by the formation of glucose, was in the absence of pretreatment, where there was a release of glucose in the reaction medium after 60 min. of 0.86 and 0.95  $\mu\text{mol}\cdot\text{mL}^{-1}$ , respectively. The evaluation of the biopolishing in bobbin showed wich the condition with the lowest hairiness, elongation, force of rupture, torsion, degree of polymerization and the largest concentration of glucose was released to the yarn OE 16 / 1 pre-treated with steam for 15 minutes and biopolish with cellulase (Quimilase BP). Shrinkage was observed in all yarn samples analyzed, and the greater shrinkage observed in white combed yarn 13/1 pre-treated with swell 24 hours, with the blank samples without pretreatment of OE yarn 14/1 and combed yarn 13/1. In the analysis of the twine was observed that the enzymatic treatments preceded by pretreatments of steam to yarns 24/1 was helped in minimizing the effects of dimensional variation compared to the untreated. In the analysis of the degree of polymerization (DP) of the twine (carded and combed) was observed that twines with title 24/1 had a higher DP that the 30/1. The statistical analysis of the twines results showed that the greater enzymatic attack was obtained when the twine of carded yarn 30/1 was treated with Quimilase BP and pre-treated with steam 15 minutes. We

observed an influence of the fiber degree of packaging, and according to the conditions of substrates pre-treatment, can obtain different enzyme accessibility of the fiber thus showing the importance to adapt the biopolishing conditions according with the substrates and processes.

**Keywords:** biopolishing, cellulase, degree of polymerization, fibers, yarns and cotton fabrics.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Consumo industrial de fibras e filamentos no Brasil no período de 1970 a 2010 (ABIT, 2010).....	32
Figura 2. Representação esquemática da estrutura morfológica da fibra de algodão (LEWIN, 2007). .....	34
Figura 3. Fórmula estrutural da celulose.....	35
Figura 4. Etapas do processamento têxtil onde podem ser utilizadas enzimas. .40	40
Figura 5. Representação esquemática da hidrólise da celulose.....	42
Figura 6. Ação das celulases em tecidos denim.....	44
Figura 7. Condições de aplicação da celulase no biopolimento de substratos de algodão. ....	54
Figura 8. Foto do gel de eletroforese todas as enzimas utilizadas. Onde: (1) Padrão de massa molar; (2) Bluzyme Bio; (3) Quimilase BP; (4) Quimilase COMBI; (5) Hanier EZ 9010.....	60
Figura 9. Gráfico de Log MM <i>versus</i> R <sub>i</sub> para a determinação das massas molares das enzimas. ....	60
Figura 10. Termoestabilidade na ausência de substrato para a enzima Quimilase BP (1,5 µL.mL <sup>-1</sup> ) em pH 4,8 a 50 °C por 120 minutos. ....	62
Figura 11. Termoestabilidade na ausência de substrato para a enzima Quimilase BP (1,5 µL.mL <sup>-1</sup> ), incubada em pH 4,0 e 50°C.....	63
Figura 12. Cinética de utilização e reutilização do banho enzimático (pH4,8) com estocagem à temperatura ambiente (RB 1:10, [enzima] 15 µL.mL <sup>-1</sup> ). .....	65
Figura 13. Concentração de ART liberados durante o biopolimento dos fios e fibras de algodão mercerizado pela enzima celulase (RB 1:50, [enzima] = 1,2 µL.mL <sup>-1</sup> ). .....	67
Figura 14. Micrografias das três estruturas, macro (tecido), meso (fio) e micro (fibra). .....	68
Figura 15. Degradação dos fios (OE 12/1, 14/1 e 16/1; cardado 16/1 e penteado 13/1) medida pela quantidade de ART formados (RB 1:50, [enzima] = 1,2 µL.mL <sup>-1</sup> ). .....	68
Figura 16. Valores de tenacidade (cN/Tex) dos fios de algodão biopolidos .....	69
Figura 17. Valores de alongamento (%) dos fios de algodão biopolidos.....	70
Figura 18. Concentração de ART liberados para os diferentes fios e seus respectivos pré-tratamentos ao final do biopolimento. ....	71
Figura 19. Valores de tenacidade (cN/Tex) dos fios de algodão pré-tratados e biopolidos. ....	72
Figura 20. Micrografias para avaliação da pilosidade de todos os fios tratados e pré-tratados (Tabela 7).....	74
Figura 21. Valores do grau de polimerização obtidos para as amostras tratadas/pré-tratadas (Tabela 7).....	75
Figura 22. Degradação da celulose dos fios tratados em bobinas na ausência de pré-tratamento (OE 12/1, 14/1 e 16/1; cardado 13/1 e penteado 13/1) medida pela quantidade de ART formados (RB 1:30, [enzima] = 0,5 µL.mL <sup>-1</sup> ). .....	80

Figura 23. Degradação da celulose dos fios tratados em bobinas pré-tratados com inchamento 24 horas (OE 12/1, 14/1 e 16/1; cardado 13/1 e penteado 13/1) medida pela quantidade de ART formados (RB 1:30, [enzima] = 0,5 $\mu\text{L.mL}^{-1}$ ).	81
Figura 24. Degradação da celulose dos fios tratados em bobinas pré-tratados com vapor 15 minutos (OE 12/1, 14/1 e 16/1; cardado 13/1 e penteado 13/1) medida pela quantidade de ART formados (RB 1:30, [enzima] = 0,5 $\mu\text{L.mL}^{-1}$ ).	81
Figura 25. Valores de força máxima de ruptura (cN) dos fios de algodão biopolidos em bobinas.	83
Figura 26. Valores de alongamento (%) dos fios de algodão biopolidos em bobinas.	84
Figura 27. Valores de pilosidade dos fios de algodão biopolidos em bobinas.	84
Figura 28. Valores de torção (T/m) dos fios de algodão biopolidos em bobinas.	85
Figura 29. Encolhimento dos fios biopolidos em bobinas e seus respectivos pré-tratamentos.	86
Figura 30. Valores do grau de polimerização obtidos para as amostras de fios de algodão tratadas/pré-tratadas em bobinas.	87
Figura 31. Perfil de desejabilidade para os fios tratados/pré-tratados em bobinas, considerando a menor pilosidade, alongamento, tenacidade, torção, DP e a maior concentração de ART liberados.	88
Figura 32. Valores de força máxima de ruptura (cN) dos cordéis de algodão biopolidos e pré-tratados com vapor por 15 minutos.	89
Figura 33. Valores de alongamento (%) dos cordéis de algodão biopolidos e pré-tratados com vapor por 15 minutos.	89
Figura 34. Valores de encolhimento (%) dos cordéis de algodão biopolidos e pré-tratados com vapor por 15 minutos.	90
Figura 35. Valores do grau de polimerização obtidos para as amostras pré-tratadas com vapor por 15 minutos.	91
Figura 36. Perfil de desejabilidade para os cordéis pré-tratados com vapor por 15 minutos considerando a menor tenacidade, alongamento, DP e a maior concentração de ART liberados.	93

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição aproximada do algodão. ....	33
Tabela 2. Enzimas utilizadas no trabalho e suas respectivas indicações de uso. ....	47
Tabela 3. Volumes e reagentes utilizados para preparação dos géis (20 cmx20 cm). ....	51
Tabela 4. Valores de quantidade de proteína determinados nas preparações enzimáticas. ....	59
Tabela 5. Dados de atividade específica para todas as enzimas testadas. ....	61
Tabela 6. Média dos dados de atividade do banho enzimático em pH 4,8 (RB 1:10, [enzima] 15 $\mu\text{L.mL}^{-1}$ ). ....	64
Tabela 7. Identificação das amostras dos diferentes tipos de fios e seus pré-tratamentos. ....	73
Tabela 8. ANOVA fatorial para a concentração de ART ( $\mu\text{mol.mL}^{-1}$ ) liberada durante o biopolimento. ....	76
Tabela 9. ANOVA fatorial para a tenacidade (cN/Tex) dos fios biopolidos. ....	77
Tabela 10. ANOVA fatorial para o alongamento (%) dos fios biopolidos. ....	78
Tabela 11. ANOVA fatorial para o grau de polimerização (DP) dos fios biopolidos. ....	79





## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABF	Azul de bromofenol
APS	Persulfato de amônio
ART	Açúcares redutores totais
BSA	Albumina de soro bovino
CBHI	Celobiohidrolase I
CBHII	Celobiohidrolase II
CEPETEX	Laboratório de análise de fios
CMC	Carboximetilcelulose
Cuoxam	Solução de sulfato de cobre amoniacal
DMAc/LiCl	N,N – Dimetilacetamida/Cloreto de Lítio
DNS	Ácido 3,5 dinitrosalicílico
DP	Grau de Polimerização
EMC	Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC
EQA	Departamento de Engenharia Química e de Alimentos
FBET	Fundação Blumenauense de Estudos Têxteis
GL	Graus de liberdade
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
LABMASSA	Laboratório de Transferência de Massa
LAFITE	Laboratório de Ensaios Físicos e Químicos Têxteis
LCM	Laboratório de Caracterização Microestrutural
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MM	Massa Molar
OE	Open-end
RB	Relação de Banho
SDS	Dodecilsulfato de sódio
SDS-PAGE	Eletroforese contínua desnaturante em gel de poliacrilamida
SENAI	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial
<i>T. reesei</i>	<i>Trichoderma reesei</i>
TEMED	N,N,N',N' – Tetrametiletilenodiamina
Tris	Tris (hidroximetil) aminometano
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>27</b>
1.1 OBJETIVOS.....	28
<b>1.1.1 Objetivo Geral</b> .....	<b>28</b>
<b>1.1.2 Objetivos Específicos</b> .....	<b>28</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>31</b>
2.1 PROCESSO TÊXTIL.....	31
2.2 MATÉRIA PRIMA TÊXTIL.....	32
2.3 SUBSTRATOS TÊXTEIS.....	33
<b>2.3.1 Algodão</b> .....	<b>33</b>
<b>2.3.2 Celulose</b> .....	<b>35</b>
<b>2.3.3 Processo de fiação têxtil</b> .....	<b>36</b>
2.3.3.1 Fio Cardado .....	37
2.3.3.2 Fio penteado .....	37
2.3.3.3 Fio open end .....	37
2.3.3.4 Sistema direto de titulação .....	38
2.3.3.5 Sistema indireto de titulação .....	38
2.4 AS ENZIMAS NA INDÚSTRIA TÊXTIL .....	38
2.5 APLICAÇÃO DE ENZIMAS NO PROCESSAMENTO DE SUBSTRATOS DE ALGODÃO .....	40
2.6 DEGRADAÇÃO DA CELULOSE PELA ENZIMA CELULASE.....	41
<b>2.6.1 Modo de ação das celulasas no algodão</b> .....	<b>41</b>
<b>2.6.2 O complexo de enzimas na celulase</b> .....	<b>42</b>
2.7 APLICAÇÃO DAS CELULASES NA INDÚSTRIA TÊXTIL.....	43
<b>2.7.1 Biopreparação</b> .....	<b>43</b>
<b>2.7.2 Processos de biostonagem</b> .....	<b>43</b>
<b>2.7.3 Bioacabamento (Biopolimento)</b> .....	<b>44</b>
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>47</b>
3.1 MATERIAL.....	47
<b>3.1.1 Enzima</b> .....	<b>47</b>
<b>3.1.2 Substrato têxtil</b> .....	<b>48</b>
<b>3.1.3 Reagentes e solventes</b> .....	<b>48</b>
<b>3.1.4 Equipamentos</b> .....	<b>49</b>
3.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	50
<b>3.2.1 Determinação da quantidade de proteína</b> .....	<b>50</b>
<b>3.2.2 Eletroforese SDS-PAGE</b> .....	<b>50</b>
<b>3.2.3 Ensaio de atividade enzimática de endoglucanases</b> .....	<b>51</b>
<b>3.2.4 Determinação de açúcares redutores</b> .....	<b>52</b>
3.2.4.1 Método de Miller – Colorimétrico .....	53
3.2.4.2 Método de Schwald – HPLC.....	53

<b>3.2.5 Biopolimento.....</b>	<b>54</b>
<b>3.2.6 Resistência à tração.....</b>	<b>55</b>
<b>3.2.7 Pilosidade dos fios de algodão tratados.....</b>	<b>55</b>
<b>3.2.8 Encolhimento de Fios de Algodão.....</b>	<b>56</b>
<b>3.2.9 Grau de polimerização (DP) de fios de algodão .....</b>	<b>56</b>
<b>3.2.10 Pré-tratamentos.....</b>	<b>58</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>59</b>
4.1 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PROTEÍNAS .....	59
4.2 ELETROFORESE SDS-PAGE .....	59
4.3 ATIVIDADE ENZIMÁTICA DE ENDOGLUCANASES .....	61
4.4 ESTABILIDADE ENZIMÁTICA.....	62
4.5 REUTILIZAÇÃO DO BANHO DE BIOPOLIMENTO.....	64
4.6 BIOPOLIMENTO DAS FIBRAS E FIOS DE ALGODÃO EM MEADAS .....	66
4.7 PILOSIDADE DOS FIOS DE ALGODÃO TRATADOS EM MEADAS .....	72
4.8 GRAU DE POLIMERIZAÇÃO (DP) DOS FIOS DE ALGODÃO EM MEADAS .....	75
4.9 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS FIOS TRATADOS EM MEADAS .....	76
4.10 BIOPOLIMENTO DOS FIOS DE ALGODÃO EM BOBINAS .....	79
4.11 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS FIOS TRATADOS EM BOBINAS.....	87
4.12 BIOPOLIMENTO DOS CORDÉIS.....	88
4.13 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS CORDÉIS BIOPOLIDOS E PRÉ-TRATADOS COM VAPOR.....	92
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>94</b>
<b>6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>99</b>
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>101</b>
<b>GLOSSÁRIO.....</b>	<b>108</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O segundo maior pólo têxtil do Brasil situa-se em Santa Catarina. O complexo industrial têxtil do estado de Santa Catarina está localizado, principalmente, no Vale do Itajaí e do Itapocú, mais especificamente em Blumenau e Brusque, e no norte e nordeste do estado, nos municípios de Joinville e Jaraguá do Sul. Este é considerado um dos pólos mais avançados da América Latina, um dos maiores pólos têxteis do mundo e o principal pólo exportador de confecções de malha e artigos de cama, mesa e banho do Brasil. Nele estão instaladas algumas das maiores empresas do País (ABIT, 2009).

Em virtude do grande volume de produção, também significativo é o volume de resíduos que são produzidos por estas empresas. As operações de preparação, tingimento e acabamento são responsáveis pela geração de uma grande quantidade de efluentes aquosos, da ordem de  $200 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  para uma grande empresa do setor. É utilizada no processo uma grande variedade de produtos químicos, como por exemplo, hidróxido de sódio (NaOH), peróxido de sódio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) além de diversos corantes que vem a se tornar contaminantes do efluente líquido.

A fim de minimizar a geração de efluentes industriais com elevada carga de produtos químicos, tem-se introduzido tratamentos enzimáticos nas diferentes etapas dos processos têxteis, desde a remoção de impurezas da celulose até no tratamento do efluente gerado.

As enzimas são altamente seletivas ao ataque a compostos químicos específicos, evitando a degradação generalizada da fibra, como acontece no tratamento alcalino convencional, além de permitir a utilização de temperaturas mais baixas, na faixa de  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , permitindo economia de energia no processo.

Entre os aspectos inovadores a serem tratados no presente trabalho pode-se salientar:

- avaliação comparativa do desempenho de formulações enzimáticas comerciais no processo de biopolimento de substratos têxteis de algodão;
- avaliação comparativa da influência do efeito do empacotamento de fibras de algodão na ação enzimática da celulase utilizando, para isso, diferentes títulos de fios, nas configurações meadas e bobinas e cordéis;
- determinação da influência da ação enzimática de celulase em função de diferentes pré-tratamentos dos substratos têxteis;

- avaliação do efeito da ação da enzima celulase no grau de polimerização do algodão;
- determinação da influência da ação enzimática da celulase nas propriedades físicas dos substratos de algodão;
- avaliação por métodos estatísticos da significância dos parâmetros investigados;
- seleção, através de análise estatística, das condições ótimas de tratamento/pré-tratamento para uma maior ação enzimática sobre as fibras.

Esse trabalho foi realizado em duas etapas, sendo a primeira desenvolvida no Laboratório de Transferência de Massa (LABMASSA) do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos (EQA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Nesta etapa foram realizados testes laboratoriais para avaliação do efeito de pré-tratamentos no biopolimento de fibras de algodão em diferentes condições de empacotamento. Após esta etapa foram realizados testes de biopolimentos de fios, em escala piloto, utilizando equipamentos da indústria.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral do presente trabalho é a determinação dos efeitos da aplicação da enzima celulase no biopolimento de fibras de algodão em diferentes condições de empacotamento.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Avaliar, por meio de testes em laboratório, a melhor enzima comercial para uso industrial, visando uma maior atividade da preparação enzimática comercial e maior estabilidade durante o processo;
- Avaliar os parâmetros de processo na aplicação da enzima celulase em substratos de algodão, visando o aumento da eficiência;
- Estudar a influência da ação enzimática no grau de polimerização das fibras de algodão;

- Determinar a influência da aplicação do pré-tratamento na ação da celulase nas fibras de algodão;
- Estudar os efeitos da aplicação da celulase, considerando as diferentes condições de pré-tratamento, sobre o encolhimento, o alongamento, a tensão de ruptura e a pilosidade dos fios e cordéis de algodão.





## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 PROCESSO TÊXTIL

O processo têxtil de produção de tecidos planos pode ser dividido nas etapas de fiação, tecelagem e acabamento. Na etapa da fiação a matéria-prima (algodão) é processada nos abridores, batedores, cardas, passadores, penteadeiras, maçaroqueiras, filatórios, retorcedeiras e conicaleiras. Já na tecelagem os fios tintos ou crus são transformados em tecidos nos teares. Nestas etapas não há geração de efluentes líquidos, pois todas as operações ocorrem a seco, muito embora a etapa posterior de desengomagem seja uma importante fonte geradora de efluentes líquidos poluidores (BRAILE e CAVALCANTE, 1993).

Na etapa de beneficiamento, os tecidos são tratados para adquirirem as características de melhoria ao toque, hidrofiliçidade ou hidrofobicidade, estabilidade dimensional, entre outras. Esta etapa é dividida em:

- Tratamento prévio ou preparação: conjunto de operações necessárias para preparar o material têxtil a ser tingido, estampado ou receber um dado acabamento. Essas operações são, por vezes, designadas apenas por alvejamento;
- Tingimento: operação de coloração uniforme do material têxtil;
- Estamparia: aplicação de um desenho colorido no material têxtil;
- Acabamento: efetuado sobre o tecido alvejado, tingido ou estampado, a fim de torná-lo mais adequado para sua aplicação. São as operações que conferem as características essenciais de aspecto, brilho, toque, resistência, etc. (ARAÚJO e CASTRO, 1986).

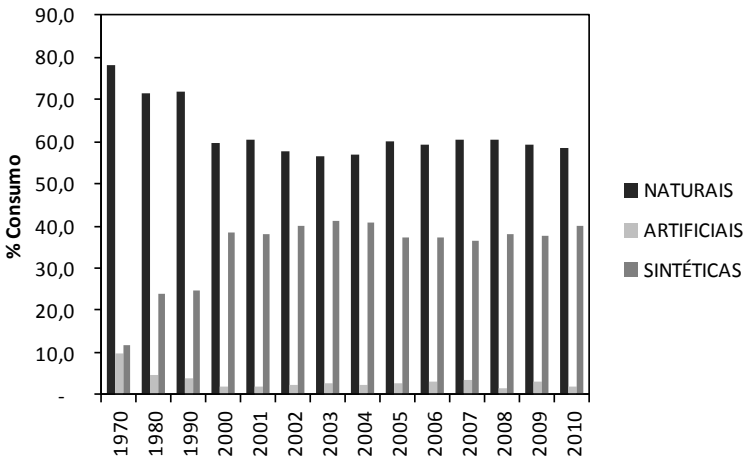
Muitas dessas operações podem ser efetuadas não só em fibras, em fios, mas também após a confecção. Nas fases de acabamento têxtil são utilizadas, além do substrato têxtil (fios, fibra, tecidos ou confecções), diversas substâncias como água, resinas, corantes, tensoativos, enzimas, etc. (ABRAHÃO e SILVA, 2002).

## 2.2 MATÉRIA PRIMA TÊXTIL

Segundo Guaratini e Zanoni (2000), as fibras têxteis podem ser divididas em três grandes grupos denominados fibras naturais, artificiais e sintéticas. As fibras naturais mais utilizadas são baseadas em celulose e proteína, presentes nos pares algodão e linho e na lã e seda, respectivamente. As fibras artificiais são fibras naturais com modificações nas cadeias poliméricas. As mais utilizadas comercialmente são a viscose e o acetato de celulose. Por fim, as fibras sintéticas são formadas por polímeros de alto grau de polimerização, obtidos por síntese a partir de monômeros derivados do petróleo, como o propileno e a poliacrilonitrila (orlon) (MARTINS, 1997).

Mesmo com a modernização da indústria têxtil no Brasil e a inserção das fibras sintéticas, o algodão continua a ser o substrato mais utilizado no beneficiamento e industrialização, como pode ser observado na **Figura 1**.

Figura 1. Consumo industrial de fibras e filamentos no Brasil no período de 1970 a 2010 (ABIT, 2010).



## 2.3 SUBSTRATOS TÊXTEIS

### 2.3.1 Algodão

O algodão é a forma mais pura de celulose encontrada na natureza, sendo uma fibra de origem vegetal proveniente da planta *Gossypium* (SHORE, 1995). É a fibra celulósica mais importante e também a mais utilizada de todas as fibras têxteis atuais (VASCONCELOS, 2005).

Existem diferentes variedades de algodão que dependem da sua origem geográfica e do seu grau de maturidade (VASCONCELOS, 2005). A composição aproximada do algodão está apresentada na **Tabela 1**.

Tabela 1. Composição aproximada do algodão.

Constituinte	Composição (% peso seco)	
	Quantidade típica (%)	Faixa (%)
Celulose	95,0	88,0 – 96,0
Proteína (% N . 6,25) <sup>a</sup>	1,3	1,1 – 1,9
Substâncias Pécicas	0,9	0,7 – 1,2
Cinzas	1,2	0,7 – 1,6
Cera	0,6	0,4 – 1,0
Açúcares Totais	0,3	0,1 – 1,0
Ácidos Orgânicos	0,8	0,5 – 1,0
Pigmentos	Traços	-
Outros	1,4	-

<sup>a</sup> Método Padrão de estimativa da porcentagem de proteína pelo teor de nitrogênio (% N)

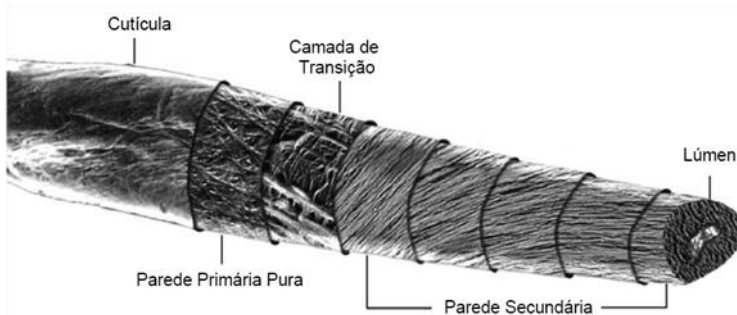
Fonte: LEWIN, 2007.

As fibras comerciais podem ser divididas em três tipos:

- Tipo 1: fibras com um comprimento que varia entre 25 a 60 mm, incluindo alta qualidade de algodão fino como, por exemplo o algodão proveniente do Egito;
- Tipo 2: espécies vulgares, com um comprimento usualmente pequeno num intervalo que se situa entre 13 a 33 mm, como o algodão oriundo da América;
- Tipo 3: fibras de algodão com um comprimento ainda menor, num intervalo de 9 a 25 mm, sendo este produzido usualmente em vários países do Continente Asiático (SHORE, 1995).

Do ponto de vista estrutural, as fibras de algodão podem ser diferenciadas em: cutícula, camada primária, camada secundária e lúmen, como está representado na **Figura 2** (LEWIN, 2007).

Figura 2. Representação esquemática da estrutura morfológica da fibra de algodão (LEWIN, 2007).



Fonte: LEWIN, 2007.

A **Figura 2** apresenta uma montagem gerada por computador de um segmento de fibra construído a partir de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) de camadas de fibra, para indicar uma visão geral da estrutura da fibra. A cutícula é uma visão de MEV de uma superfície de fibra alvejada e foi usada como o esqueleto da montagem. Todos os outros segmentos são tomados a partir de micrografias de transmissão e são mostrados em ampliações mais elevadas.

A parede primária é constituída por uma rede de fibrilas de celulose cobertas com uma camada exterior ou cutícula. A cutícula é a parte mais externa da fibra não celulósica e é constituída por ceras, gorduras, proteínas e pectinas. A cera torna as fibras de algodão impermeáveis à água e soluções aquosas, exceto quando um agente umectante está presente (SHORE, 1995). Por isso, se faz necessário remover a cutícula para assegurar a absorção das soluções de corante e dos outros reagentes durante os processos têxteis (GUILLEN e GARRIDO, 1987).

A parede secundária, a mais espessa e cristalina de todas, é majoritariamente celulósica. É constituída por uma camada exterior denominada S1 e por uma interior denominada S2. Na camada S1, as fibrilas estão dispostas em espiral ao redor da fibra, formando com o seu

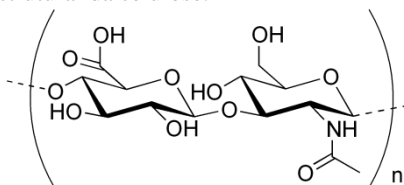
eixo um ângulo de 20 a 35° (GUILLEN e GARRIDO, 1987). O mesmo acontece na camada S2, com a diferença que os feixes de fibrilas têm inversões no sentido do enrolamento, podendo formar um ângulo de 20-30° (PAULO, 1995). A camada S2 constitui cerca de 95% do peso da fibra, tem alta cristalinidade e é responsável pela resistência mecânica das fibras (NEVELL e ZERONIAN, 1985).

A parede do lúmen só se observa em fibras de algodão muito maduras e a disposição dos feixes de fibrilas é semelhante à camada S1 (PAULO, 1995). O lúmen é a parte mais interna da fibra, apresentando-se sob a forma de um canal central. É o que resta da célula inicial que originou a fibra e, por isso, contém restos de protoplasma, sais minerais e corantes responsáveis pela cor creme do algodão cru (GUILLEN e GARRIDO, 1987).

### 2.3.2 Celulose

A celulose é um polímero linear formado por resíduos de glicose unidos por ligações  $\beta$ -1,4 (Figura 3).

Figura 3. Fórmula estrutural da celulose.



Fonte: GAMA, 1996.

Nas fibras de algodão, o comprimento da cadeia molecular (grau de polimerização, DP) varia conforme a origem da celulose, podendo chegar a 20.000 unidades monoméricas de D-glicopiranoose, que corresponde a uma massa molar de 3.240 kDa (LEWIN, 2007).

Apesar de as duas extremidades da cadeia de celulose serem grupos hidroxila, o grupo C<sub>1</sub> – OH terminal é um grupo aldeído hidratado; este grupo tem poder redutor, ao contrário do grupo alcoólico C<sub>4</sub> – OH terminal. Apesar da sua simplicidade química, a diversidade de origem e de processamentos tecnológicos subsequentes a que a biomassa celulósica é sujeita, conduz a uma complexa gama de formas físicas de celulose. A descrição destes substratos inclui propriedades como o tamanho, a forma, a porosidade, o grau de polimerização, a área

superficial, a associação com compostos não celulósicos, a conformação molecular e cristalinidade, todos eles relevantes para o processo de hidrólise (BEQUIN e AUBERT, 1994).

As estruturas da celulose podem ser definidas em termos de três níveis organizacionais (ATALLA, 1993). O primeiro é definido pela sequência de ligações covalentes, correspondendo a um homopolímero de anidroglicose com ligações  $\beta$ -1,4. O segundo nível descreve a conformação molecular, isto é, a organização espacial das unidades repetitivas e é caracterizado pelas distâncias das ligações e respectivos ângulos, e pelas ligações de hidrogênio intramoleculares. O terceiro nível define a associação das moléculas formando agregados com uma determinada estrutura cristalina (VASCONCELOS, 2005).

### **2.3.3 Processo de fiação têxtil**

O processo de produção de fios, também chamado de fiação, compreende diversas operações por meio das quais as fibras são abertas, limpas e orientadas em uma mesma direção, paralelizadas e torcidas de modo a se prenderem umas às outras por atrito. Entre estas operações temos: abertura e separação das fibras, limpeza, paralelização parcial e limpeza, limpeza e paralelização final, regularização, afinamento, torção e embalagem (HORROCKS e ANAND, 2000; BTTG, 1999).

O processo de fiação inicia-se no depósito de fibras, onde os fardos de algodão estocados são abertos e inicia-se o processo de limpeza. Os resíduos provenientes da plantação, cascas e folhas de algodão são removidos e é produzida uma manta de fibras.

Em seguida o algodão vai para a carda. Nesta etapa irá continuar o processo de limpeza e abertura dos fardos, iniciando agora a paralelização das fibras. Para se obter uma maior homogeneidade e uniformidade dos fios fabricados, é feita uma mistura de fibras de diferentes fardos. Ao final deste processo a manta se transforma em uma fita a qual recebe uma leve torção e estiramento. (HORROCKS e ANAND, 2000; CARISSONI, 2002)

Segue-se então para os passadores, onde irá ocorrer a mistura de diversas fitas de carda com o objetivo de paralelizar as fibras através da estiragem a fim de gerar uma fita de passador uniforme, que é gerada pela mistura de 4 a 16 fitas de carda. (HORROCKS e ANAND, 2000; CARISSONI, 2002)

Por fim, a fita da passadeira vai para a maçoaroeira, onde serão confeccionados os pavios. Os pavios são fios de grande dimensão com

cerca de 3 a 5 mm de espessura. A transformação das fitas em pavios se dá por estiramento e torção em um processo totalmente mecânico.

A fita de maçarqueira confeccionada vai então para os filatórios, onde irá produzir os diferentes tipos de fio. Existem 3 tipos de fios confeccionados em diferentes filatórios, são eles: Penteado, Cardado e Open End. (HORROCKS e ANAND, 2000; CARISSONI, 2002)

### 2.3.3.1 Fio Cardado

Os fios do tipo cardado são produzidos através do sistema de fiação convencional, também chamado de fiação a anel. Neste tipo de fiação, o pavio que sai da maçarqueira, vai diretamente para o filatório, onde será estirado e torcido a fim de produzir um fio. A característica do fio cardado é ser confeccionado com fibras curtas, que apresentam um comprimento de 15 a 50 mm (HORROCKS e ANAND, 2000).

### 2.3.3.2 Fio penteado

Com a revolução industrial, nasceu na Inglaterra a necessidade de se produzir um fio mais fino que o fio cardado, mas tão resistente quanto os fios de algodão. Para isso introduziu-se no processo uma etapa que visa remover as fibras curtas, produzindo assim um fio de fibras mais longas e por consequência, mais resistente (CARISSONI, 2002).

Os fios do tipo penteado são produzidos a partir do sistema de filatório a anel (fiação convencional). Na produção deste tipo de fio, a fita que sai do passador vai para a penteadeira, onde o material têxtil será estirado, paralelizado e as fibras serão selecionadas por comprimento, retirando as fibras com comprimento inferior ao pré-determinado, confeccionando assim um fio de fibras mais longas.

Após a saída da maçarqueira, o pavio passa para o filatório de anéis. Uma das vantagens deste sistema é a flexibilidade de produção, pois permite produzir fios de qualquer espessura, além de produzir um fio de maior resistência e consequentemente, de maior valor agregado (HORROCKS e ANAND, 2000; BTTG, 1999; CARISSONI, 2002).

### 2.3.3.3 Fio open end

Os fios produzidos por esse processo são produzidos com fibras muito curtas (tanto virgens, como as recuperadas as etapas de carda e penteação). São produzidos pelo menor fluxo produtivo entre os tipos de

fios, passando somente pela carda, passador e filatório a rotor (open end) (CARISSONI, 2002).

Os filatórios open end, possuem uma maior produtividade que os filatórios a anel, porque podem atingir maior velocidade de produção. Este tipo de fição elimina algumas etapas de produção que existem na fição a anéis, porém, sua produção é limitada a produção de fios mais grossos com resistência inferior ao fio de mesma espessura produzido pelo filatório a anel. Estes fios são destinados em grande parte a produção de tecidos tipo índigo (jeans). (HORROCKS e ANAND, 2000; BTTG, 1999).

#### 2.3.3.4 Sistema direto de titulação

No sistema direto de titulação, a massa (em gramas) por comprimento (em metro) de fio são diretamente proporcionais a sua espessura.

O tex é um sistema bastante simples de se trabalhar, admitindo submúltiplos como o decitex (ou dtex), militex (ou mtex), quilotex (ou ktex). O ktex é o equivalente a 1 grama por metro (CARISSONI, 2002).

#### 2.3.3.5 Sistema indireto de titulação

Os sistemas indiretos de titulação tomam como base a massa fixa e o comprimento variável, ao contrário do que acontece com os sistemas diretos de titulação onde a base é um comprimento fixo e uma massa variável. Neste caso o título do fio é indiretamente proporcional a sua espessura.

Os sistemas de titulação mais conhecidos são: o título inglês e o título métrico. O título inglês é usualmente abreviado por Ne, enquanto que o título métrico é usualmente abreviado por Nm.

O título inglês estabelece a quantidade de meadas de 840 jardas necessárias para se obter 1 libra de fio, e o título métrico, a quantidade de meadas de 1000 metros cada para se obter 1000 gramas de fio. (CARISSONI, 2002).

## 2.4 AS ENZIMAS NA INDÚSTRIA TÊXTIL

Na indústria têxtil, o tratamento de fibras, fios e tecidos é tradicionalmente realizado em condições muito severas, resultando efluentes com características muito adversas para o ambiente. Os tratamentos enzimáticos têm sido introduzidos em várias etapas dos



processos têxteis, de forma a satisfazer as necessidades de qualidade do material têxtil, reduzindo a carga poluente dos efluentes.

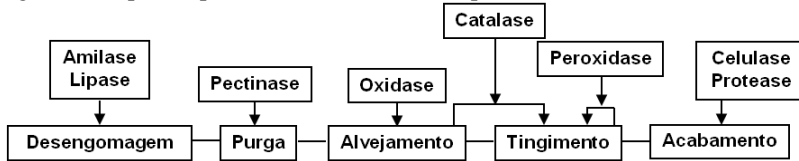
A utilização de enzimas na indústria têxtil teve um aumento significativo nos últimos 20 anos. A substituição e/ou complemento de processos têxteis convencionais pelos enzimáticos, utilizando enzimas como as celulases, amilases, proteases, catalases, pectinases, peroxidases e lacases é uma grande demanda tecnológica do setor e têm gerado vários estudos. No entanto, a difusão da enzima no interior do tecido é possivelmente a maior limitação operacional dos tratamentos enzimáticos. Por isso, os tratamentos enzimáticos cuja ação das enzimas é pretendida na superfície do material têxtil, como é o caso da utilização das celulases no tratamento superficial de tecidos de fibras celulósicas, têm tido maior aceitação nas aplicações industriais (BASTO; TZANOV e PAULO, 2007).

A substituição dos processos convencionais por processos enzimáticos na indústria têxtil é possível nas diferentes fases do processamento têxtil, desde a fase de tingimento, acabamento dos tecidos até o tratamento de efluentes. O tratamento enzimático tem como principais objetivos limpar a superfície do material, reduzir pilosidades, melhorar as características de toque e auxiliar no tratamento de cargas poluidoras (GÜBITZ, 2003). A utilização de enzimas visando a remoção das impurezas não celulósicas da fibra denomina-se biopreparação, biopurga ou purga enzimática (GÜBITZ, 2003; CUNHA, 2000).

Devido à elevada especificidade das enzimas, elas podem substituir substâncias químicas sintéticas em muitos processos e contribuir para a melhoria dos processos de produção ou ainda gerar benefícios para o meio ambiente, por meio da biodegradabilidade e pelo menor consumo de energia (GÜBITZ, 2003; CUNHA, 2000). Portanto, elas produzem menos subprodutos residuais propiciando a obtenção de produtos de melhor qualidade e diminuindo a probabilidade de poluição.

Na **Figura 4** encontra-se um resumo dos processos têxteis e as etapas onde se aplicam algumas das enzimas mais utilizadas na indústria têxtil (GÜBITZ, 2003; CUNHA, 2000).

Figura 4. Etapas do processamento têxtil onde podem ser utilizadas enzimas.



Fonte: Adaptado pelo autor (GÜBITZ, 2003).

## 2.5 APLICAÇÃO DE ENZIMAS NO PROCESSAMENTO DE SUBSTRATOS DE ALGODÃO

As enzimas têm sido usadas na indústria têxtil há décadas. A desengomagem com amilases foi a primeira aplicação enzimática (PAULO, 1998). Com o desenvolvimento da aplicação das celulasas no tratamento dos artigos denim ou outros artigos de algodão, a indústria têxtil tornou-se uma área de grande interesse para os produtores de enzimas. Hoje, aproximadamente 80% dos artigos denim são tratados com celulasas, e cerca de 10% de outros acabamentos do algodão usam celulasas.

A maioria dos tratamentos enzimáticos aplicados às fibras celulósicas tem como finalidade a obtenção de novos efeitos de acabamento, ou a substituição de produtos químicos usados nos processos tradicionais.

A aplicação de enzimas como as  $\alpha$ -amilases, as hemicelulasas, as pectinases, as celulasas, as proteases e as lipases, assim como as combinações destas, tem sido estudada como alternativa à fervura alcalina convencional (BASTO, 2007).

O acabamento de tecidos de algodão com celulasas permite eliminar da superfície dos tecidos as fibras imaturas, fibrilas e prevenir a fibrilação e a formação de “*pillings*”. O acabamento é mais homogêneo e permite o melhoramento das características do tecido no que diz respeito ao tato. O efeito de “*stone-washing*” nos artigos de jeans é tradicionalmente conseguido através da lavagem com pedra-pomes. No entanto, o tratamento dos artigos jeans com celulasas permite uma redução no tempo de tratamento, uma elevada flexibilidade e reprodutibilidade (GALANTE e FORMANTICI, 2003).

Os avanços na biotecnologia possibilitaram a criação de misturas especiais de enzimas para aplicações específicas. A combinação de pectinases e celulasas, por exemplo, permite obter algodões com melhor capacidade de retenção de água (HARTZELL e HSIEH, 1998). Os

tratamentos com celulases e proteases permitem remover impurezas e melhorar a molhabilidade dos tecidos. As misturas de xilanases e pectinases são normalmente usadas em processos de amaciamento. Todos estes processos enzimáticos requerem uma otimização das condições de operação por limitação dos perfis de atividade das enzimas.

Paulo e colaboradores (PAULO et al., 1998, PAULO, 1998) caracterizaram a atividade de celulases de *Trichoderma reesei* e demonstraram a influência de fatores como a força iônica, a temperatura e o pH no processo de acabamento do algodão.

## 2.6 DEGRADAÇÃO DA CELULOSE PELA ENZIMA CELULASE

Na natureza, a degradação da celulose é realizada por fungos e bactérias. Estes produzem enzimas (celulases) que degradam especificamente a cadeia polimérica da celulose, originando polímeros com cadeias mais curtas.

As espécies de fungos mais estudadas que produzem celulases são o *Trichoderma reesei*, *Penicillium pinophilum* e *Hemicella insolens*. Entre as bactérias podem ser citadas as *Cellulomonas fimi* e *Clostridium thermocellum*. Os sistemas celulolíticos dos fungos e de algumas bactérias são constituídos por enzimas que atuam nas extremidades (exoglucanases) ou que atuam no meio (endoglucanases) das cadeias de celulose (WOOD, 1992).

### 2.6.1 Modo de ação das celulases no algodão

Existem diferentes parâmetros que influenciam a ação das celulases na degradação da celulose do algodão, como por exemplo: sinergismo das celulases, tratamento prévio do algodão, condições de tratamento e tipo de equipamento utilizado no processo.

As condições ótimas de tratamento com celulases comerciais de *T. reesei* são 50 °C e pH 5. A atividade enzimática diminui rapidamente acima de 65 °C com o aumento ou diminuição do pH ótimo. Para manter o pH ótimo durante todo o tratamento, é necessário utilizar um sistema tampão apropriado. A atividade das celulases no algodão é influenciada também pela força iônica e espécies iônicas adsorvidas (PAULO et al., 1998). A presença de íons metálicos na hidrólise da celulose diminui a atividade enzimática (ZEYER, 1994).

A adsorção das celulases no substrato celulósico é um pré-requisito para a hidrólise. As medidas de adsorção são normalmente

baseadas na determinação da concentração de proteína livre na mistura de reação após a incubação da enzima com o substrato (PAULO, 1998).

## 2.6.2 O complexo de enzimas na celulase

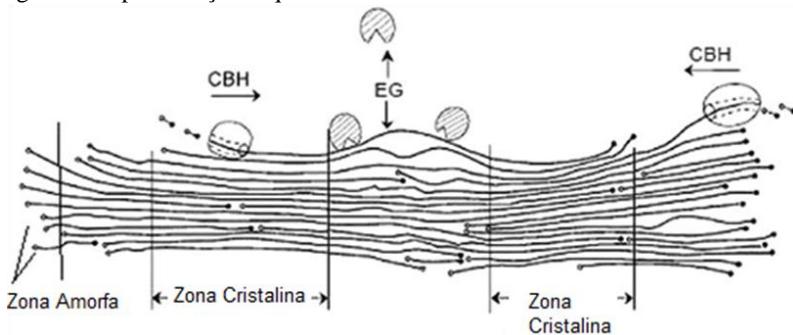
São conhecidos três tipos de celulases nos sistemas complexos, as exoglucanases ou celobiohidrolases (CBH I e CBH II), endoglucanases e  $\beta$ -glicosidasas ou celobiase.

As endoglucanases hidrolisam majoritariamente as ligações internas no polímero da celulose, produzindo novas cadeias terminais. Logo causam uma diminuição considerável no grau de polimerização (DP) da celulose (HEIKINHEIMO, 2002; WOOD, 1989).

As exoglucanases, diferentemente, iniciam a hidrólise nas extremidades da cadeia, e não produzem uma quantidade significativa de novas cadeias terminais na superfície da celulose (HEIKINHEIMO, 2002; IRWIN et al., 1993). CBHI e CBHII quebram as unidades de celobiose das extremidades redutora e não redutora do polímero, respectivamente (HEIKINHEIMO, 2002; VRSANSKÁ e BIELY, 1992). As celobiohidrolases (exoglucanases) também podem atuar nas regiões cristalinas da celulose sem a ajuda das endoglucanases (CHANZY e HENRISSAT, 1985; HEIKINHEIMO, 2002).

As  $\beta$ -glicosidasas completam a hidrólise catalisando a hidrólise da celobiose a glicose. A Figura 5 evidencia as regiões cristalinas e amorfas, bem como as enzimas que atuam na hidrólise da celulose. As regiões não redutoras são as zonas amorfas representadas nessa figura.

Figura 5. Representação esquemática da hidrólise da celulose.



Fonte: HEIKINHEIMO, 2002; SARAVANAN et. al., 2009.

A hidrólise da celulose cristalina pelas celulasas requer a ação sinérgica das endoglucanases e das exoglucanases (celobiohidrolases). O máximo sinérgismo é obtido com uma elevada quantidade de exoglucanases na mistura (REINIKAINEN,1994). Sabe-se também que o grau de sinérgismo depende do substrato usado (NIDETZKY et al., 1993).

## 2.7 APLICAÇÃO DAS CELULASES NA INDÚSTRIA TÊXTIL

Dentre os processos da indústria têxtil, as celulasas são utilizadas principalmente na preparação, no desbotamento de jeans e no acabamento, sendo que quando são utilizadas enzimas estes processos passam a se chamar biopreparação, *biostonagem* e bioacabamento (biopolimento). Estes serão discutidos a seguir.

### 2.7.1 Biopreparação

A fervura alcalina e o branqueamento do algodão envolvem o uso de elevadas concentrações de álcali, peróxido de hidrogênio e outros produtos químicos, combinados com elevadas temperaturas para assegurar a eficiente remoção das impurezas antes do tingimento. Estes processos podem causar a despolimerização da celulose e perdas significativas de peso e resistência dos artigos (BUSCHLE-DILLER et al., 1994; LI e HARDIN, 1998).

Tem sido demonstrado que as impurezas do algodão podem ser removidas por enzimas específicas. O uso de celulasas aumenta a hidrofiliabilidade do algodão (HARTZELL e HSIEH, 1998), e o tratamento com misturas de celulasas e outras enzimas aplicado antes da fervura alcalina é eficiente na remoção das cascas do algodão (CSISZÁR et al., 1998).

### 2.7.2 Processos de *biostonagem*

As celulasas são usadas no acabamento dos artigos denim substituindo o processo de remoção parcial do corante Índigo, conhecido por “*stone-washing*”. Este processo envolve a adição de 1 - 2 kg de pedras-pomes por par de calças no processo a molhado, o que causa graves problemas nos equipamentos como o desgaste dos equipamentos devido a ação das pedras-pomes.

As celulasas têm sido usadas na lavagem do jeans desde 1980 (KOCHAVI et al., 1990; TYNDALL, 1992). A preparação enzimática é

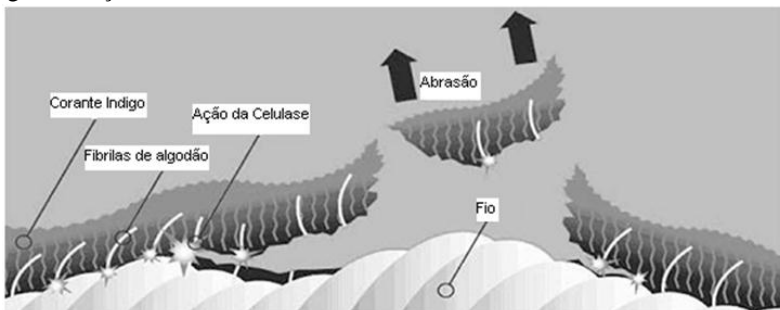
adicionada aos artigos denim desengomados numa máquina de lavar. A combinação entre a ação da enzima, a fricção entre os artigos, bem como a abrasão provocada pela máquina, provoca o efeito de “envelhecimento” e amaciamento dos artigos.

Sabe-se que a ação mecânica “abre” as camadas mais externas do cristal celulósico aumentando, desta forma, a acessibilidade da enzima à celulose, o que permite a remoção enzimática do corante (ZEYER, 1994).

No processo enzimático não é necessário remover partículas das pedras dos artigos. Além disso, a capacidade das máquinas é melhorada devido à diminuição dos tempos de processo (KOCHAVI et al., 1990).

Estes efeitos podem ser observados na **Figura 6**, onde a ação das celulases no processo de envelhecimento do jeans está representada.

Figura 6. Ação das celulases em tecidos denim.



Fonte: SARAVANAN et. al., 2009.

### 2.7.3 Bioacabamento (Biopolimento)

“Biofinishing” ou “biopolishing” é o termo usado para descrever a remoção das fibrilas ou microfibrilas do algodão usando celulases. A presença de fibrilas origina problemas nos artigos relacionados com a formação de “*pilling*” e um aspecto desbotado devido a uma aparente perda de cor. A remoção enzimática das fibrilas resulta em artigos mais macios e “limpos”, o que retém a cor original (ASFERG e VIDEBAEK, 1990; TYNDALL, 1990), e também previne a formação de “*pilling*” durante o uso e as lavagens.

As celulases são normalmente aplicadas como um sistema enzimático multicomponente, e a maioria das celulases comerciais contém diferentes atividades (NIDETZKY et al., 1993). Uma grande

vantagem dos processos enzimáticos é que estes podem ser aplicados nos equipamentos já existentes.

Os produtores de enzimas recomendam dosagens de aproximadamente 0,05 – 6% de enzima por massa de artigo, dependendo do efeito desejado, do processo e da atividade da enzima (MIETTINEN-OINONEN, 1997).

Devido às composições de enzima não-otimizadas e às elevadas dosagens, podem ocorrer perdas de peso e de resistência significativas. O intenso contato mecânico gerado pelas máquinas resulta na quebra das extremidades das fibras, enfraquecidas pela enzima. Um processo de biopolimento eficaz, sem provocar perdas de peso e de resistência excessivas, é geralmente obtido com 3 – 5% de perda de peso do artigo (LUND e PEDERSEN, 1996).

Vários estudos têm sido desenvolvidos para minimizar os aspectos negativos do biopolimento (como a perda de peso excessiva e a diminuição da resistência). Para tanto, é necessário um melhor entendimento do mecanismo de hidrólise do algodão (LIN e HSIEH, 2001; LUND e PEDERSEN, 1996; PERE et al., 2001).

Lin e Hsieh (2001) compararam os efeitos de uma celulase ácida comercial, uma celulase ácida multicomponente (endo-enriquecida) e uma endoglucanase ácida monocomponente num tecido de algodão “interlock”. Verificou-se que as diferentes celulases têm diferentes seletividades. A sensibilidade à relação de banho e à agitação mecânica também foram significativamente diferentes.

Para se obter um acabamento enzimático ótimo é importante selecionar uma enzima baseada na sua seletividade, considerando-se o equipamento existente e o tipo de fibra a ser tratada (LIN e HSIEH, 2001).

Além da perda de peso e de resistência dos artigos, a formação de “poeiras” (microfibras segmentadas de celulose) também pode provocar problemas (PERE et al., 2001). O fino pó de algodão formado no processo de acabamento pode causar problemas aos operários se não for devidamente removido. A repetida inalação de poeiras contendo enzima pode causar alergias respiratórias (VANHANEN et al., 2000; YINGLING, 2000).

Foi observado que o tratamento enzimático com celulases pode melhorar a estabilidade dimensional de artigos de algodão. Após o tratamento, em “*pad-batch*”, com baixos níveis de celulase endo-enriquecida, e dos testes de lavagem normalizados, a estabilidade dimensional dos artigos de algodão melhorou, sem perdas de peso e de resistência elevadas (CORTEZ et al., 2002).

A razão para o melhoramento da estabilidade dimensional não está completamente compreendida, mas sugeriu-se que a hidrólise parcial dos tecidos que não estão sujeitos às tensões mecânicas durante o processo, pode resultar no relaxamento das fibras (CORTEZ et al., 2002). Por outro lado, foi sugerido que as mudanças nas cadeias externas quebradas diminuem o colapso das fibras durante a secagem, melhorando a estabilidade dimensional (PAULO, 2001).

Pere et al. (2001) estudaram o tratamento de fibras e fios de algodão, com celulases monocomponentes, e diferentes pré-tratamentos nas fibras para aumentar a acessibilidade da enzima à fibra. Os tratamentos enzimáticos foram avaliados microscopicamente e pela análise dos efeitos das fibras tratadas sobre a fiabilidade, uniformidade dos fios, tenacidade e “*pilling*”.

A acessibilidade das celulases nas fibras de algodão pode ser aumentada por diferentes pré-tratamentos. Observou-se que a vaporização das fibras antes do tratamento enzimático foi um meio eficiente para aumentar a atividade hidrolítica. Os pré-tratamentos químicos testados mostraram um aumento na eficiência dos tratamentos com celulases na seguinte ordem: oxidação < purga < tratamento alcalino forte. O tratamento realizado nas fibras não melhorou a processabilidade do algodão, apesar de ter ocorrido uma melhora na fiabilidade e nas propriedades do fio (PERE, 2001)

Os fios também foram tratados com celulases e o tratamento destes resultou na modificação das propriedades dos fios. Uma melhoria na qualidade foi observada como resultado do tratamento com endoglucanases. Isto pode ser medido pela diminuição dos pêlos e aumento da uniformidade. Quando este fio tratado foi convertido à tecido de malha, uma tendência para a diminuição de “*pilling*” foi observada, apesar de este efeito ser mais eficaz quando a endoglucanase é aplicada diretamente sobre tecidos de algodão (PERE et. al., 2001).

Por fim, o tratamento de fios para controle de “*pilling*” pode oferecer uma grande vantagem pela minimização de problemas com a poeira que surge no bioacabamento de malhas (PERE et.al., 2001).



### 3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo será apresentada a descrição dos procedimentos experimentais utilizados nos processos de biopolimento, incluindo os reagentes e equipamentos utilizados.

Os biopolimentos em meadas foram realizados no Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina, no Laboratório de Transferência de Massa (LABMASSA), bem como os ensaios de determinação da concentração de ART liberados e grau de polimerização das fibras. Já os biopolimentos em bobinas foram realizados em uma empresa têxtil, utilizando o maquinário de produção.

Os ensaios de resistência à tração foram realizados pelo CEPETEX – Laboratório de Análise de Fios da Fundação Blumenauense de Estudos Têxteis – FBET. Os ensaios de encolhimento foram realizados no Laboratório de Ensaios Físicos e Químicos Têxteis (LAFITE – SENAI).

#### 3.1 MATERIAL

##### 3.1.1 Enzima

Foram testadas seis preparações de enzima celulase de diferentes fornecedores utilizadas por algumas empresas têxteis da região do Vale do Itajaí. Na **Tabela 2** encontram-se representadas estas enzimas, bem como a etapa do processo na qual se indica o seu uso.

Tabela 2. Enzimas utilizadas no trabalho e suas respectivas indicações de uso.

<b>Enzima</b>	<b>Composição</b>	<b>Indicação de uso</b>
<b>Hanier EZ 9010</b>	Celulase	Biopolimento
<b>Quimilase BP</b>	Celulase	Biopolimento
<b>Bluzyme Bio</b>	Solução de celulase estabilizada	Biopolimento e abrasão do Jeans
<b>Quimilase COMBI</b>	Mistura de celulase e catalase	Biopolimento e eliminação residual de Peróxido de Hidrogênio
<b>Bactosol CA</b>	Mistura de celulases selecionadas	Biolavagem
<b>Bactosol CNX</b>	Mistura de celulases selecionadas	Biopolimento

### 3.1.2 Substrato têxtil

Inicialmente foram utilizados substratos de algodão para a seleção das enzimas, bem como das melhores condições de aplicação das mesmas. Para isso foram utilizados tecidos de malha, fios e fibras 100% algodão mercerizados.

Para os ensaios preliminares para a verificação dos efeitos da aplicação da enzima, foram utilizadas meadas de fios contendo uma massa de aproximadamente 2g. Estas meadas eram compostas por fios 100% algodão pré-alvejados dos tipos Open End, OE (títulos 12/1, 14/1 e 16/1); cardado 16/1 e penteado 13/1.

Para os ensaios em escala piloto, foram utilizadas bobinas contendo 3000m de fios 100% algodão e pré-alvejados dos tipos: OE com títulos 12/1, 14/1 e 16/1; cardado 13/1 e penteado 13/1.

Para a verificação do efeito do empacotamento dos fios, foram utilizados cordéis de filamento único confeccionados com fios 100% algodão, pré-alvejados dos tipos: penteado 24/1 e 30/1, e cardado 24/1 e 30/1.

Todas as amostras utilizadas neste trabalho foram doadas por empresas têxteis da região. Foi solicitado amostras dos três tipos de fios mais utilizados. Devido à sazonalidade da produção, houve uma variação nos títulos dos fios recebidos para os ensaios iniciais (em meadas), em escala piloto (em bobina) e na forma de cordéis.

### 3.1.3 Reagentes e solventes

Os reagentes utilizados durante o trabalho foram: ácido fosfórico 85%, ácido clorídrico, ácido acético, Comassie Blue G-250 e R-250, albumina de soro bovino – BSA, persulfato de amônio – APS, dodecilsulfato de sódio – SDS, azul de bromofenol – ABF, glicina, glicerol, mercaptoetanol, TEMED, Tris (hidroximetil) aminometano, acrilamida/bis-acrilamida, ácido cítrico monohidratado, hidróxido de sódio, tartarato de sódio e potássio tetrahidratado, ácido 3,5 dinitrosalicílico – DNS, bissulfato de sódio, fenol, carboximetilcelulose – CMC, glicose anidra, sulfato de cobre anidro, hidróxido de amônio.

Os solventes utilizados foram: metanol e álcool etílico.

Todos os reagentes e solventes utilizados foram de grau analítico (P.A.).

### 3.1.4 Equipamentos

Para a medição do pH foi utilizado um pHmetro modelo 400M2 da marca Quimis.

Para a pesagem dos reagentes foi utilizada uma balança analítica da marca Shimadzu modelo AW 220.

Na leitura de absorvância foi utilizado um espectrofotômetro UV modelo UVmini 1240 da marca Shimadzu.

Para os ensaios de biopolimento foi utilizado um aparelho de laboratório para tingimento ALT B9306 com microprocessador Datex Pico II da marca Mathis e/ou um banho termostaticado da marca Dist modelo Dubnoff DI 921.

No ensaio de eletroforese foi utilizada uma fonte da marca Consort, modelo E861 e uma cuba eletroforética Scie-plas, modelo V20-CDC, com placa de 20x20 cm<sup>2</sup>.

A determinação da concentração de açúcares redutores totais (ART) foi realizada em um cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC) da marca Shimadzu modelo LC – 10 AT, acompanhado de um sistema controlador Shimadzu modelo SCL – 10 A conectados a um detector de índice de refração também da Shimadzu modelo RID – 10 A. O sistema era composto também por uma coluna Nucleogel Sugar 810H da marca Macherey-Nagel. O software utilizado para a aquisição dos dados foi o Class VP versão 6.14 da Shimadzu.

Para a análise de resistência a tração e alongamento, os cordéis foram encaminhados para o LAFITE – Laboratório de Análises Físicas Têxteis do SENAI onde foi utilizado um dinamômetro EMIC DL 2000.

Para a avaliação da pilosidade dos fios de algodão em meadas foi utilizado um microscópio ótico de luz refletida DM4000M Leica com aumento de 2.000x. Esta análise foi realizada no LCM – Laboratório de Caracterização Microestrutural do EMC – Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC.

Para a determinação do grau de polimerização foram utilizados agitadores magnéticos e um viscosímetro capilar de Ostwald com capilar de 0,6 mm da marca Dist.

Os biopolimentos em bobinas foram realizados em uma máquina de tingir da marca Thies série 8788 fabricada em 1974, com capacidade para 4.290 L, localizada nas dependências de uma empresa têxtil.

Os cordéis foram preparados em um tear circular com filamento contínuo, sendo gentilmente cedidos para a realização deste estudo por empresas têxteis.

## 3.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

### 3.2.1 Determinação da quantidade de proteína

A quantidade de proteínas presente nas amostras das preparações enzimáticas mais utilizadas nas indústrias foi dosada pelo método de Bradford (BRADFORD, 1976), baseado na ligação do corante Coomassie Brilliant Blue G-250 à proteína. A albumina de soro bovino (BSA) foi utilizada como padrão para preparar a curva de calibração nas concentrações de 0 a 0,1 mg.mL<sup>-1</sup>.

O reagente de Bradford foi preparado pela dissolução de 100 mg de Coomassie Brilliant Blue G-250 em 50 mL de etanol 95%. Esta solução foi transferida para um balão volumétrico de 1000 mL e, em seguida, adicionou-se 100 mL de ácido fosfórico a 85%, completando o volume para 1000 mL com água destilada.

Para a determinação das proteínas em amostras com concentrações entre 0,1-1,4 mg.mL<sup>-1</sup>, misturou-se 3 mL do reagente de Bradford com 0,1 mL de amostra das preparações enzimáticas diluídas previamente. Após 5 minutos a absorbância da solução foi medida no comprimento de onda de 595 nm contra a amostra de referência. Esta amostra foi chamada de “branco” e foi preparada adicionando 0,1 mL de água destilada a 3 mL de reagente de Bradford sendo, em seguida, submetida ao mesmo tratamento anterior.

### 3.2.2 Eletroforese SDS-PAGE

As enzimas celulases utilizadas (**Tabela 2**) foram analisadas por eletroforese contínua desnaturante em gel de poli(acrilamida) (SDS-PAGE). Os géis de concentração e migração foram preparados conforme as quantidades apresentadas na **Tabela 3**, sendo utilizada a temperatura ambiente para a polimerização. O gel de migração foi adicionado lentamente entre as placas de vidro e polimerizado durante 30 minutos. Após a total polimerização do gel de migração, foi adicionado o segundo gel (gel de concentração) e o pente para formação dos poços onde foram aplicadas as amostras. A corrida foi realizada em meio tamponado com uma solução tampão TRIS-glicina diluída 1:10 e pH 8,8.

Tabela 3. Volumes e reagentes utilizados para preparação dos géis (20 cmx20 cm).

Reagentes	Volume ( $\mu\text{L}$ )	
	GEL CONCENTRAÇÃO	GEL MIGRAÇÃO
	5%	12,5%
Acrilamida/Bis-Acrilamida (30% T,3%C)	1660	10500
Solução Tampão Tris HCl 1 M, pH 6,8	2500	-
Solução Tampão Tris HCl 1,5 M, pH 8,8	-	6250
SDS 10%	2000	2500
Água MiliQ	3720	5750
TEMED	20	25
APS 10%	100	125
Volume Total ( $\mu\text{L}$ )	10000	25150

Ao final da corrida o gel foi retirado das placas de vidro e mergulhado em uma solução corante (Coomassie Blue R-250) onde permaneceu por uma noite. Esta solução foi preparada adicionando-se 45 mL de metanol, 10 mL de ácido acético glacial, 45 mL de água ultra pura (miliQ) e 0,1% de Coomassie Blue R-250.

Após o gel estar completamente corado, este foi mergulhado em uma solução para descorar (solução descorante) onde ficou até a completa diferenciação das bandas. Esta solução descorante foi preparada adicionando-se 45 mL de metanol e 10 mL de ácido acético glacial a 45 mL de água ultra pura (miliQ).

### 3.2.3 Ensaios de atividade enzimática de endoglucanases

Para os ensaios de atividade enzimática foi utilizada a metodologia de Ghose (1987) com algumas modificações. Foi utilizado como substrato para a determinação da atividade de endoglucanase a carboximetilcelulose de alta viscosidade (CMC).

Foram preparadas diluições diferentes da solução enzimática, sendo estas suficientes para produzir em torno de  $0,5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  de açúcares redutores. Alíquotas de 0,1 mL destas amostras foram incubadas a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  e a reação foi iniciada com a adição de 0,9 mL de uma solução de CMC de alta viscosidade na concentração de 0,5% em tampão citrato pH 4,8. Após 30 minutos a reação foi interrompida com a

adição de 1,5 mL da solução de DNS, procedendo-se com a metodologia de determinação de açúcares redutores descrita no **item 3.2.4**.

Para cada ensaio de determinação de atividade, o espectrofotômetro foi calibrado com uma amostra de referência denominada de “branco do aparelho”, que consistiu de uma solução de tampão com o reagente DNS. Para determinar a possível presença de açúcares redutores na preparação enzimática, uma amostra de referência denominada de “branco da enzima” foi preparado substituindo o substrato por tampão. Os açúcares redutores presentes na solução de enzima foram descontados dos valores encontrados nos ensaios de atividade.

Quando necessário, todas as amostras foram diluídas a fim de se ajustarem os valores de absorbância para níveis compatíveis com a Lei de Lambert-Beer.

A atividade enzimática foi calculada através da **Equação 1**:

$$\text{CMC}_{\text{ase}} = \frac{C_{\text{ART}} (\mu\text{mol}\cdot\text{mL}^{-1}) \cdot F_{\text{DIL}} \cdot V_{\text{T}} (\text{mL})}{V_{\text{e}} (\text{mL}) \cdot t (\text{min})} \quad \text{(Equação 1)}$$

Onde:

$C_{\text{ART}}$  - concentração de açúcares redutores totais ( $\mu\text{mol}\cdot\text{mL}^{-1}$ )

$F_{\text{DIL}}$  - fator de diluição usado para a leitura da amostra

$V_{\text{T}}$  - volume total de solução no tubo de ensaio (mL)

$V_{\text{e}}$  - volume de enzima adicionado (mL) e

$t$  - tempo de ensaio (minutos)

Foi definido que 1 U representa a quantidade de açúcares redutores ( $\mu\text{mol}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) liberada por minuto nas condições experimentais.

### 3.2.4 Determinação de açúcares redutores

A quantificação dos açúcares redutores totais (ART) foi realizada por dois métodos. Primeiramente foi testado o método de Miller (Miller, 1959) pela utilização do ácido 3,5 dinitrosalicílico (DNS). De acordo com este método, o DNS sofre redução de um de seus grupos nitro ao reagir com os carboidratos redutores, formando um composto que apresenta absorção forte em 540 nm.

Este método é limitado para a detecção de baixas concentrações de ART, como ocorre durante o biopolimento dos fios de algodão. Nestas situações, foi introduzida uma metodologia para quantificação de

ART utilizando o HPLC (High Performance Liquid Chromatography, que em português significa cromatografia líquida de alta eficiência), sendo adaptada a metodologia descrita por Schwald (Schwald, 1988).

#### 3.2.4.1 Método de Miller – Colorimétrico

O reagente de DNS foi preparado pesando-se 5,3 g de ácido dinitrosalicílico, 9,9 g de NaOH e 153 g de tartarato duplo de sódio e potássio. A mistura foi agitada até a dissolução completa e, em seguida, foram adicionados 2 mL de fenol fundido a 50°C e 700 µL de uma solução de metabissulfito de sódio a 35%. O volume final foi ajustado para 500 mL em um balão volumétrico com água destilada.

Para o procedimento analítico, foram adicionados 1,5 mL do reagente de DNS às amostras de 1 mL em tubos de ensaio. Os mesmos foram mantidos em água fervente por exatamente 5 minutos e, em seguida, resfriados em banho de gelo até atingir a temperatura ambiente. Quando necessário, as amostras foram diluídas para possibilitar a medição da absorbância. A absorbância das amostras em 540 nm foi medida em espectrofotômetro e a quantificação foi realizada através de uma curva de calibração padrão com diferentes concentrações de glicose.

#### 3.2.4.2 Método de Schwald – HPLC

Para a determinação de açúcares redutores totais (ART) utilizando o HPLC foi adaptada a metodologia descrita por Schwald (1988). As determinações de ART foram realizadas em um aparelho HPLC utilizando como fase móvel uma solução de ácido fosfórico 0,1% preparada com água ultra pura (miliQ), filtrada em membrana de acetato de celulose com diâmetro de 47 mm e poro de 0,45 µm e desaerada em um banho de ultra-som por aproximadamente 40 minutos para evitar a formação de bolhas na bomba ou no detector. A vazão de fase móvel utilizada foi de 0,6 mL/min.

Para as análises, foram coletadas alíquotas de 1,5 mL do banho enzimático nos tempos de 0, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos e as mesmas foram congeladas e mantidas a temperatura de -18°C até sua utilização.

Para a determinação de ART, as amostras foram descongeladas, coletadas em uma seringa de vidro e filtradas em unidade filtrante composta por membrana de acetato de celulose com diâmetro de 25 mm e poro de 0,20 µm, antes de sua injeção no aparelho. O volume injetado

foi de 20  $\mu\text{L}$  por amostra, sendo a análise da mesma realizada pelo detector de índice de refração, seguida pela aquisição dos dados pelo do aparelho.

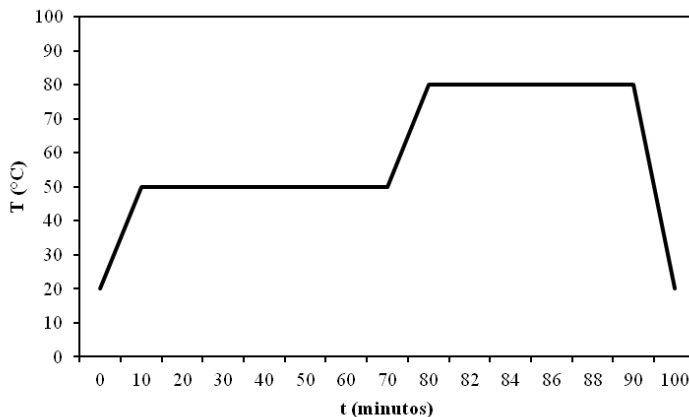
Para a determinação da concentração de ART, foi construída uma curva de calibração com glicose, variando a concentração de 100 até 1000  $\text{mg.L}^{-1}$ . Para cada ponto foi realizada a leitura da área do pico formado pelo composto que corresponde à concentração deste na curva. Sendo assim, após a curva de calibração construída, a leitura da área do pico de cada amostra foi realizada e a concentração de ART liberados durante os biopolimentos foi determinada.

### 3.2.5 Biopolimento

Para os testes da aplicação da enzima celulase (biopolimento) em tecidos de malha, fibras de algodão mercerizado, fios (na forma de meadas e bobinas) e cordéis foi realizado o procedimento em um aparelho de tingir em escala laboratorial, com 8 canecos de 350 mL, da marca Mathis modelo ALT-B.

Aos substratos já lavados adicionou-se tampão acetato 0,5M pH 4,8 e a enzima celulase na concentração desejada, considerando uma relação de banho (RB) de 1:50. Iniciou-se então o ensaio, sendo que, os canecos foram aquecidos de acordo com a **Figura 7**.

Figura 7. Condições de aplicação da celulase no biopolimento de substratos de algodão.





Quando o aparelho atingiu a temperatura de 50 °C, o sistema foi mantido com a temperatura constante durante 60 minutos para que ocorresse o biopolimento. Após esse tempo, o sistema foi novamente aquecido até a temperatura de 80 °C, sendo mantida por 10 minutos para que ocorresse a desativação da enzima.

Ao final, o banho foi descartado e fez-se uma nova lavagem com água destilada.

Os tecidos de malha, bem como os fios na forma de meadas foram em seguida secos em estufa com circulação de ar a 40 °C por 24 horas.

Os ensaios de termoestabilidade, liberação de açúcares redutores totais e reutilização enzimática foram realizados em um banho termostatizado com agitação orbital seguindo a mesma metodologia do biopolimento (50 °C por 60 minutos em pH 4,8) com agitação de 40 rpm. Todos os ensaios de biopolimento foram realizados em triplicata.

Nos ensaios de termoestabilidade enzimática com e sem substrato as amostras foram lavadas após os 60 minutos a 50 °C sendo que a etapa de aquecimento a 80 °C para desativação não foi realizada para posterior ensaio de reutilização do banho.

No ensaio de reutilização, o banho foi estocado à temperatura ambiente para sua utilização nos ensaios posteriores (após 24, 48 e 72 horas da primeira utilização).

### **3.2.6 Resistência à tração**

A resistência à tração e alongamento dos fios foram avaliados seguindo a norma ASTM D2256/1997. Este ensaio foi realizado pelo CEPETEX – Laboratório de Análise de Fios da Fundação Blumenauense de Estudos Têxteis – FBET.

A resistência à tração e alongamento dos cordéis foram avaliados seguindo a norma NBR 11912/01 (Resistência e Alongamento de Fios) utilizando-se um dinamômetro EMIC DL 2000 no LAFITE/SENAI.

### **3.2.7 Pilosidade dos fios de algodão tratados**

A avaliação da pilosidade dos fios de algodão em meadas foi realizada visualmente pelas micrografias obtidas em um microscópio ótico de luz refletida DM4000M Leica com aumento de 2000x. Estas análises foram realizadas no LCM/EMC/ UFSC.

Já a pilosidade dos fios de algodão em bobinas foi avaliada seguindo a metodologia ASTM D 1425/81 (Uniformidade e Pilosidade

de Fios Têxteis). Estes ensaios foram realizados pelo CEPETEX – Laboratório de Análise de Fios da Fundação Blumenauense de Estudos Têxteis – FBET.

### **3.2.8 Encolhimento de Fios de Algodão**

Os ensaios de encolhimento dos fios de algodão e dos cordéis foram realizados seguindo a norma NBR 13215/94 (Determinação do Encolhimento de Fios). Estes ensaios foram realizados pelo LAFITE/SENAI.

### **3.2.9 Grau de polimerização (DP) de fios de algodão**

Em 1948 Hessler utilizou a medida da viscosidade de uma solução de nitrato de celulose para a avaliação do grau de polimerização do algodão. Ultimamente outros solventes têm sido aplicados. Um sistema que vem sendo muito usado é o DMAc/LiCl; a fibra de algodão dissolvida neste sistema é analisada por cromatografia de permeação em gel (LEWIN, 2007).

A metodologia utilizada neste trabalho para a determinação do grau de polimerização das fibras de algodão é a que utiliza solução de sulfato de cobre amoniacal (Cuoxam) seguida pela medida da viscosidade da solução (NC 40-55, 1984).

A solução de Cuoxam foi preparada adicionando 160 g de sulfato de cobre pentahidratado a 800 mL de água. Após a dissolução completa foram adicionados 896 mL de hidróxido de amônio em um balão volumétrico de 2 L, sendo o volume completado com água destilada.

Nos fios de algodão em meadas e bobinas, após os respectivos tratamentos (pré-tratamentos e biopolimentos), foram feitas as determinações do grau de polimerização (DP) das fibras segundo a metodologia NC 40-55 (1984) com modificações.

Em frascos erlenmeyers contendo 50 mL de uma solução de sulfato de cobre amoniacal (Cuoxam) foram adicionados aproximadamente 0,0255 g dos fios de algodão com umidade de 2% e, em seguida, adicionado a cada frasco 4 mL de solução de NaOH 20%. As soluções de ensaio foram mantidas em agitação por 2 horas a 25 °C e, em seguida, foi avaliado o tempo de efusão das soluções em um viscosímetro capilar de Ostwald para o posterior cálculo de viscosidade.

Os ensaios foram acompanhados de um teste em branco contendo 50 mL de Cuoxam e 4 mL de solução de NaOH 20%.

Para a determinação do grau de polimerização, deve-se primeiramente calcular as viscosidades específica ( $\eta_e$ ) e intrínseca  $[\eta]$ , segundo as **Equações 2 e 3**, respectivamente.

$$\eta_e = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} - 1 \quad \text{(Equação 2)}$$

onde:

t – tempo de efusão da solução de ensaio (s)

$t_0$  – tempo de efusão da solução de comparação (somente “solvente”) (s)

$\eta$  – viscosidade da solução de ensaio (adimensional)

$\eta_0$  – viscosidade do solvente puro (adimensional)

A viscosidade intrínseca  $[\eta]$  foi calculada segundo a equação de Schulz e Blaschke (**Equação 3**), conforme a norma NC 40-55 (1984);

$$[\eta] = \frac{\frac{\eta_e}{C}}{1 + K\eta_e} \quad \text{(Equação 3)}$$

onde:

$\eta_e$  – viscosidade específica (adimensional)

C – concentração da solução celulósica (g/100 mL)

K – constante, cujo valor é 0,28 para este ensaio a 25 °C

Com os dados de viscosidade intrínseca a 25 °C, calcula-se o grau de polimerização mediante a equação de Staudinger (**Equação 4**), conforme a norma NC 40-55, 1984;

$$[\eta] = K' \cdot DP \quad \text{(Equação 4)}$$

onde:

$[\eta]$  – viscosidade intrínseca (dL.g<sup>-1</sup>)

K' – constante, cujo valor é 6,1 x 10<sup>-3</sup> para este ensaio a 25 °C

### **3.2.10 Pré-tratamentos**

Para avaliar a influência do pré-tratamento nas fibras de algodão, foram utilizados pré-tratamentos ao biopolimento. Quando necessário, os fios foram pré-tratados com água destilada ou vapor de água a fim de promover um inchamento das cadeias.

O pré-tratamento de inchamento 24 horas foi realizado colocando as amostras imersas em água destilada por 24 horas e em seguida as amostras eram encaminhadas para o biopolimento.

O segundo tipo de pré-tratamento avaliado foi o vapor 15 minutos, neste ensaio os fios foram mantido em uma autoclave de calor úmido durante 15 minutos sob a ação do vapor, sendo em seguida encaminhados para os ensaios de biopolimento.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PROTEÍNAS

Foi avaliada a concentração de proteína em todas as preparações enzimáticas seguindo o método de Bradford (1976). Este método utiliza o corante “Coomassie Brilliant Blue” G-250 para a determinação da concentração de proteínas totais. Este corante interage com as proteínas que contenham aminoácidos com cadeias laterais aromáticas ou básicas. No pH da reação, a interação entre a proteína e o corante provoca o deslocamento do equilíbrio do corante para a forma aniônica, que absorve fortemente em 595 nm.

A **Tabela 4** mostra os resultados dos ensaios de determinação da concentração de proteína.

Tabela 4. Valores de quantidade de proteína determinados nas preparações enzimáticas.

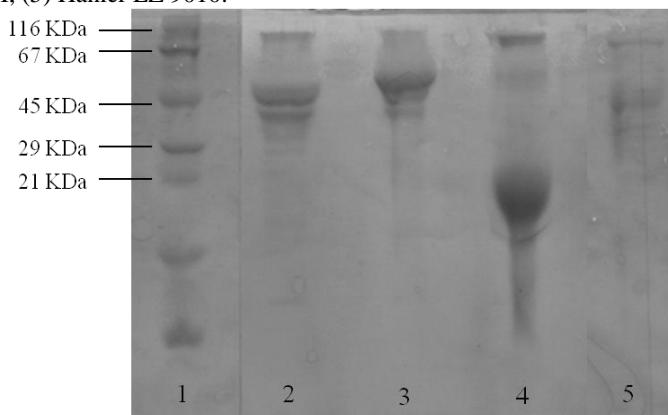
Enzima	Concentração de Proteína (mg.mL <sup>-1</sup> )
Hanier EZ 9010	3,450
Quimilase BP	13,98
Bluzyme Bio	4,853
Quimilase COMBI	0,5141
Bactosol CA	25,82
Bactosol CNX	0,2034

Observou-se que a enzima que apresentou uma maior concentração de proteína foi a Bactosol CA (25,8 mg.mL<sup>-1</sup>), seguida pela Quimilase BP (14,0 mg.mL<sup>-1</sup>).

### 4.2 ELETROFORESE SDS-PAGE

Foi realizado um ensaio de eletroforese com as enzimas (**Tabela 2**) comerciais para se observar a presença de impurezas protéicas nas preparações enzimáticas. O gel revelado está apresentado na **Figura 8**.

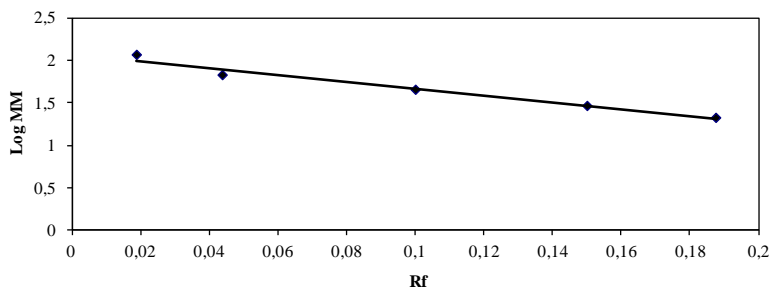
Figura 8. Foto do gel de eletroforese todas as enzimas utilizadas. Onde: (1) Padrão de massa molar; (2) Bluzyme Bio; (3) Quimilase BP; (4) Quimilase COMBI; (5) Hanier EZ 9010.



Pela análise da **Figura 8**, observa-se que em todas as preparações analisadas houve a presença de uma banda referente a proteínas com mesma mobilidade ( $R_f = 0,073$ ), sendo que ela foi a principal componente das enzimas Quimilase BP, Hanier EZ 9010 e Bluzyme Bio. Já na enzima Quimilase COMBI observa-se outra enzima como sendo a principal.

A massa molar de cada proteína presente na mistura enzimática foi determinada a partir do gráfico de  $\log MM$  versus mobilidade ( $R_f$ ) (**Figura 9**).

Figura 9. Gráfico de  $\log MM$  versus  $R_f$  para a determinação das massas molares das enzimas.



Assim determinou-se a massa molar das proteínas presentes nas preparações enzimáticas. Pode-se observar que as enzimas que apresentam proteínas majoritárias com  $R_f$  de 0,073 possuem uma massa molar de aproximadamente 59,1 KDa, que é compatível com a celulase. Enquanto isso, a proteína com elevada concentração presente na enzima Quimilase COMBI ( $R_f$  de 0,17), apresenta uma massa molar de aproximadamente 28 KDa.

Pelas informações do fabricante da enzima Quimilase COMBI, esta se trata de uma mistura de enzimas para biopolimento (celulase e catalase), sendo que ela auxilia na eliminação do peróxido de hidrogênio, tendo uma baixa concentração de celulase e a presença da enzima catalase como majoritária.

#### 4.3 ATIVIDADE ENZIMÁTICA DE ENDOGLUCANASES

A atividade enzimática em endoglucanases foi determinada utilizando como substrato padrão a CMC (carboximetilcelulose). Foram testadas as enzimas apresentadas na **Tabela 2**. Os valores de atividade específicas testadas estão apresentados na **Tabela 5**.

Tabela 5. Dados de atividade específica para todas as enzimas testadas.

<b>Enzima</b>	<b>Atividade/mg proteína (U/mg)</b>
<b>Hanier EZ 9010</b>	0,5655
<b>Quimilase BP</b>	20,13
<b>Bluzyme Bio</b>	24,24
<b>Quimilase COMBI</b>	18,63
<b>Bactosol CA</b>	4,502
<b>Bactosol CNX</b>	55,71

Foi definida a atividade específica como sendo a atividade por mg de proteína presente na preparação enzimática.

A maior atividade específica observada foi para a enzima Bactosol CNX, seguida pelas enzimas Bluzyme Bio e Quimilase BP. Observou-se que a enzima que apresentou a maior atividade foi a Bactosol CNX, apresentando uma atividade 98,5 vezes maior que a Hanier EZ 9010, por exemplo. Uma preparação enzimática com maior atividade possibilita a utilização de quantidades menores de produto de partida durante o processo, sendo também mais fácil de determinar a atividade remanescente no meio enzimático.

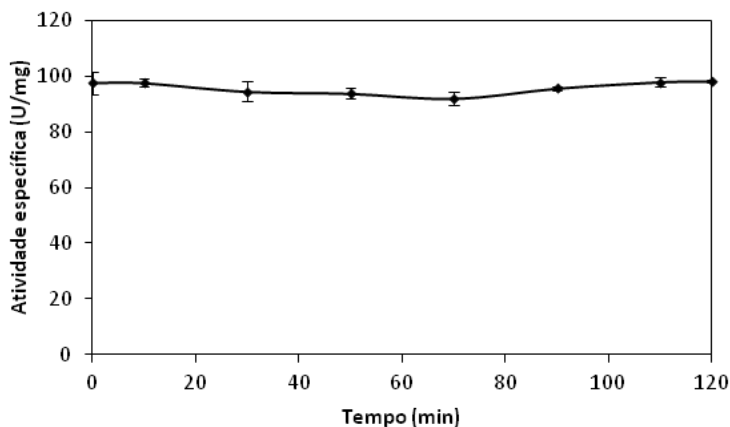
As enzimas Bluzyme Bio e Bactosol CNX possuem condições de aplicação diferenciadas (60 °C e pH 5,5 – 7). Já as demais enzimas (Bactosol CA, Quimilase COMBI, Quimilase BP e Hanier EZ 9010), apresentam como condição ótima de trabalho temperatura de 55°C e pH 4,5 – 5, sendo mais próxima da utilizada no processo de biopolimento.

#### 4.4 ESTABILIDADE ENZIMÁTICA

A estabilidade enzimática foi avaliada considerando a cinética de degradação enzimática para cada enzima e observou-se que a que melhor manteve a atividade na ausência de substrato foi a Quimilase BP. As enzimas Quimilase COMBI, Hanier EZ 9010 e Bactosol CNX apresentaram uma menor estabilidade, o que juntamente com a baixa atividade em CMC justificaram a exclusão das mesmas para a realização dos testes experimentais de biopolimento (dados não apresentados).

Na **Figura 10** tem-se um gráfico da estabilidade térmica na ausência de substrato para a enzima Quimilase BP em pH 4,8.

Figura 10. Termoestabilidade na ausência de substrato para a enzima Quimilase BP ( $1,5 \mu\text{L.mL}^{-1}$ ) em pH 4,8 a 50 °C por 120 minutos.



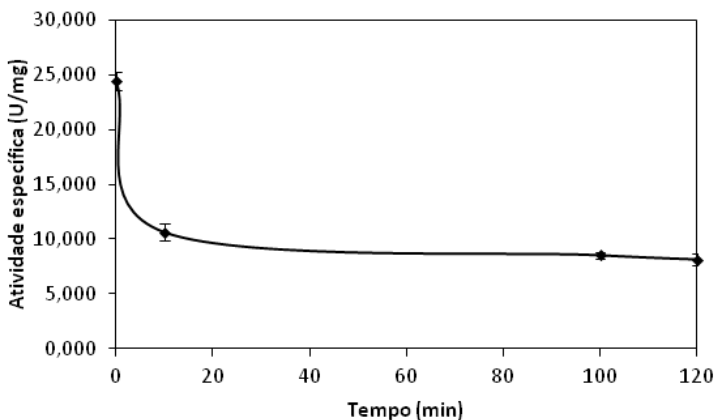
Verifica-se pelos ensaios que a atividade se manteve praticamente constante na faixa de 96 U/mg ( $1300 \mu\text{mol.mL}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ), mesmo após um período de 120 minutos. Esses dados demonstram uma grande



estabilidade da enzima nas condições de utilização (60 minutos, 50 °C e pH 4,8).

Também foi avaliada a estabilidade térmica da enzima em pH 4,0. Para este pH observou-se que, no início do processo, a atividade enzimática já apresentava um valor inferior às condições definidas como ótimas pela literatura (em pH 4,8) e após 10 minutos de processo a atividade caiu drasticamente, mantendo-se no valor aproximado de 9 U/mg ( $180 \mu\text{mol}\cdot\text{mL}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Essa redução significativa na atividade enzimática evidencia a importância do pH nos processos de biopolimento. Estes resultados encontram-se apresentados na **Figura 11**.

Figura 11. Termoestabilidade na ausência de substrato para a enzima Quimilase BP ( $1,5 \mu\text{L}\cdot\text{mL}^{-1}$ ), incubada em pH 4,0 e 50°C.



Com os resultados da cinética sem substrato (estabilidade enzimática), observou-se que a enzima Quimilase BP apresenta uma excelente estabilidade nas condições ótimas de atuação (50 °C e pH 4,8). Considerando a grande quantidade de proteínas presentes, a presença da celulase como enzima majoritária, a elevada atividade em endoglucanase (CMC) e a alta estabilidade nas condições de trabalho da Quimilase BP, optou-se por utilizar esta enzima em todos os ensaios subsequentes deste trabalho.

#### 4.5 REUTILIZAÇÃO DO BANHO DE BIOPOLIMENTO

Foi avaliada a aplicação da celulase (Quimilase BP) em malhas no equipamento para tingimento da Mathis. A programação foi a mesma utilizada na produção pelas empresas têxteis.

Para a avaliação do potencial de reuso do banho enzimático, inicialmente foi realizado um ensaio para verificar a atividade enzimática, antes e depois da desativação. Foram retiradas alíquotas do banho enzimático em duas etapas do processo, sendo estas: no final do processo de biopolimento (50°C) e após a desativação térmica (80 °C), para avaliação da atividade enzimática. Este ensaio foi feito com 7 repetições e os valores de média das atividades com os respectivos desvio padrão encontram-se apresentados na **Tabela 6**.

Tabela 6. Média dos dados de atividade do banho enzimático em pH 4,8 (RB 1:10, [enzima] 15  $\mu\text{L.mL}^{-1}$ ).

Amostras	Média das Atividades (U/mg)	Desvio Padrão (U/mg)
<b>Biopolimento (50°C)</b>	74,92	4,47
<b>Desativação (80°C)</b>	41,85	1,91

Pela análise dos dados pode-se observar que a amostra retirada após a desativação apresentou uma diminuição de cerca de 50% na atividade, que pode ser explicada pela desnaturação da enzima sofrida pelo aumento da temperatura. Porém nota-se também que ela ainda manteve parte de sua atividade.

Esta atividade remanescente após a desativação é muitas vezes um problema encontrado no processo, pois a enzima ainda estará agindo sobre o substrato, promovendo assim um maior enfraquecimento (desgaste) das fibras.

Dependendo da preparação de celulase, de sua concentração, do grau de agitação e do tempo de tratamento, podem ser liberadas partículas insolúveis de celulose durante a hidrólise enzimática, sendo este efeito indesejável, pela formação de um pó de celulose que cobre o produto final (AZEVEDO et. al., 2001).

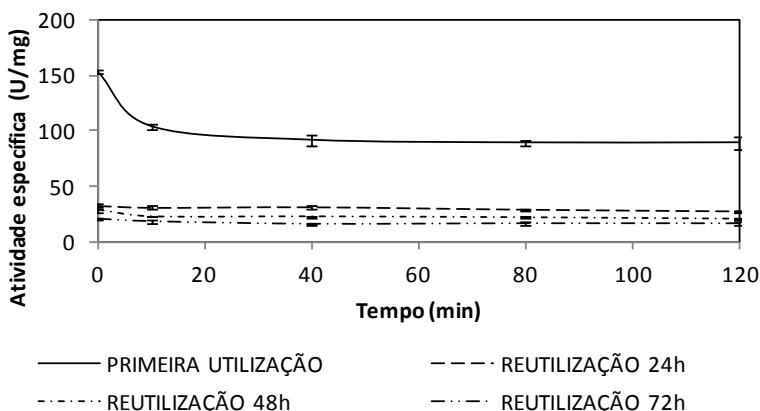
Esse pó de algodão liberado pode adsorver a enzima celulase do meio. Azevedo e colaboradores (2001) estudaram a dessorção da enzima celulase do pó de algodão gerado durante o biopolimento. Sabe-se que a

etapa de adsorção dessa enzima nos substratos celulósicos é uma condição necessária para a posterior hidrólise. Eles então estudaram tecidos de algodão tratados durante longos períodos de tempo com diferentes preparações de celulase e utilizando elevado grau de agitação mecânica para produzir um máximo de pó de celulose e, em seguida, promoveram a dessorção da celulase. Foi observado que o material insolúvel pode ser separado da fase fluida por sedimentação, filtração ou centrifugação, e a dessorção da enzima do pó ocorre com a simples lavagem do pó de celulose com tampão, sendo possível, assim, recuperar uma quantidade significativa de celulase que pode ser reutilizada em tratamentos posteriores (AZEVEDO et. al., 2001).

Pelo fato de se observar uma atividade remanescente, optou-se por verificar a possibilidade de reutilização da enzima, sendo que para facilitar a retirada de alíquotas do banho, estes ensaios foram realizados em um banho termostatizado com agitação orbital (**item 3.2.5**).

Neste teste a enzima Quimilase BP não foi desativada com o aumento da temperatura a fim de poder avaliar o potencial de reuso. Os dados encontram-se apresentados na **Figura 12**.

Figura 12. Cinética de utilização e reutilização do banho enzimático (pH4,8) com estocagem à temperatura ambiente (RB 1:10, [enzima] 15  $\mu\text{L.mL}^{-1}$ ).



Observa-se que inicialmente houve uma queda na atividade da enzima, este inibição ocorre devido a diversos fatores.

Segundo Philippidis e colaboradores (1993) a atividade das celulases é inibida pela presença de celobiose e menos extensivamente

pela glicose. A celulase é uma enzima multicomponente que age sinergicamente pela presença das endoglucanases, exoglucanases e  $\beta$ -glicosidases. As celulases quebram a celulose em celobiose, que é subsequentemente clivada a glicose pela  $\beta$ -glicosidase. As endoglucanases quebram as ligações internas da cadeia, as exoglucanases quebram a celulose pelas extremidades da cadeia enquanto que as  $\beta$ -glicosidases quebram a celobiose (dímero de glicose). Assim uma preparação enzimática que apresente um baixo teor de  $\beta$ -glicosidase, acaba apresentando um elevado teor de celobiose no meio que inibe a ação das endoglucanases.

Na **Figura 12** (primeira utilização), observa-se uma queda inicial de atividade devido à variação na concentração de substrato, porém, esta se mantém em um valor considerado elevado até o final do ensaio, mostrando assim, uma possibilidade de sua reutilização.

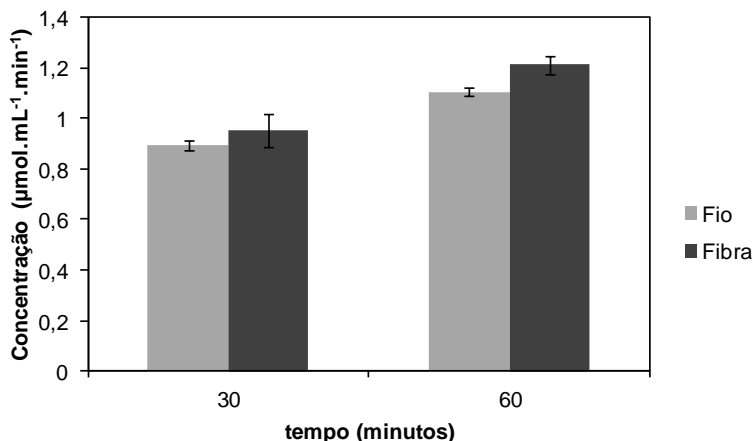
Quanto à reutilização do banho enzimático, nota-se que as atividades ficaram entre 30 e 17 U/mg (450 e 250  $\mu\text{mol}\cdot\text{mL}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ) após os períodos de estocagem de 24 a 72 horas. Estes valores de atividade podem ser comparados aos encontrados nas cinéticas, na ausência de substrato, para as enzimas Quimilase COMBI e Hanier EZ 9010, indicando que são valores compatíveis com os de algumas enzimas utilizadas na indústria têxtil. Para se reutilizar o banho mantendo os valores de atividade necessários para cada processo, deve-se observar o valor de atividade final após a reutilização e adicionar enzima pura até se obter os valores de referência de cada procedimento. Assim, a reutilização pode ser uma solução para a redução do uso de água bem como de custos com a compra de enzimas.

#### 4.6 BIOPOLIMENTO DAS FIBRAS E FIOS DE ALGODÃO EM MEADAS

A avaliação do efeito da estrutura das fibras no processo enzimático foi realizada a partir do biopolimento das fibras e fios de algodão mercerizado em erlenmeyers mantidos a 50 °C em banho termostatzado com agitação orbital com agitação de 40 rpm. Como parâmetro de análise em laboratório, avaliou-se o teor de ART liberados no meio pela degradação dos fios e fibras de algodão sob a ação da enzima celulase. Para este ensaio foi necessário o aumento da relação de banho (de 1:10 para 1:50) para se obter uma total imersão das meadas de fios, bem como das fibras. Devido ao aumento da relação de banho, foi necessário aumentar a quantidade de enzima utilizada (6% m/v) para se obter concentrações de ART liberados suficientes para ser determinada

por métodos colorimétricos (DNS). Os resultados deste ensaio estão apresentados na **Figura 13**.

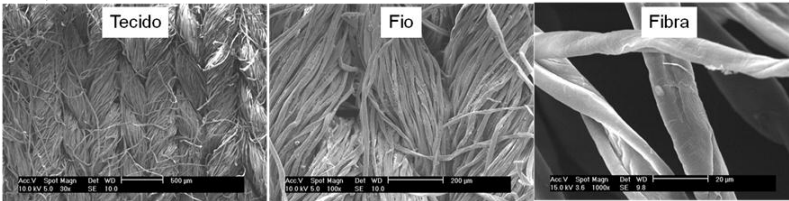
Figura 13. Concentração de ART liberados durante o biopolimento dos fios e fibras de algodão mercerizado pela enzima celulase (RB 1:50, [enzima] = 1,2  $\mu\text{L.mL}^{-1}$ ).



Pela análise da **Figura 13**, observou-se que a ação da celulase foi mais pronunciada na fibra, evidenciada pela maior concentração de ART liberados no meio. Este efeito também foi discutido por Pere et al. (2001), no estudo do tratamento de fibras e fios de algodão, porém com celulasas monocomponentes, e diferentes pré-tratamentos nas fibras para aumentar a acessibilidade da enzima na fibra. A eficiência foi melhorada com o aumento da área superficial (melhor ação na fibra seguida pelo fio e, por último, no tecido). A reação com a celulase é favorecida pela diminuição do grau de empacotamento. Assim, o ataque na fibra é mais favorecido que o ataque no fio (**Figura 14**).

Na **Figura 14** têm-se micrografias de tecidos, fios e fibras, evidenciando a macro, meso e microestrutura do algodão. Assim, observa-se que no tecido tem um elevado empacotamento e, no caso da fibra, baixo empacotamento. Sendo assim, a difusão da enzima na fibra é mais favorável do que a difusão da enzima no tecido, promovendo uma maior ação enzimática.

Figura 14. Micrografias das três estruturas, macro (tecido), meso (fio) e micro (fibra).

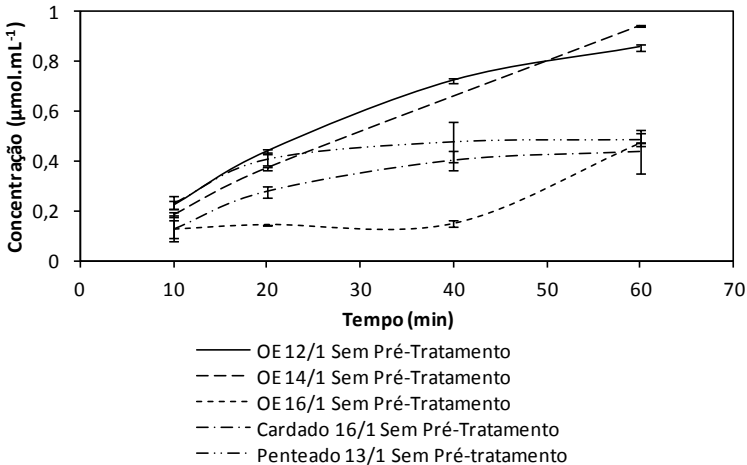


Assim, optou-se por testar a influência do arranjo das fibras na formação dos diferentes tipos de fios com diferentes títulos, a fim de verificar a influência do arranjo das fibras para a ação enzimática.

Os fios escolhidos para o teste foram os fios open end (OE) nos títulos 12/1, 14/1 e 16/1; cardado 16/1 e penteado 13/1.

Estes fios foram biopolidos em erlenmeyers no banho termostático com agitação orbital agitação de 40 rpm. Os dados de concentração de ART liberados encontram-se na **Figura 15**.

Figura 15. Degradação dos fios (OE 12/1, 14/1 e 16/1; cardado 16/1 e penteado 13/1) medida pela quantidade de ART formados (RB 1:50, [enzima] = 1,2  $\mu\text{L.mL}^{-1}$ ).



Estes dados mostram que os fios OE 12/1 e 14/1 foram os mais atacados (maior liberação de ART), seguidos pelo penteado 13/1, cardado 16/1 e OE 16/1. Este efeito é devido ao grau de empacotamento destes fios.

Os fios OE 12/1 e OE 14/1 são fios de maior diâmetro, sendo assim, espera-se uma menor torção e, conseqüentemente, um menor empacotamento das fibras.

Observa-se ainda, pelos resultados da **Figura 15**, um segundo efeito onde os fios OE geralmente têm as fibras mais “soltas”, enquanto os fios cardado e penteado, que são produzidos por fiação a anel, apresentam um maior empacotamento. Sendo assim, é de se esperar que os fios do tipo cardado e penteado e os fios com menor diâmetro (maior título) tenham uma menor acessibilidade para a enzima. Sendo assim, apresentam uma menor liberação de ART, evidenciando um menor ataque da fibra.

Todas as amostras analisadas foram acompanhadas dos seus respectivos testes em branco, na ausência de enzima. Em nenhuma das amostras de branco observou-se formação de ART. Sendo assim, apesar das baixas concentrações de ART liberados ( $0,2$  a  $1,0 \mu\text{mol}\cdot\text{mL}^{-1}$ ), estes valores são considerados relevantes para o processo, visto que essa liberação ocorreu em amostras de aproximadamente  $2 \text{ g}$  de fio, em  $100 \text{ mL}$  de meio e concentração de enzima de  $1,2 \mu\text{L}\cdot\text{mL}^{-1}$ .

Após biopolidos, os fios foram ensaiados quanto a resistência à tração e alongamento. Os resultados estão apresentados nas **Figuras 16 e 17**.

Figura 16. Valores de tenacidade (cN/Tex) dos fios de algodão biopolidos .

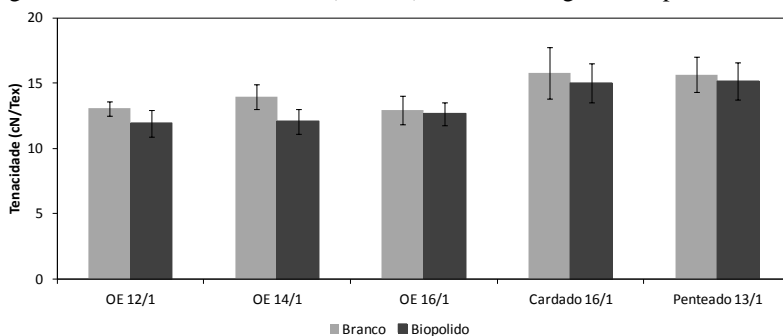
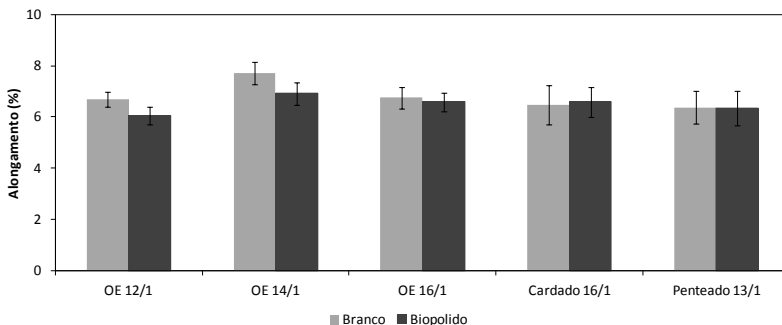


Figura 17. Valores de alongamento (%) dos fios de algodão biopolidos.



As **Figuras 16 e 17** mostram os resultados dos ensaios de tração realizados na FBET. Os ensaios foram acompanhados de amostras na ausência de enzima, denominados brancos.

A análise dos resultados do ensaio de tração mostra que os fios OE 12/1 e 14/1 tiveram os menores valores de tenacidade e alongamento após o tratamento, o que indica uma maior ação da celulase. Já os demais fios não apresentaram uma diferença significativa. Porém, pelos resultados das análises, pode-se observar uma menor diminuição na tenacidade dos fios tratados, sendo que o maior enfraquecimento ocorreu no fio cardado 16/1, seguido pelo penteado 13/1 e, por fim, o OE 16/1. Esse efeito foi o mesmo observado para a liberação de ART no meio, enfatizando o efeito do empacotamento na ação enzimática sobre o substrato.

Quanto ao alongamento, tem-se o efeito inverso. Os fios menos atacados apresentaram um maior alongamento, enquanto que os mais atacados um menor alongamento. Era de se esperar estes resultados, visto que estes efeitos evidenciam que um maior empacotamento, representado pelos fios com títulos 16/1, dificulta a ação da enzima, enquanto que o menor empacotamento, presente nos fios OE com títulos 12/1 e 14/1, favorece o ataque da enzima ao substrato de algodão.

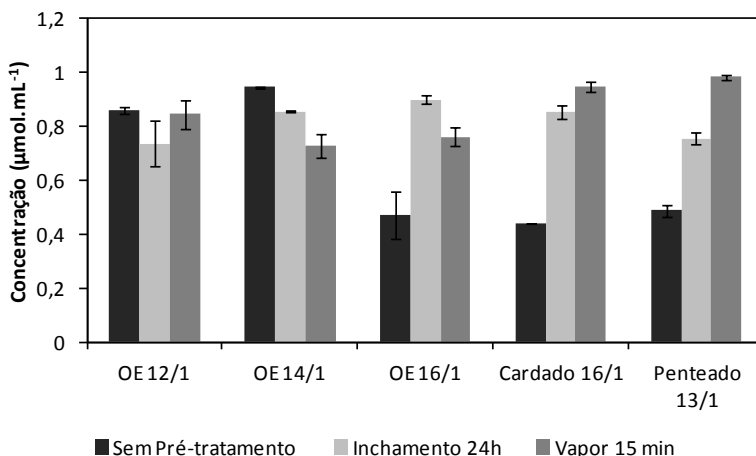
Pode-se observar que o tratamento dos fios com a enzima celulase não causou um efeito negativo na resistência tração do mesmo, ou seja, não diminuiu significativamente a resistência dos fios. Isso é um fato importante, visto que a diminuição da resistência dos substratos é a maior limitação do uso da enzima no biopolimento.



Com base no trabalho de Pere et. al. (2001), avaliou-se dois tipos de pré-tratamento, inchamento por 24 horas com água destilada e tratamento com vapor em autoclave por 15 minutos.

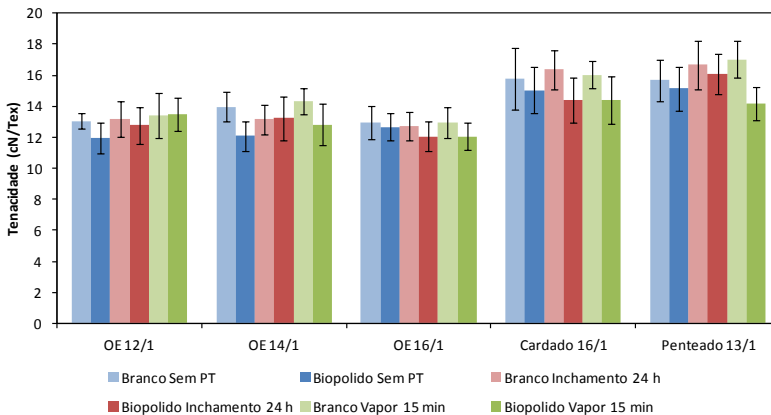
Foi avaliada a ação da celulase nos fios após os pré-tratamentos. Os dados de concentração de açúcares redutores totais e tenacidade encontram-se nas **Figuras 18 e 19**.

Figura 18. Concentração de ART liberados para os diferentes fios e seus respectivos pré-tratamentos ao final do biopolimento.



Na **Figura 18** observa-se a liberação de ART durante o biopolimento. A liberação de ART é diretamente proporcional à ação da celulase no tratamento, ou seja, quanto maior a quantidade de ART liberados, maior a ação da enzima sobre o fio. Assim, o fio que sofreu uma maior ação da enzima no biopolimento foi o penteadado 13/1 quando foi utilizado o pré-tratamento de vapor (autoclavado por 15 minutos) seguido pelo cardado 16/1 com o mesmo pré-tratamento. Já para o OE 12/1 e OE 14/1, a condição de maior ataque enzimático, ou seja, maior formação de ART foi na ausência de pré-tratamento. Os fios OE 16/1, penteadado 13/1 e cardado 16/1, demonstraram um baixíssimo ataque enzimático sem pré-tratamento. O que era de se esperar, visto que nestes fios o maior empacotamento dificulta a ação enzimática.

Figura 19. Valores de tenacidade (cN/Tex) dos fios de algodão pré-tratados e biopolidos.



Na **Figura 19** têm-se os resultados dos ensaios de tração nos fios pré-tratados nas diferentes condições de pré-tratamento e biopolidos com celulase. Neste gráfico pode ser analisada a tenacidade, quanto menor a tenacidade do fio, maior o enfraquecimento do mesmo indicando, assim, um maior ataque enzimático. Observa-se, novamente, que para os fios OE 12/1 e 14/1, a condição de maior ataque enzimático foi na ausência de pré-tratamento. E para os fios OE 16/1, penteadado 13/1 e cardado 16/1, a condição de maior enfraquecimento das fibras foi a de fios tratados com vapor por 15 minutos (autoclavados).

Assim, observou-se que para diferentes tipos de substratos são obtidos diferentes níveis de acessibilidade da enzima, e esta afinidade pode ser melhorada aplicando-se diferentes pré-tratamentos ao substrato.

#### 4.7 PILOSIDADE DOS FIOS DE ALGODÃO TRATADOS EM MEADAS

Os diferentes tipos de fios de algodão com seus respectivos pré-tratamentos e biopolimentos foram analisados em microscópio óptico a fim de observar o efeito do ataque da celulase na pilosidade dos fios. Na **Tabela 7** é apresentada a identificação das amostras relativamente ao tipo de fio e ao pré-tratamento, onde todas são tratadas no biopolimento com 6% Quimilase BP.

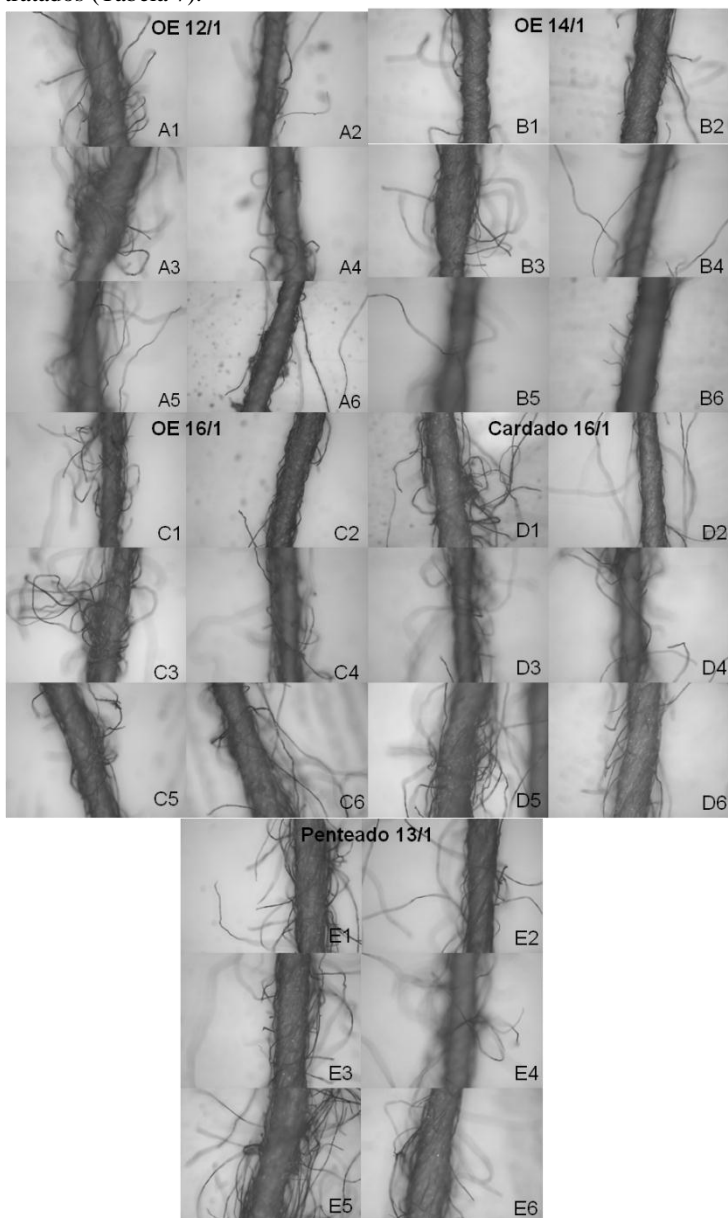
Tabela 7. Identificação das amostras dos diferentes tipos de fios e seus pré-tratamentos.

<b>Fios e Títulos</b>	<b>Código</b>
OE 12/1	A
OE 14/1	B
OE 16/1	C
cardado 16/1	D
penteadado 13/1	E

<b>Pré-tratamento</b>	<b>Tratamento</b>	<b>Código</b>
Sem Pré-Tratamento	Branco	1
Sem Pré-Tratamento	Biopolido	2
Inchamento 24 horas	Branco	3
Inchamento 24 horas	Biopolido	4
Vapor	Branco	5
Vapor	Biopolido	6

As micrografias de todas as amostras estão apresentadas na **Figura 20**. As fotos foram obtidas em um microscópio óptico com aumento de 2000 vezes.

Figura 20. Micrografias para avaliação da pilosidade de todos os fios tratados e pré-tratados (Tabela 7).

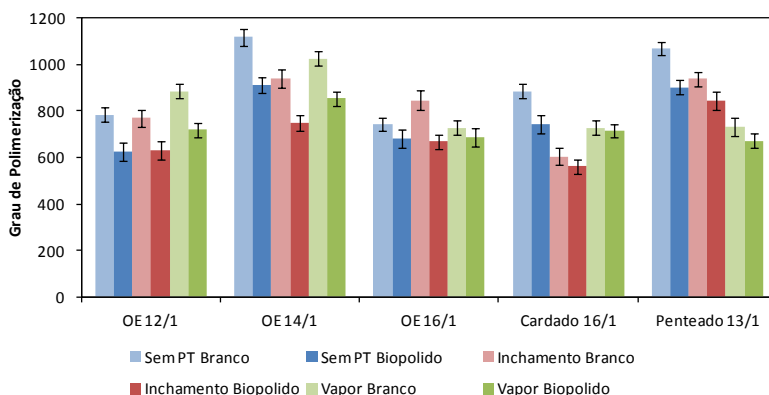


Pode se observar uma ligeira diminuição das pilosidades após os tratamentos enzimáticos. Porém, fica difícil evidenciar qual seria o pré-tratamento que pode remover mais pilosidade. Para a avaliação quantitativa da remoção de pilosidades, deveria ser realizado um ensaio de Uniformidade e Pulosidade de Fios Têxteis (ASTM D 1425/81), porém para este teste a quantidade de amostra necessária é de aproximadamente 3000 m de fio. As meadas preparadas tinham em média 80 m.

#### 4.8 GRAU DE POLIMERIZAÇÃO (DP) DOS FIOS DE ALGODÃO EM MEADAS

As amostras de fios de algodão ensaiadas (**Tabela 7**) foram submetidas ao ensaio de grau de polimerização para avaliar as diferenças no grau de polimerização com os diferentes tratamentos/pré-tratamentos. Um menor grau de polimerização implica em um maior ataque enzimático, diminuindo assim, o tamanho da cadeia. A **Figura 21** mostra a média dos valores de grau de polimerização obtidos para as amostras ensaiadas.

Figura 21. Valores do grau de polimerização obtidos para as amostras tratadas/pré-tratadas (Tabela 7).



Pela análise da **Figura 21** pode-se observar que as amostras com maior grau de polimerização foram as amostras de fios OE 14/1. Observa-se nas amostras de fio cardado 16/1 e penteadado 13/1 uma tendência de diminuição no grau de polimerização com a inclusão de

pré-tratamentos bem como de tratamentos enzimáticos. Já para as amostras OE 12/1, 14/1 e 16/1, observa-se que o pré-tratamento não apresentou uma influência marcante.

Segundo Heikinheimo (2002), a hidrólise das ligações internas da celulose promovida por endoglucanases causam uma diminuição considerável no grau de polimerização. Nos dados apresentados na **Figura 21** pode ser observada uma diminuição no grau de polimerização das amostras tratadas com enzimas quando comparado as amostras não tratadas, conforme esperado.

Observa-se que quanto mais fino o fio (maior título), maior é a ação enzimática após o pré-tratamento.

#### 4.9 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS FIOS TRATADOS EM MEADAS

Os dados dos ensaios de determinação de ART formados, tenacidade, alongamento e grau de polimerização (DP) foram analisados no software Statistica 8.0.

Foi realizada a análise de variância (ANOVA fatorial) cujos valores se encontram na **Tabela 8**. Observa-se que, para a liberação de ART, todos os parâmetros foram considerados significativos, bem como as interações entre eles.

Tabela 8. ANOVA fatorial para a concentração de ART ( $\mu\text{mol.mL}^{-1}$ ) liberada durante o biopolimento.

Efeitos	GL	[ART] SS	[ART] MS	[ART] F	[ART] p
Intersecção	1	8,937	8,937	5510,5	0,0000
Fio	4	0,03596	0,008989	5,543	0,001833
Pré-Tratamento	2	0,1312	0,06561	40,45	0,0000
Tratamento	1	8,937	8,937	5510,5	0,0000
Fio*Pré-Tratamento	8	0,2675	0,03344	20,62	0,0000
Fio*Tratamento	4	0,03596	0,008989	5,543	0,001833
Pré-Tratamento * Tratamento	2	0,1312	0,06561	40,45	0,0000
Fio * Pré-Tratamento * Tratamento	8	0,2675	0,03344	20,62	0,0000
Erro	30	0,04865	0,001622		
Total	59	9,855			

Para a tenacidade nenhuma interação foi significativa, sendo que apenas o tipo de fio e o tratamento foram significativos (**Tabela 9**). Já para o alongamento, observou-se que a única interação significativa foi a interação entre o tipo de fio\*pré-tratamento, sendo estes dados apresentados na **Tabela 10**.

Tabela 9. ANOVA fatorial para a tenacidade (cN/Tex) dos fios biopolídeos.

Efeitos	GL	Tenacidade SS	Tenacidade MS	Tenacidade F	Tenacidade p
Intersecção	<b>1</b>	<b>11746,00</b>	<b>11746,00</b>	<b>18433,4</b>	<b>0,0000</b>
Fio	<b>4</b>	<b>104,1</b>	<b>26,02</b>	<b>40,84</b>	<b>0,0000</b>
Pré- Tratamento	2	0,74	0,37	0,58	0,5672
Tratamento	<b>1</b>	<b>15,02</b>	<b>15,02</b>	<b>23,57</b>	<b>0,000035</b>
Fio*Pré- Tratamento	8	4,12	0,51	0,81	0,6011
Fio * Tratamento	4	2,15	0,54	0,84	0,5083
Pré- Tratamento *	2	1,09	0,55	0,86	0,4342
Fio*Pré- Tratamento *	8	6,18	0,77	1,21	0,3258
Tratamento					
Erro	30	19,12	0,64		
Total	59	152,5			

Tabela 10. ANOVA fatorial para o alongamento (%) dos fios biopolidos.

Efeitos	GL	Alongamento SS	Alongamento MS	Alongamento F	Alongamento p
Intersecção	<b>1</b>	<b>2729,432</b>	<b>2729,432</b>	<b>23170,05</b>	<b>0,0000</b>
Fio	<b>4</b>	<b>5,510</b>	<b>1,377</b>	<b>11,69</b>	<b>0,000008</b>
Pré- Tratamento	2	0,285	0,142	1,21	0,3128
Tratamento	<b>1</b>	<b>2,513</b>	<b>2,513</b>	<b>21,34</b>	<b>0,000068</b>
Fio*Pré- Tratamento	<b>8</b>	<b>3,204</b>	<b>0,400</b>	<b>3,40</b>	<b>0,006777</b>
Fio Tratamento	* 4	0,168	0,042	0,36	0,8374
Pré- Tratamento	* 2	0,213	0,106	0,90	0,4157
Fio*Pré- Tratamento	* 8	1,467	0,183	1,56	0,1798
Error	30	3,534	0,118		
Total	59	16,89			

Por fim, quando avaliado o DP, observou-se que apenas as interações entre pré-tratamento\*tratamento e tipo de fio\*pré-tratamento\*tratamento não foram significativas. A tabela com os valores da ANOVA está apresentada na **Tabela 11**.



Tabela 11. ANOVA fatorial para o grau de polimerização (DP) dos fios biopolidos.

Efeitos	GL	DP SS	DP MS	DP F	DP p	
Intersecção	<b>1</b>	<b>37689771</b>	<b>37689771</b>	<b>15965,37</b>	<b>0,0000</b>	
Fio	<b>4</b>	<b>475422</b>	<b>118856</b>	<b>50,35</b>	<b>0,0000</b>	
Pré-Tratamento	<b>2</b>	<b>93526</b>	<b>46763</b>	<b>19,81</b>	<b>0,000003</b>	
Tratamento	<b>1</b>	<b>226216</b>	<b>226216</b>	<b>95,83</b>	<b>0,0000</b>	
Fio*Pré-Tratamento	<b>8</b>	<b>275288</b>	<b>34411</b>	<b>14,58</b>	<b>0,0000</b>	
Fio * Tratamento	<b>4</b>	<b>29507</b>	<b>7377</b>	<b>3,12</b>	<b>0,02914</b>	
Pré-Tratamento Tratamento	*	2	8525	4262	1,81	0,1818
Fio*Pré-Tratamento Tratamento	*	8	18881	2360	1,00	0,4565
Error	30	70822	2361			
Total	59	1198186				

Foi realizada a análise estatística que traça o perfil de desejabilidade dos resultados visando um maior ataque enzimático (maior liberação de ART, uma menor tenacidade, um menor alongamento e um menor valor de Grau de Polimerização). Esta análise indicou a melhor condição de trabalho. Considerando o maior ataque da enzima à fibra, o fio mais atacado foi o OE 12/1, na ausência de pré-tratamento e quando biopolido com a enzima celulase Quimilase BP. Este perfil foi traçado gerando uma função de desejabilidade com o modelo de mínimos quadrados.

Estas análises confirmam a influência do pré-tratamento no ataque enzimático da fibra, mostrando uma nítida inversão da preferência de acessibilidade da enzima. Estes dados precisam ser confirmados com a inserção de análises de pilosidade e torção. Para a realização destes testes a amostra deve ter no mínimo 3.000m, para isso ensaios posteriores devem ser realizados avaliando bobinas de fios no lugar das meadas.

#### 4.10 BIOPOLIMENTO DOS FIOS DE ALGODÃO EM BOBINAS

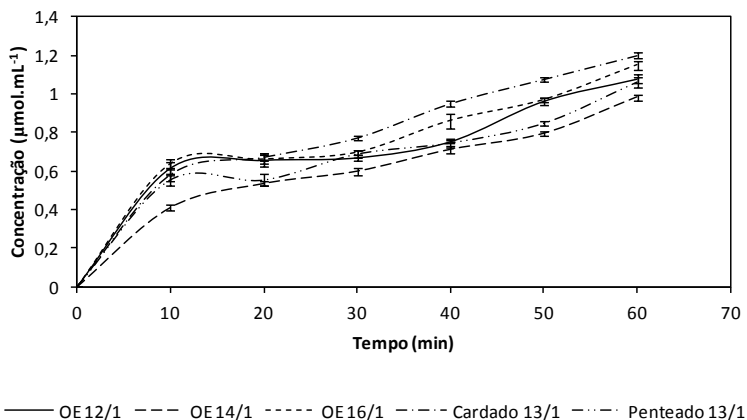
Foi avaliada a influência do arranjo das fibras nos fios, tratados em bobinas com amostras de 3.000 m, utilizando-se diferentes tipos de

fiação com diferentes títulos. O biopolimento foi realizado utilizando a enzima na concentração de aproximadamente  $17 \text{ U/g}_{\text{tecido}}$  (6 %).

Não foi possível avaliar a quantidade de ART liberados durante o biopolimento em bobinas pela dificuldade em retirar alíquotas do banho na máquina de produção. Assim, foi realizado um biopolimento com a mesma amostra tratada na empresa, em laboratório utilizando um banho termostaticado com agitação orbital. Sendo assim, este dado pode não representar totalmente o comportamento do biopolimento em bobinas.

Foram tiradas alíquotas do banho enzimático a cada 10 minutos durante o biopolimento e estas foram analisadas por HPLC para a avaliação da concentração de ART formados. Os fios testados foram: OE nos títulos 12/1, 14/1 e 16/1; cardado 13/1 e penteado 13/1. Os dados de concentração de ART formados na ausência de pré-tratamento encontram-se na **Figura 22**.

Figura 22. Degradação da celulose dos fios tratados em bobinas na ausência de pré-tratamento (OE 12/1, 14/1 e 16/1; cardado 13/1 e penteado 13/1) medida pela quantidade de ART formados (RB 1:30, [enzima] =  $0,5 \mu\text{L.mL}^{-1}$ ).



Estes dados mostram que o fio cardado 13/1 foi o mais atacado (maior liberação de ART), seguido do OE 16/1, OE 12/1, penteado 13/1 e OE 14/1. Foram introduzidos os pré-tratamentos a fim de avaliar o efeito dos mesmos após o biopolimento dos fios de algodão tratados em bobinas. Estes dados encontram-se apresentados nas **Figuras 23 e 24**.

Figura 23. Degradação da celulose dos fios tratados em bobinas pré-tratados com inchamento 24 horas (OE 12/1, 14/1 e 16/1; cardado 13/1 e penteado 13/1) medida pela quantidade de ART formados (RB 1:30, [enzima] = 0,5  $\mu\text{L}\cdot\text{mL}^{-1}$ ).

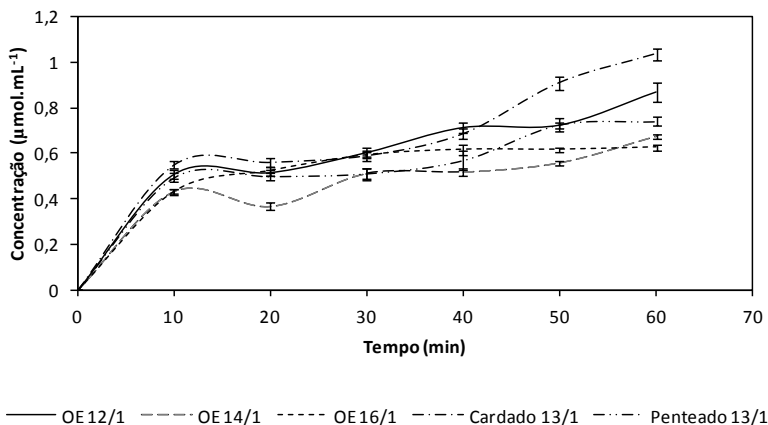
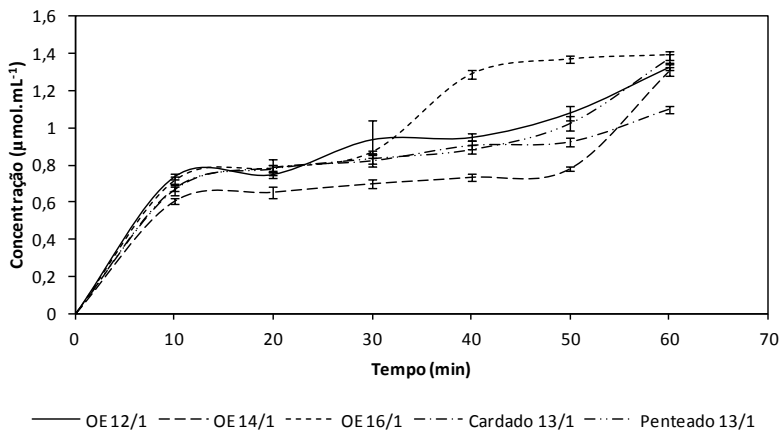


Figura 24. Degradação da celulose dos fios tratados em bobinas pré-tratados com vapor 15 minutos (OE 12/1, 14/1 e 16/1; cardado 13/1 e penteado 13/1) medida pela quantidade de ART formados (RB 1:30, [enzima] = 0,5  $\mu\text{L}\cdot\text{mL}^{-1}$ ).



Todas as amostras foram acompanhadas dos respectivos testes em branco na ausência de enzima para se avaliar o efeito do tampão sobre o

biopolimento dos fios em bobinas após os pré-tratamentos. Não foi observada formação de ART em nenhuma das alíquotas dos testes em branco analisadas, indicando que os ART formados durante o biopolimento é devida somente à quebra da cadeia celulósica pela enzima celulase.

Quando foi avaliado o pré-tratamento de inchamento 24 horas, observou-se que o fio mais atacado continuou sendo o cardado 13/1, seguido pelo OE 12/1, penteado 13/1, OE 14/1 e OE 16/1 (**Figura 23**). Observa-se que o ataque da enzima ao fio penteado 13/1 foi favorecido por esse pré-tratamento. Já o fio OE 16/1 foi prejudicado por este pré-tratamento. Isso se deve a este tipo de fio apresentar um menor diâmetro e, conseqüentemente, sofreu um processo de maior estiramento e torção, resultando em um maior empacotamento. Assim, quando ocorre o inchamento com água por 24 horas, esse empacotamento aumenta devido ao pouco espaço para as fibras expandirem, piorando a acessibilidade da enzima.

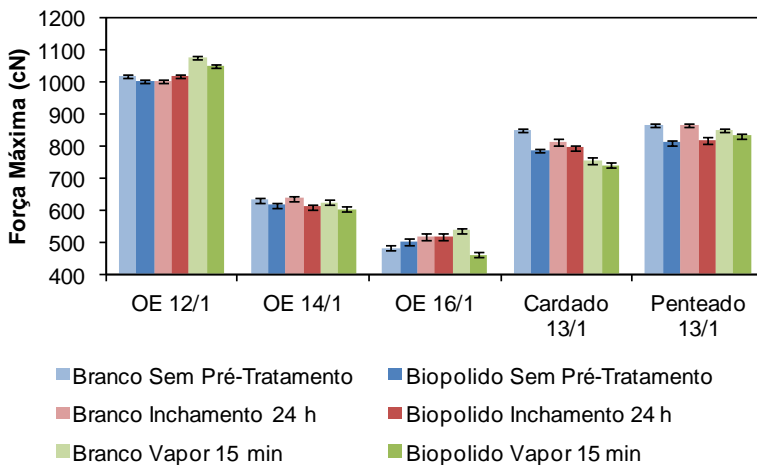
A **Figura 24** mostra a curva de formação de ART durante o biopolimento para os fios pré-tratados com vapor. Observou-se uma inversão na preferência de ataque enzimático. O fio mais atacado após o pré-tratamento com vapor por 15 minutos foi o OE 16/1, seguido pelo penteado 13/1, OE 12/1, OE 14/1 e cardado 13/1. Isso mostra que o tratamento com vapor consegue expandir mais o espaço entre as fibras dentro do fio, fazendo com que um fio de difícil acessibilidade (OE 16/1 e penteado 13/1) se torne facilmente acessível para a enzima.

Outro efeito que se observa no pré-tratamento com vapor é o aumento da concentração de ART liberados. Este pré-tratamento foi o que apresentou os maiores valores de concentração de ART, indicando que os fios foram mais atacados pela enzima em comparação com o inchamento por 24 horas e com os fios sem pré-tratamento, mostrando assim, uma grande influência desse tratamento para aumentar a acessibilidade da enzima ao seu substrato.

Os fios biopolidos em bobinas e pré-tratados foram analisados na FBET a fim de se avaliar suas propriedades físicas. Os dados de força máxima de ruptura, alongamento, pilosidade e torção estão apresentados nas **Figuras 25 a 28**.

Nas **Figura 25 e 26** são apresentados os resultados dos ensaios de tração realizados na FBET. Os ensaios foram acompanhados de amostras na ausência de enzima, denominados brancos.

Figura 25. Valores de força máxima de ruptura (cN) dos fios de algodão biopolidos em bobinas.

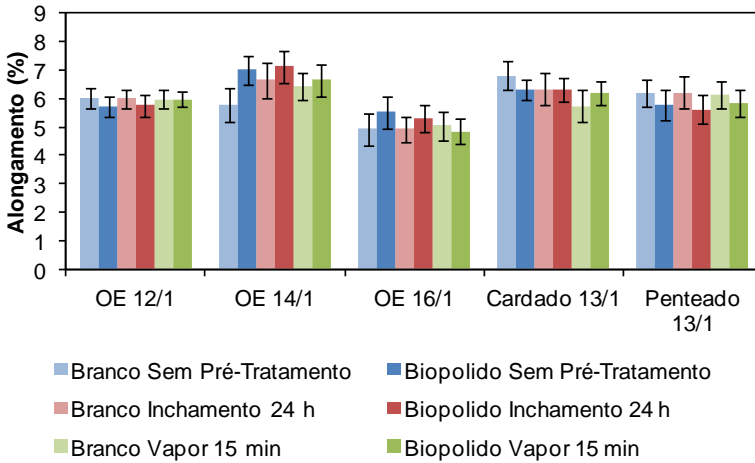


Quando se avalia a força máxima de ruptura (**Figura 25**) observa-se que o fio menos atacado, ou seja, menos acessível para a enzima, foi o fio OE 12/1, tanto quando avaliado sem pré-tratamento quanto pré-tratado com inchamento em água destilada por 24 horas e vapor de autoclave por 15 minutos.

Foi observada uma diferença após o biopolimento em apenas cinco condições de ensaio. Dos fios que foram pré-tratados com vapor por 15 minutos apresentaram diferença significativa após o tratamento enzimático apenas OE 12/1 e OE 16/1. Já na condição sem pré-tratamento, foi observada essa diferença apenas com os fios cardado 13/1 e penteadado 13/1, enquanto que o penteadado 13/1 também mostrou que o pré-tratamento de inchamento por 24 horas em água destilada é eficaz no processo.

Em todos estes ensaios pode-se observar que o fio se mostrou mais fragilizado após o biopolimento, efeito que é de se esperar, visto que esse tratamento enzimático age degradando a celulose da fibra do algodão. Porém, de maneira geral, verifica-se que o fio OE 16/1, após o pré-tratamento com vapor, foi a situação na qual ocorreu um maior ataque enzimático, que é enfatizado pela maior diminuição do valor de tenacidade, em comparação com os outros pré-tratamentos e seus respectivos brancos.

Figura 26. Valores de alongamento (%) dos fios de algodão biopolidos em bobinas.



A análise dos resultados do ensaio de tração apresentou resultados sem nenhuma diferença significativa, indicando assim que não houve uma redução considerável na resistência dos fios. Quanto ao pré-tratamento, não se pode afirmar qual é o mais efetivo por não se observar diferença significativa entre os tratamentos/pré-tratamentos.

Figura 27. Valores de pilosidade dos fios de algodão biopolidos em bobinas.

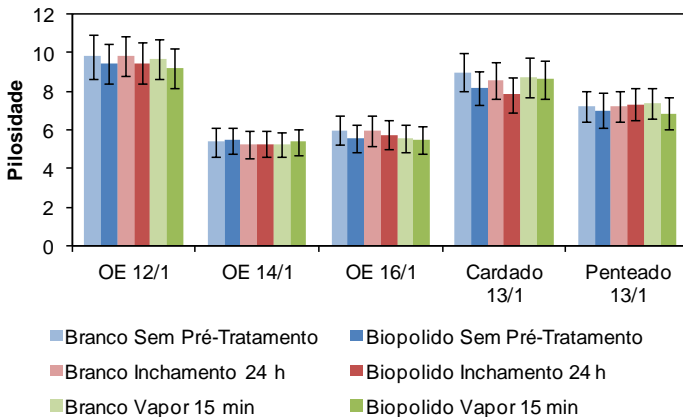
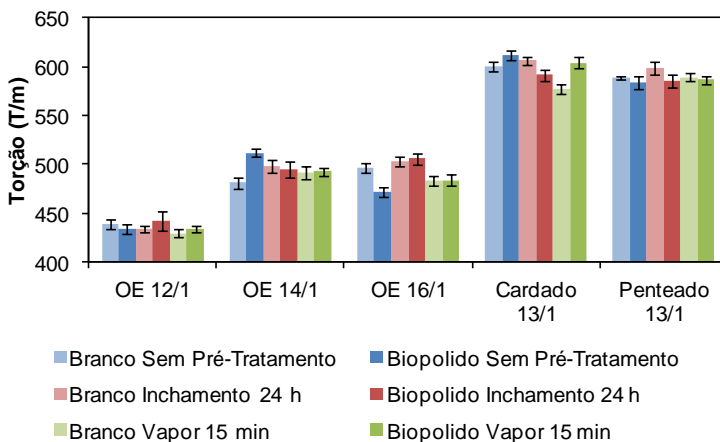


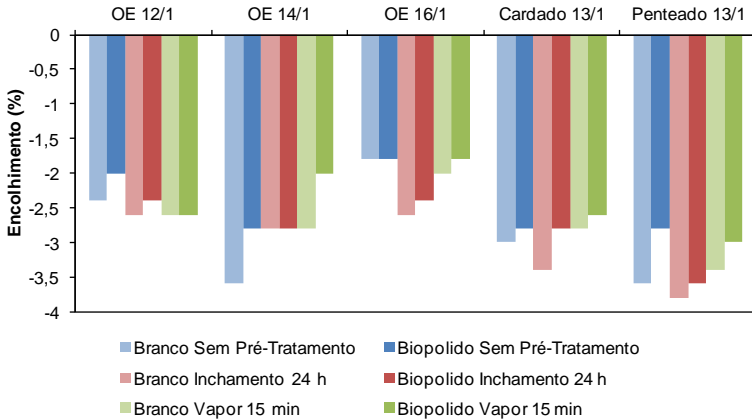
Figura 28. Valores de torção (T/m) dos fios de algodão biopolidos em bobinas.



A análise da **Figura 27** evidencia uma menor pilosidade nos fios biopolidos, porém fica difícil evidenciar qual o melhor pré-tratamento. Já a análise da torção (**Figura 28**), mostra que os fios de fiação a anel (cardado 13/1 e penteadado 13/1) apresentam as maiores torções, sendo que o fio cardado 13/1 após ser pré-tratado com vapor apresentou a maior influência da torção, evidenciada pelo aumento da torção após o tratamento com vapor e posterior biopolimento, quando comparado ao fio pré-tratado com vapor e sem tratamento enzimático.

Foi realizado um ensaio de encolhimento de fios têxteis para as amostras de fios pré-tratadas e biopolidas em bobinas, sendo os dados apresentados na **Figura 29**.

Figura 29. Encolhimento dos fios biopolidos em bobinas e seus respectivos pré-tratamentos.

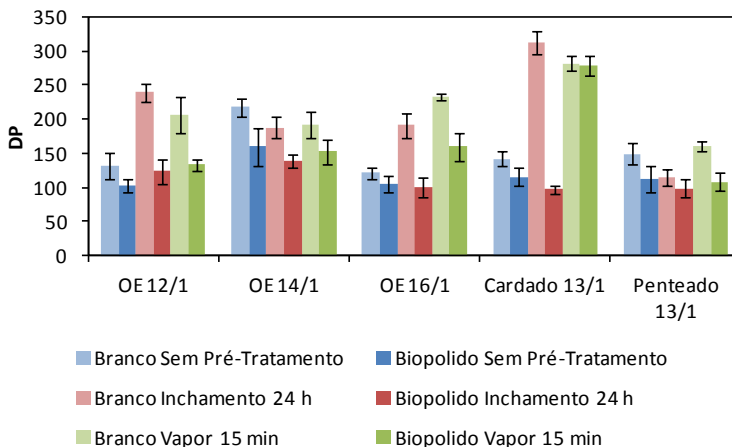


Os valores negativos obtidos nos ensaios indicam que ocorreu um encolhimento dos fios ensaiados. Observa-se que o maior encolhimento foi observado na amostra de branco do fio penteadado 13/1 pré-tratado com Inchamento 24 horas, seguido pelas amostras em branco, sem pré-tratamento, dos fios OE 14/1 e penteadado 13/1. Observa-se que, em geral, após o biopolimento as amostras apresentaram um menor encolhimento, sendo que a para o fio OE 14/1 pré-tratado com vapor, observou-se o melhor resultado no encolhimento (ou seja, a maior diminuição do encolhimento). Nesse fio também ficou bem evidente a influência desse pré-tratamento, pois na amostra de branco OE 14/1, sem pré-tratamento, o encolhimento ficou na faixa de  $-3,5\%$ . Para a amostra do mesmo quando biopolida e pré-tratada com vapor por 15 minutos o valor de encolhimento foi de  $-2\%$ , apresentando uma diminuição de quase 43 % no encolhimento do fio após ser pré-tratado e biopolido nessa condição. Estes dados mostram que este pré-tratamento pode auxiliar na minimização dos efeitos da variação dimensional que é um dos grandes problemas na indústria têxtil (ULSON DE SOUZA, 2010).

Foi determinado o grau de polimerização dos fios ensaiados em bobinas. Estes dados encontram-se apresentados na **Figura 30**.



Figura 30. Valores do grau de polimerização obtidos para as amostras de fios de algodão tratadas/pré-tratadas em bobinas.

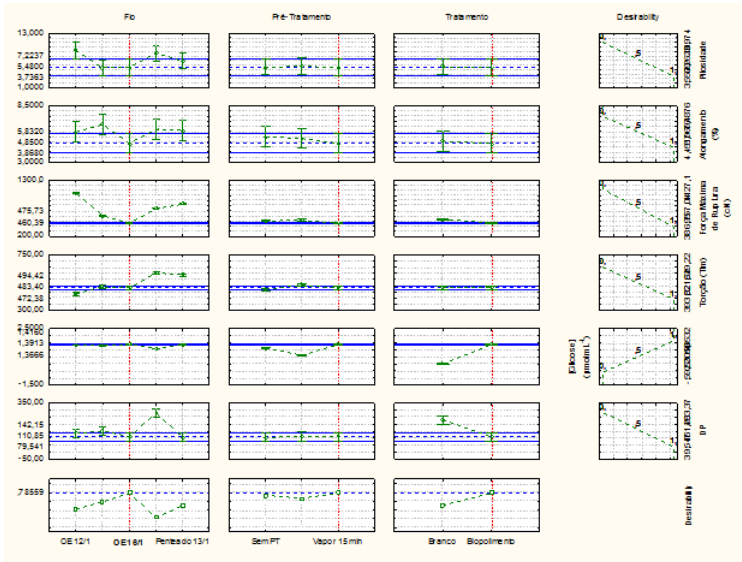


Observa-se pela análise da **Figura 30** que após o tratamento enzimático ocorreu uma diminuição do DP em todas as amostras analisadas, sendo que a maior diminuição do DP foi observada para o fio cardado 13/1, pré-tratado com inchamento 24 horas, acompanhado pelo OE 12/1 pré-tratado com inchamento 24 horas. Observou-se também, em todos os casos, que após o pré-tratamento houve uma maior diminuição do DP com a introdução do tratamento enzimático, evidenciando a influência dos pré-tratamentos na acessibilidade da enzima às fibras.

#### 4.11 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS FIOS TRATADOS EM BOBINAS

Os dados dos ensaios de pilosidade, alongamento, força máxima de ruptura, torção, concentração de ART formados e grau de polimerização (DP) foram analisados no software Statística 8.0. Na **Figura 31** tem-se um gráfico mostrando a interação entre os efeitos para as respostas avaliadas gerado pelo software Statística 8.0.

Figura 31. Perfil de desejabilidade para os fios tratados/pré-tratados em bobinas, considerando a menor pilosidade, alongamento, tenacidade, torção, DP e a maior concentração de ART liberados.



Pela análise da **Figura 31**, observa-se que a condição que apresentou menor pilosidade, alongamento, força máxima de ruptura e torção, maior concentração de ART liberados e menor grau de polimerização, foi para OE 16/1 pré-tratado com vapor por 15 minutos e biopolido com celulase (Quimilase BP). Este resultado mostra que o pré-tratamento com vapor por 15 minutos aplicado em um fio com considerável compactação traz os melhores resultados de biopolimento.

Assim, foi selecionada para os ensaios posteriores de biopolimento dos cordéis, a melhor condição de pré-tratamento (vapor 15 minutos) obtida para os fios biopolidos em bobinas.

#### 4.12 BIOPOLIMENTO DOS CORDÉIS

Após a determinação das condições ótimas de ensaio, os cordéis preparados com filamento único foram avaliados nas melhores condições encontradas para os fios (pré-tratados com vapor 15 minutos e

biopolidos). Nas **Figuras 32 e 33** têm-se os dados de tenacidade e alongamento para os cordéis ensaiados.

Figura 32. Valores de força máxima de ruptura (cN) dos cordéis de algodão biopolidos e pré-tratados com vapor por 15 minutos.

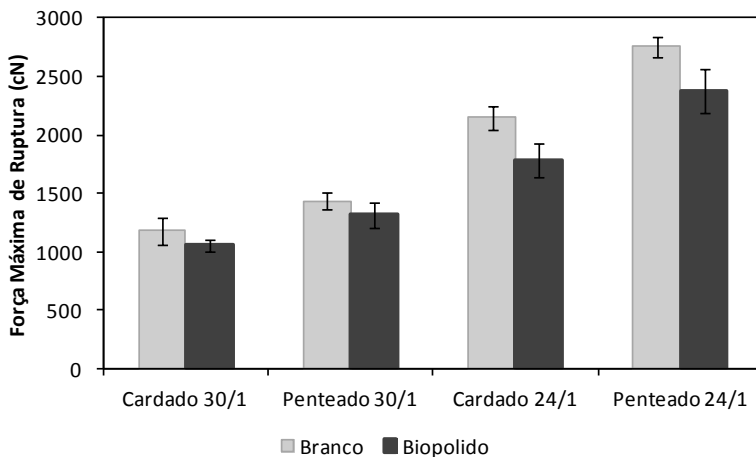
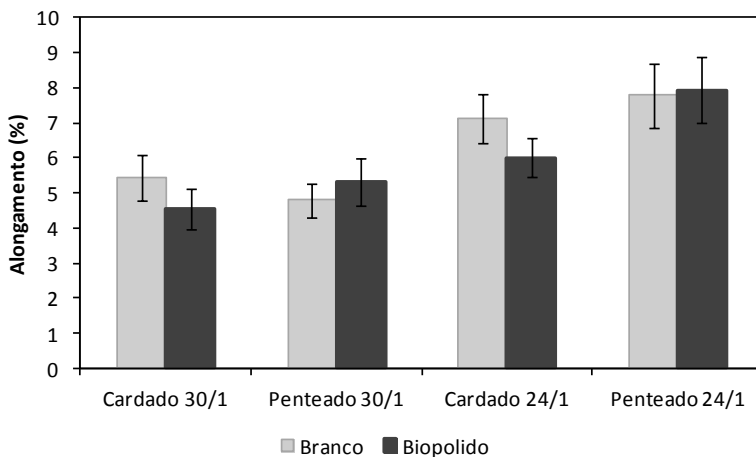


Figura 33. Valores de alongamento (%) dos cordéis de algodão biopolidos e pré-tratados com vapor por 15 minutos



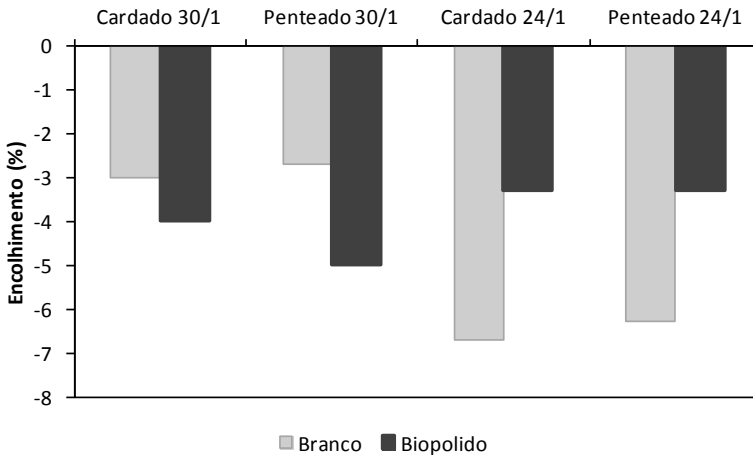
Os dados mostram que os cordéis de fios penteado, independente do tratamento (branco ou biopolido) são mais resistentes que os cordéis de fios cardado e os cordéis com título 24/1 foram mais resistentes que os com título 30/1 (**Figuras 32 e 33**).

Este efeito realmente é esperado, visto que os fios penteado são compostos por fibras mais longas que impõe uma maior resistência ao fio. Assim, o cordel deve apresentar o mesmo padrão.

Quanto ao efeito do título, os resultados mostram que os cordéis de fios com valores de títulos menores apresentam-se menos compactados. Sabe-se que nos fios com títulos menores as fibras estão mais afastadas, resistindo a forças maiores antes de romper-se, o que pode ser comprovado pelo ensaio de alongamento (**Figura 33**). Neste ensaio os dados mostraram que os cordéis de fios 24/1 tiveram um maior alongamento antes da ruptura, enfatizando que neste tipo de fio as fibras estão mais afastadas e antes de se romperem têm uma maior mobilidade para resistir ao efeito da força aplicada.

Para observar o efeito do pré-tratamento/tratamento nos cordéis, foi realizado um ensaio de encolhimento, cujos dados se encontram apresentados na **Figura 34**.

Figura 34. Valores de encolhimento (%) dos cordéis de algodão biopolidos e pré-tratados com vapor por 15 minutos.

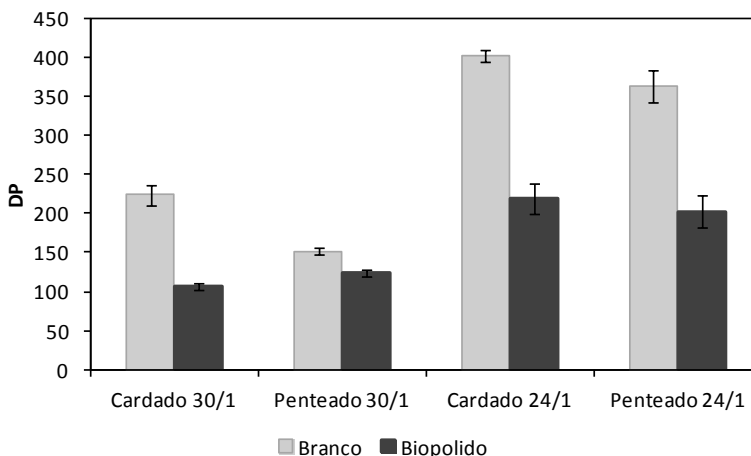


Nos ensaios de encolhimento (**Figura 34**) observou-se que antes do tratamento (branco), os cordéis preparados com fios de título 24/1 (penteado e cardado) tiveram maiores valores de encolhimento. Este fato é justificado pelo fato de nos fios com títulos menores, tem-se um maior espaçamento entre as fibras, facilitando a mobilidade das mesmas, podendo assim, apresentar um encolhimento. Já no comparativo com o tipo de fio (penteado e cardado), observa-se que em ambos os títulos avaliados (24/1 e 30/1) o fio cardado apresenta um maior encolhimento que o penteado. Este fato se explica pelo comprimento das fibras de cada fio. Os fios penteado apresentam fibras mais longas que dificultam a mobilidade entre elas, minimizando assim, o encolhimento.

Já após o biopolimento, observou-se que os cordéis de título 24/1 apresentaram um menor encolhimento, enquanto que os cordéis com título 30/1 apresentaram um maior encolhimento, quando comparados aos cordéis não tratados enzimaticamente. Estes resultados mostram que os tratamentos enzimáticos precedidos por pré-tratamentos de vapor para os fios 24/1 auxiliam na minimização dos efeitos de variação dimensional, evidenciado pelo menor encolhimento das amostras tratadas em comparação às não tratadas.

Os resultados dos ensaios realizados para determinação do grau de polimerização dos cordéis pré-tratados com vapor por 15 minutos, para as amostras antes e após o biopolimento, são apresentados na **Figura 35**.

Figura 35. Valores do grau de polimerização obtidos para as amostras pré-tratadas com vapor por 15 minutos.

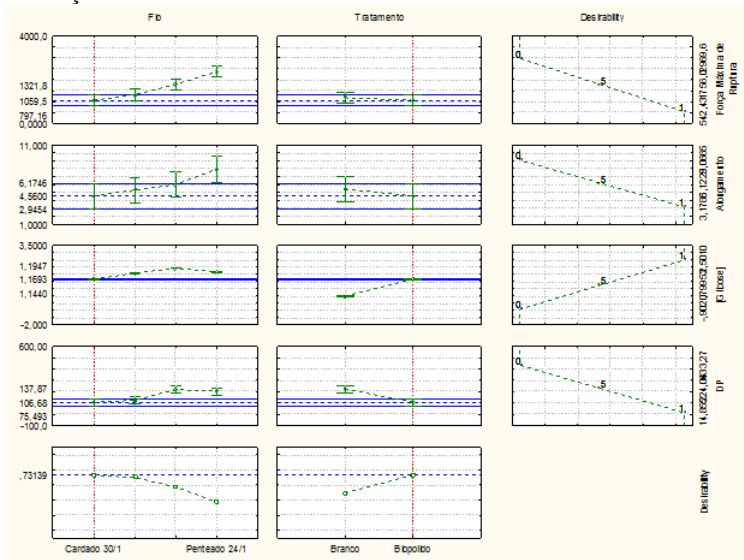


O ensaio de determinação do grau de polimerização (DP) mostrou que os cordéis confeccionados com fios de título 24/1 apresentaram um maior grau de polimerização do que os feitos com fios de título 30/1. Em geral, os cordéis de fio penteado apresentaram uma menor queda do grau de polimerização do que os de fio cardado. Em todos os casos, o tratamento enzimático diminuiu o DP dos cordéis, sendo que a maior diminuição ocorreu nas amostras de fios com título 24/1, mostrando a influência do empacotamento, onde houve uma maior acessibilidade da enzima nos cordéis de fios menos empacotados (título 24/1), diminuindo assim o DP destas amostras.

#### 4.13 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS CORDÉIS BIOPOLIDOS E PRÉ-TRATADOS COM VAPOR

Os dados dos ensaios de resistência a tração (força máxima de ruptura e alongamento), determinação da concentração de ART formados e grau de polimerização, foram analisados no software Statística 8.0. A **Figura 36** mostra as melhores condições, levando em consideração a interação entre os efeitos para os parâmetros analisados pelo software Statística 8.0.

Figura 36. Perfil de desejababilidade para os cordéis pré-tratados com vapor por 15 minutos considerando a menor tenacidade, alongamento, DP e a maior concentração de ART liberados.



Foi realizada a análise visando uma menor tenacidade, menor alongamento, menor DP e a maior concentração de ART liberados. Estes parâmetros foram selecionados, pois evidenciam a maior atividade enzimática.

Pela análise dos dados (**Figura 36**) observa-se que o maior ataque enzimático foi obtido quando se tratou com Quimilase BP o cordel de fio cardado 30/1 pré-tratado com vapor por 15 minutos. Mostrando mais uma vez que se pode obter um maior ataque enzimático em substratos mais empacotados com a introdução de pré-tratamentos, assim como ocorreu na meso-estrutura (fio).





## 5 CONCLUSÕES

Foi realizada a determinação de quantidade de proteínas para algumas enzimas celulase (Hanier EZ 9010; Quimilase BP; Bluzyme Bio; Quimilase COMBI; Bactosol CA e Bactosol CNX). A enzima que apresentou a maior quantidade de proteína presente foi a Bactosol CA seguida pela Quimilase BP. As quantidades de proteínas presentes foram de  $25,8 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  e  $14,0 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  respectivamente.

As enzimas Hanier EZ 9010, Quimilase BP, Bluzyme Bio e Quimilase COMBI foram avaliadas por Eletroforese SDS-PAGE. A análise destas enzimas mostrou que todas elas são uma mistura de celulase com outras proteínas. As únicas enzimas onde a celulase (59,5 kDa) não era a enzima principal foram a Quimilase COMBI e a Hanier EZ 9010.

Para a atividade em endoglucanase, dentre as enzimas testadas, a que apresentou a maior atividade foi a Bactosol CNX (aproximadamente  $55 \text{ U}/\text{mg}_{\text{proteína}}$ ), seguida pelas Bluzyme Bio e Quimilase BP, ambas com aproximadamente  $24$  e  $20 \text{ U}/\text{mg}_{\text{proteína}}$ .

A termoestabilidade enzimática da Quimilase BP se mostrou satisfatória, sendo esta a enzima que mais manteve a atividade quando mantida nas condições de processo e ausência de substrato. A atividade se manteve na faixa de  $96 \text{ U}/\text{mg}_{\text{proteína}}$  ( $1300 \mu\text{mol}\cdot\text{mL}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ) mesmo após um período de 120 minutos. Já a análise da influência do pH mostrou uma diminuição significativa na atividade ( $9 \text{ U}/\text{mg}_{\text{proteína}}$  ou  $180 \mu\text{mol}\cdot\text{mL}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ) com a diminuição do pH do meio de 4,8 para 4,0, evidenciando a importância da escolha do melhor sistema tampão para as reações.

O estudo de reutilização do banho enzimático mostrou que a presença de substrato faz com que ocorra uma pequena queda na atividade da enzima nos primeiros instantes, mantendo-se constante com um valor ainda elevado até o final do processo, viabilizando uma reutilização. As atividades residuais nos banhos de biopolimento ficaram na faixa de  $30$  e  $17 \text{ U}/\text{mg}_{\text{proteína}}$  após períodos de estocagem de 24 a 72 horas. Para a reutilização deste banho é necessário adicionar enzima a fim de se obter os valores requeridos de atividade para o biopolimento, sendo a reutilização uma solução viável para a redução do uso de água, bem como de custos com a compra de enzimas.

O biopolimento de fibras e fios de algodão mostrou a importância da estrutura do substrato na acessibilidade da enzima. Com o aumento da área superficial obteve-se uma melhora na eficiência da ação da enzima, evidenciada pela maior liberação de ART no meio, mostrando

que um substrato com menor grau de empacotamento (como a fibra) favorece a ação da enzima e já um fio, que apresenta um maior grau de empacotamento, diminui ligeiramente o acesso da enzima ao substrato.

O estudo dos diferentes tipos de fios com diferentes títulos mostrou que os fios OE 12/1 e 14/1 foram os mais atacados (maior liberação de ART), seguidos pelo penteado 13/1, cardado 16/1 e OE 16/1. Foram realizados ensaios de resistência a tração e ao alongamento das amostras e estes ensaios mostraram que os fios OE 12/1 e 14/1 tiveram uma maior força máxima de ruptura e um menor alongamento após o tratamento, o que evidencia uma maior ação da celulase nestes casos. Nota-se que o maior enfraquecimento ocorreu no fio cardado 16/1, seguido pelo penteado 13/1 e por fim o OE 16/1. Estes efeitos evidenciam que o aumento do grau de empacotamento dificulta a ação da enzima, enquanto que o menor empacotamento dos fios OE 12/1 e 14/1 favorece o ataque da enzima ao substrato de algodão.

A introdução do pré-tratamento mostrou-se uma ferramenta importante para se induzir o ataque da enzima em situações onde o mesmo é desfavorável por efeitos de empacotamento. Os fios OE 16/1, penteado 13/1 e cardado 16/1 demonstraram um baixíssimo ataque enzimático sem pré-tratamento. Porém, após o tratamento com vapor, o fio penteado 13/1 apresentou uma maior ação da enzima, seguido pelo cardado 16/1. Já para o OE 12/1 e OE 14/1, a condição de maior formação de ART foi na ausência de pré-tratamento devido ao maior empacotamento dificultar a ação enzimática.

A análise visual de pilosidades após o tratamento enzimático pode ser realizada em microscópio ótico, porém fica difícil evidenciar qual seria o pré-tratamento com maior remoção de pilosidades. Testes de Uniformidade e Pulosidade de Fios Têxteis (ASTM D 1425/81) são necessários. Porém, para tal uma maior quantidade de substrato também é requerida.

O grau de polimerização (DP) das amostras tratadas/pré-tratadas foi determinado. Observou-se que as amostras de fios OE 14/1 foram as que apresentaram os maiores valores de DP. Para os fios cardado 16/1 e penteado 13/1, observou-se que a inclusão dos pré-tratamentos, bem como dos tratamentos enzimáticos, provoca uma diminuição do DP. Já para as amostras de fios OE 12/1, 14/1 e 16/1, o pré-tratamento não apresentou uma influência significativa nos valores de DP das amostras. O fio biopolido sempre apresenta um menor valor de DP que o fio não tratado, devido à ação da endoglucanase diminuir consideravelmente o tamanho da cadeia de substratos de algodão. Esta análise seria melhor

amparada se todos os fios fossem feitos a partir de um banco de fibras selecionados, fato este que não foi possível no presente trabalho.

A análise estatística dos dados mostrou que quando se avalia a liberação de ART no meio, a interação entre os efeitos do tipo de fio\*pré-tratamento\*tratamento foi importante na predição dos efeitos esperados, sendo mais uma vez confirmada a tendência de uma melhor acessibilidade da enzima à fibra em situação de maior empacotamento com a utilização de pré-tratamentos ao biopolimento.

A avaliação do biopolimento em bobinas mostrou uma maior uniformidade dos resultados, sendo que a condição que apresentou menor pilosidade, alongamento, tenacidade, torção, grau de polimerização e a maior concentração de ART liberados foi para o fio OE 16/1 pré-tratado com vapor por 15 minutos e biopolido com celulase (Quimilase BP).

Os valores negativos obtidos no ensaio de encolhimento de fios evidenciam que para todas as amostras testadas observou-se um encolhimento, sendo que as amostras que apresentaram o maior encolhimento foram o branco do fio penteado 13/1 pré-tratado com inchamento 24 horas, seguido pelas amostras de branco sem pré-tratamento dos fios OE 14/1 e penteado 13/1. Com isso, observa-se que para todos os tipos de fios pré-tratados com vapor por 15 minutos, após o biopolimento houve uma melhora no encolhimento (diminuição do encolhimento), mostrando assim, que este pré-tratamento pode auxiliar na minimização dos efeitos da variação dimensional.

Os cordéis de fios cardado e penteado com títulos 30/1 e 24/1 foram avaliados quanto à resistência à tração (força máxima de ruptura e alongamento), encolhimento, concentração de ART liberados durante o biopolimento e DP.

O ensaio de resistência à tração dos cordéis mostrou que os cordéis de fios penteado, sendo eles branco ou biopolido, são mais resistentes que os cordéis de fios cardado e os cordéis com título 24/1 foram mais resistentes que os com título 30/1.

Este efeito é devido a disposição das fibras nos fios. Os fios penteado são compostos por fibras mais longas que impõe uma maior resistência ao fio. Assim, o cordel deve apresentar o mesmo padrão. Já quanto ao efeito do título, os cordéis de fios com valores de títulos menores apresentam-se menos compactados. Sendo assim, as fibras estão mais afastadas, resistindo a forças maiores antes de romper-se e apresentando um maior alongamento devido a maior mobilidade das fibras depois de aplicada a força.

Nos ensaios de encolhimento dos cordéis observou-se que os tratamentos enzimáticos precedidos por pré-tratamentos de vapor para os fios 24/1 auxiliam na minimização dos efeitos de variação dimensional, evidenciada pelo menor encolhimento das amostras tratadas em comparação às não tratadas. Já para os cordéis de fios 30/1 este efeito não é observado.

Na avaliação do DP dos cordéis observou-se que cordéis de título 24/1 apresentaram um maior grau de polimerização do que os feitos com fios de título 30/1 (cardado e penteado). Em todos os casos, o tratamento enzimático diminuiu o DP dos cordéis, sendo a influência do empacotamento observada pela maior diminuição nas amostras de fios com título 24/1.

Foi realizada uma análise estatística com os dados das análises dos cordéis, onde se observou que o maior ataque enzimático foi obtido quando se tratou com Quimilase BP o cordel de fio cardado 30/1 pré-tratado com vapor por 15 minutos.

Todas estas análises mostram a influência do grau de empacotamento da fibra (tanto em sua meso-estrutura quanto na macroestrutura), sendo que de acordo com as condições de pré-tratamento dos substratos, podem-se obter diferentes acessibilidades da enzima a fibra, mostrando assim, a importância em se adaptar as condições de biopolimento de acordo com os substratos e processos.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a cristalinidade das amostras ensaiadas para verificar a influência da ação enzimática;
- Ajustar o equipamento industrial para possibilitar a coleta de alíquotas do banho enzimático durante o biopolimento para ter um valor real da quantidade de açúcares redutores totais liberados;
- Preparar os fios e cordéis utilizando um banco de fibras selecionado, onde estes sejam confeccionados pelas fibras de mesma procedência para evitar interferentes;
- Utilizar um solvente polar hidroxílicos para promover o inchamento, como por exemplo, o etanol, propanol, glicerol, etc.;
- Avaliar a porcentagem de perda de massa dos artigos celulósicos após o biopolimento;
- Estudar diferentes condições de tempo e temperatura desativação da enzima;
- Avaliar outras enzimas utilizadas pelas indústrias têxteis frente ao biopolimento.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIT (Brasil) (Org.). **ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e Confecção**. Disponível em: <<http://www.abit.org.br/site/>>. Acesso em: 15 maio 2009.

ABRAHÃO, A. J.; SILVA, G. A. **Influência de alguns contaminantes na toxicidade aguda de efluentes da indústria têxtil**. Química Têxtil, São Paulo, v. 25, n. junho-2002, p.08-34, 2002.

ARAÚJO, M.; CASTRO, E. M. M. **Manual de Engenharia têxtil**. Fundação Calouste Gulbenkian, v. 1 e 2, Lisboa, 1986.

ASFERG, L.; VIDEBAEK, T.. Softening and polishing of cotton fabrics by cellulase treatment. **Int Textile Bull Dyeing Printing Finishing**, v. 2, p.5-8, 1990.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 11912**: Materiais têxteis - Determinação da resistência à tração e alongamento de tecidos planos (tira). Rio de Janeiro, 2001. 3p.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 13215**: Materiais têxteis - Determinação do encolhimento de fios. Rio de Janeiro, 1994. 3p.

ATALLA, R. H. **The structures of native celluloses**. Proc. of the 2th Tricel: symposium on Trichoderma reesei cellulases and other hydrolases. (P. Suominen, T. Reinikainen, Eds.), Foundation for Biotechnical and Industrial Fermentation Research. Vol. **8**, Helsinki, 281 – 290. 1993.

AZEVEDO, H.; RAMOS, L. P.; PAULO, A. M. C.. Desorption of cellulases from cotton powder. **Biotechnology Letters**, Netherlands, v. 23, p.1445-1448, jul. 2001.

BASTO, C. F. D.. **Interacção de ultra-sons com sistemas enzimáticos para aplicações têxteis**. 2007. 100 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Têxtil, Departamento de Engenharia, Universidade do Minho, Braga, 2007.

BASTO, C.; TZANOV, T.; PAULO, A. M. C.. Combined ultrasound-laccase assisted bleaching of cotton. **Ultrasonics Sonochemistry**, Amsterdam, v. 14, n. 3, p.350-354, mar. 2007.

BEQUIN, P.; AUBERT, J. P.. The biological degradation of cellulose. **Fems Microbiology Reviews**, England, n. 13, p.25-58, 13 jan. 1994.

BRADFORD, M. M.. A Rapid and Sensitive Method for the Quantitation of Microgram Quantities of Protein Utilizing the Principle of Protein-Dye Binding. **Analytical Biochemistry**, v. 72, p.248-254, 1976.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTE, J. E. W. A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo, São Paulo, 1993.

BUSCHLE-DILLER, G. et al. Enzymatic Hydrolysis of Cotton, Linen, Ramie, and Viscose Rayon Fabrics. **Textile Research Journal**, v. 64, n. 5, p.270-279, 1994.

CHANZY, H.; HENRISSAT, B.. Undirection degradation of Valonia cellulose microcrystals subjected to cellulase action. **Febs Letters**, v. 184, p.285-288, 1985.

Comite Estatal de normalizacion. **NC 40-55: Determinación del grado de polimerización por el método del CUOXAM**. Habana Vieja, 1984. 10p.

CORTEZ, J. M.; ELLIS, J.; BISHOP, D. P.. Using Cellulases to Improve the Dimensional Stability of Cellulosic Fabrics. **Textile Research Journal**, v. 72, n. 8, p.673-680, 2002.

CSISZÁR, E.; SZAKÁCS, G.; RUSZNÁK, I.. Combining Traditional Cotton Scouring with Cellulase Enzymatic Treatment. **Textile Research Journal**, v. 68, n. 3, p.163-167, 1998.

CUNHA, R. T.; PEREIRA, N.; ANDRADE, C. M. M. C.. **Aplicação de enzimas em processos industriais têxteis**. **Química Têxtil**, São Paulo, n. 82, p.38-56, 2000.



GALANTE, Y. M.; FORMANTICI, C.. Enzyme Applications in Detergency and in Manufacturing Industries. **Current Organic Chemistry**, Italy, v. 7, n. 13, p.1399-1424, 01 set. 2003.

GAMA, F. M. P.. **Mecanismo bioquímico da ação de celulases de *Trichoderma reesei***. 1996. 1 v. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia, Departamento de Engenharia Biológica, Universidade do Minho, Braga, 1996.

GHOSE, T. K.. Measurement of cellulase activities. **Pure And Applied Chemistry**, v. 50, n. 2, p.257-268, 1987.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. **Corantes Têxteis**. Química Nova, v. 23, p. 71- 78, 2000.

GÜBITZ, G. M.. Uma introdução à biotecnologia e à enzimologia e suas aplicações na indústria têxtil. **Química Têxtil**, São Paulo, n. 73, p.54-71, 01 dez. 2003.

GUILLEN, J. G.; GARRIDO, J. M. **Algodon y celulosa: estructura e propiedades**. Universidade Politécnica da Catalunha, Terrassa.1987.

HARTZELL, M. M.; HSIEH, Y. Enzymatic Scouring to Improve Cotton Fabric Wettability. **Textile Research Journal**, v. 68, n. 4, p.233-241, 1998.

HEIKINHEIMO, L.. **Trichoderma reesei cellulases in processing of cotton**. 2002. 80 f. Tese (Doutorado) - Curso de Biotecnologia, Tampere University Of Technology, Finland, 2002.

HORROCKS, A. R.; ANAND, S. C. **Handbook of technical textiles**. Cambridge: CRC Press. Woodhead Publishing. 2000.

IRWIN, D. C. et al. Activity studies of eight purified cellulases: Specificity, synergism, and binding domain effects. **Biotechnology And Bioengineering**, New York, v. 8, n. 42, p.1002-1013, out. 1993.

KOCHAVI et al. Optimizing Processing conditions in Enzymatic Stonewashing. **American Dyestuff Report**, v. 79, n. 9, p.24-29, set. 1990.

LEWIN, M. **Handbook of Fiber Chemistry**. 3. ed. New York: Crc Press, 2007. 1052 p.

LI, Y.; HARDIN, I. R.. Enzymatic scouring of cotton: surfactants, agitation, and selection of enzymes. **Textile Chemist And Colorist**, v. 30, n. 9, p.23-29, 1998.

LIN, C. H.; HSIEH, Y. L.. Direct scouring of greige cotton fabrics with proteases. **Textile Research Journal**, v. 71, n. 5, p.425-434, 2001.

LUND, H. e PEDERSEN, H. **A method of obtaining a cellulosic textile fabric with reduced tendency to pilling formation**. WO/1996/017994. 1996.

MARTINS, G. B. H. **Práticas Limpas Aplicadas às Indústrias Têxteis de Santa Catarina**. 1997. 126 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1997.

MIETTINEN-OINONEN, A. S. K.; ELOVAINIO, M. J.; SUOMINEN, P. L.. **Cellulase composition for biofinishing cellulose-containing textile materials**. Patente Americana 5858767, 1997.

MILLER, G. L.. Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugar. **Analytical Chemistry**, v. 31, n. 3, p.426-428, 1959.

NEVELL, T. P.; ZERONIAN, S. H.. **Cellulose Chemistry and its Applications**. New York: Halsted (willey), 1985. 552 p.

NIDETZKY, B. et al. Synergism of *Trichoderma reesei* cellulases while degrading different celluloses. **Biotechnology Letters**, v. 15, n. 1, p.71-76, 1993.

PAULO, A. M. C. et al. Indigo backstaining during cellulase washing. **Textile Research Journal**, v. 68, n. 6, p.398-401, 01 jun. 1998.

PAULO, A. M. C. **Influência da agitação mecânica e da composição enzimática no tratamento do algodão com celulases**. 1995. 75 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Têxtil, Departamento de Engenharia Têxtil, Universidade do Minho, Braga, 1995.

PAULO, A. M. C. Processing textile fibers with enzymes: an overview. **Enzyme Applications In Fiber Processing**, New York, v. 687, n. 15, p.180-189, 31 mar. 1998.

PAULO, A. M. C.. Improving dimensional stability of cotton fabrics with cellulase enzymes. **Textile Research Journal**, v. 71, p.842-843, 2001.

PAULO, A. M. C.; ALMEIDA, L.; BISHOP, D.. Hydrolysis of cotton cellulose by engineered cellulases from *Trichoderma reesei*. **Textile Research Journal**, v. 68, n. 4, p.273-280, abr. 1998a.

PERE, J. et al. Action of purified *Trichoderma reesei* cellulases on cotton fibers and yarn. **Journal of Biotechnology**, v. 89, n. 2-3, p.247-255, 2001.

PHILIPPIDIS, G.P.; SMITH, T.K.; WYMAN, C.E. Study of the enzymatic hydrolysis of cellulose for production of fuel ethanol by the simultaneous saccharification and fermentation process. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 41, p. 846–853, 1993.

REINIKAINEN, T.. **The cellulose-binding domain of cellobiohydrolase I from *Trichoderma reesei*. Interaction with cellulose and application in protein immobilization.** 1994. 100 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Head Of Enzyme Technology, Vtt Biotechnology, Finland, 1994.

SARAVANAN, D.; VASANTHI, N. S.; RAMACHANDRAN, T.. A review on influential behaviour of biopolishing on dyeability and certain physico-mechanical properties of cotton fabrics. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, p.1-7, 2009.

SCHWALD, W. et al. Comparison of HPLC and colorimetric methods for measuring cellulolytic activity. **Applied Microbiology And Biotechnology**, v. 28, n. 4-5, p.398-403, 1988.

SHORE, John. **Cellulosics Dyeing**. England: Society Of Dyers & Colourists, 1995. 408 p.

The American Society for Testing and Materials. **ASTM D1425**: Test Method for Unevenness of Textile Strands Using Capacitance Testing Equipment. West Conshohocken, 1981. 5 p.

The American Society for Testing and Materials. **ASTM D2256-97**: Standard Test Method for Tensile Properties of Yarns by the Single-Strand Method. West Conshohocken, 1997. 12p.

TYNDALL, R. M.. Application of cellulase enzymes to cotton fabrics and garments. **Textile Chemist And Colorist**, v. 24, n. 6, p.23-26, 1992.

ULSON DE SOUZA, A. A., CHEREM, L. F. C., GUELLI U. SOUZA, S. M. A., Prediction of dimensional changes in circular knitted cotton fabrics, **Textile Research Journal**, SAGE, v. 80, n. 3, p. 236-252, 2010.

VANHANEN, M. et al. Risk of enzyme allergy in the detergent industry. **Journal of Occupational and Environmental Medicine**, v. 57, n. 2, p.121-125, fev. 2000.

VASCONCELOS, A. J. da C. **Obtenção de Tecidos de Poliéster de Baixo Peso por Tratamento Enzimático**. 2005. 68 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química Têxtil, Departamento de Engenharia Têxtil, Universidade do Minho, Braga, 2005.

VRANSKA, M.; BIELY, P.. The cellobiohydrolase I from *Trichoderma reesei* QM 9414 : action on cello-oligosaccharides. **Carbohydrate Research**, v. 227, p.19-27, 1992.

WOOD, T. M.. Fungal cellulases. **Biochemical Society Transactions**, England, v. 1, n. 20, p.46-53, 01 fev. 1992.

WOOD, T. M.. Mechanism of cellulose degradation by enzymes from aerobic and anaerobic fungi. In: COGHLAN, M. P.. **Enzyme Systems for Lignocellulose Degradation**. London: Elsevier Applied Science, 1989. p. 17-35.

YINGLING, G. L.. Safe Handling of Enzymes. **Textile Chemist And Colorist & American Dyestuff Reporter**, v. 32, n. 1, p.26-27, jan. 2000.

**ZEYER, C.** Enzymatic deinking of cellulose fabric. **Textile Chemist and Colorist**, v. 3, n. 26, p.26-31, mar. 1994.



## GLOSSÁRIO

- **Fiação:** processo final de transformação das fibras em fio. Com exceção da seda, todas as fibras naturais têm um comprimento limitado bastante definido. O objetivo da fiação é transformar as fibras individuais em um fio contínuo coeso e maleável. Nas fibras naturais o processo compreende basicamente abertura, mistura, cardaço, estiramento e torção para a fabricação do material dos teares. A seguir, se procede à fiação propriamente dita. Com as fibras sintéticas, foram realizadas numerosas melhorias nos equipamentos de fiação para atender à diversificação resultante do desenvolvimento de muitos tipos de fibras. Existem máquinas de fiar que só podem ser usadas com fibras sintéticas.

- **Fibra:** estrutura de origem animal, vegetal, mineral ou sintética parecida com pêlo. Seu diâmetro não excede a 0,05 centímetros. As fibras são utilizadas, entre outras muitas aplicações, em produtos têxteis, e são classificadas em função de sua origem, de sua estrutura química ou de ambos os fatores.

- **Fibras Naturais:** as fibras ou fios naturais são obtidos diretamente da natureza e os filamentos são feitos a partir de processos mecânicos de torção, limpeza e acabamento. Podem ser obtidos a partir de frutos, folhas, cascas e lenho. As principais plantas têxteis são: o Algodoeiro (fibra de algodão), a Juta (para fazer cordas), o Sisal (parecido com o linho), o linho (caule com filamentos rígidos) e o Rami (também muito utilizado como o linho).

- **Fio:** produto final obtido pela transformação de fibras naturais, artificiais ou sintéticas, pelo processo de fiação. O filamento contínuo é uma unidade linear de comprimento ilimitado. Os filamentos de seda são um exemplo. O conjunto de três ou mais filamentos forma o fio multifilamento contínuo. Se o fio for constituído por um único filamento denomina-se monofilamento.

Entre os sistemas utilizados para produção de fios, tem-se:

- **Anel:** neste sistema pode-se ter fios com torção no sentido direito (Z), ou no sentido esquerdo (S). Neste sistema, a torção é realizada de fora da fibra para dentro, o que resulta em um fio mais macio tanto no núcleo, como na sua superfície.

- **"Open End":** é considerado atualmente o método mais prático para a produção de fios. Este sistema tem um fluxo de máquinas

reduzido, e é utilizado na sua grande maioria para aproveitar resíduos de outros sistemas de produção, em específico o Anel. Este sistema apresenta melhores resultados com fibras mais curtas do que o processo em ANEL. Devido a este detalhe, geralmente as fiações têm uma linha de fio Anel e outra linha de fios "Open End", a qual aproveita os resíduos da linha anel. A capacidade de alongamento do fio "Open End" é maior, importante para a malharia, mas problemático ao acabamento, pois malhas com fios "Open End" tendem a ficar mais largas e necessitam de regulagens especiais.

- **Fio cardado:** o fio cardado devido a não passar pela penteadeira, possui mais fibras curtas, o que propicia uma maior formação de pilling (bolinhas no tecido) e neps (defeito na regularidade do fio). A aparência também é prejudicada, pois o mesmo possui uma maior irregularidade.

- **Fio penteado:** no sistema penteado o fio passa por um equipamento que se chama penteadeira. Este equipamento tem a função de retirar as fibras mais curtas (antes de se formar o fio) e impurezas como cascas, que são provenientes do algodão e não foram retirados em processos anteriores. Este processo confere um fio de qualidade superior, visto que este é mais limpo, não possui fibras curtas, e é mais resistente. Tem menos neps, e forma menos pilling na malha acabada. Porém devido à retirada de mais fibras no processo, a perda de algodão para a produção do fio é maior, o que juntamente com a inclusão de mais um equipamento no fluxo produtivo eleva o custo de fabricação e conseqüentemente o preço do fio, sendo este o fator principal para o encarecimento do fio penteado.

- **Mercerização:** tratamento com hidróxido de sódio concentrado que é aplicado ao fio ou tecido de algodão o qual proporciona um brilho acentuado, maior afinidade com corantes, toque mais macio, maior resistência e maior encolhimento, portanto é um fio (ou tecido) que já foi extensamente beneficiado para proporcionar menos encolhimento nas próximas lavagens. O processo requer um maquinário caro e leva bastante tempo; por isso é uma malha mais cara.

- **Pilling:** bolinhas de fibras presas por fibrilas, de possível remoção, ocasionando no artigo uma aparência de desgaste. Também conhecido por peloteamento.

- **Tecelagem e Tecimento:** é o processo efetuado para se obter um produto manufaturado, em forma de lâmina flexível, resultante do entrelaçamento, de forma ordenada ou desordenada, de fios ou fibras têxteis.



- **Tenacidade** ( cN/tex ) - relação entre a força máxima e o título tex.
- **Titulação de Fios:** o título do fio é a relação entre a massa (m) e o comprimento (c) ou a relação inversa onde, dependendo do sistema, um deles (m ou c) é fixo e o outro variável. Os sistemas de titulação são classificados em sistema direto e indireto.
  - **Sistema Direto** (tex): Este sistema tem a massa (em gramas) por comprimento (em metros) de fio, diretamente proporcional à sua espessura, ou seja, pode-se afirmar que quanto maior é a massa por comprimento de fio, mais espesso ele é, e por isto são conhecidos por sistemas diretos de titulação, o que não significa que o título seja diretamente proporcional ao seu diâmetro.
  - **Sistema Indireto** (Ne): O sistema indireto de titulação toma como base a massa fixa e o comprimento variável. Neste caso o número do fio é indiretamente proporcional à sua espessura. **Este foi o sistema utilizado para a identificação dos fios citados neste trabalho.**
  - **Torção:** é o número de voltas dado ao fio em torno do seu próprio eixo. Este processo é feito para dar ao fio coesão às fibras e, conseqüentemente, à resistência. Torção por metro - determina o número de torções por metro do fio, podendo também ser convertido o valor por polegada.

Baseado nos glossários da área têxtil disponíveis em: <http://www.empresadetraducao.net.br/glossarios> (Acessado em 10/11/2011 às 12:30).