



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS BLUMENAU
CENTRO TECNOLÓGICO, DE CIÊNCIAS EXATAS E EDUCAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIA, PROCESSOS E MATERIAIS
AVANÇADOS

Wendhy Carolina Vicente

Uso de lipases na (bio)modificação superficial do poliéster para incorporação de nanopartículas de quitosana

Blumenau

2024

Wendhy Carolina Vicente

Uso de lipases na (bio)modificação superficial do poliéster para incorporação de nanopartículas de quitosana

Projeto de pesquisa submetido ao Programa de Pós-Graduação em Nanociência, Processos e Materiais Avançados da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para obtenção do título de Mestre.

Orientadora: Prof. Patrícia Bulegon Brondani, Dra.

Coorientadora: Prof. Larissa Nardini Carli, Dra.

Blumenau

2024

Vicente, Wendy Carolina

Uso de lipases na (bio)modificação superficial do poliéster para incorporação de nanopartículas de qu

Wendy Carolina Vicente ; orientadora, Patrícia Bulegon Brondani, coorientador, Larissa Nardini Carli, 2024.

71 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau, Programa de Pós-Graduação em Nanociência, Processos e Materiais Avançados, Blumenau, 2024.

Inclui referências.

1. Nanociência, Processos e Materiais Avançados. 2. Modificação superficial de polímeros. 3. Hidrólise enzimática. 4. Materiais têxteis. 5. Nanotecnologia. I. Bulegon Brondani, Patrícia. II. Nardini Carli, Larissa. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Nanociência, Processos e Materiais Avançados. IV. Título.

Wendhy Carolina Vicente

Uso de lipases na (bio)modificação superficial do poliéster para incorporação de nanopartículas de quitosana

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado, em 25 de julho de 2024, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Profa. Catia Rosana Lange de Aguiar, Dra

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Ismael Casagrande Bellettini, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Rogério Aparecido Gariani, Dr.

Universidade do Estado de Santa Catarina

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Mestra em Nanociência, processos e materiais avançados.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof.(a)Patricia Bulegon Brondani, Dr.(a)

Orientador(a)

Blumenau, 2024

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Anilori Düsterhöf Vicente e Osnilo Vicente, este trabalho é fruto do amor, do apoio e dos valores que sempre me transmitiram. Serei sempre grata pelo apoio incondicional que me deram para que eu pudesse seguir meus estudos. Vocês são minha inspiração e meu maior exemplo de dedicação e perseverança.

Às minhas orientadoras, Profa. Dra. Patrícia Bulegon Brondani e Profa. Dra. Larissa Nardini Carli, expresso minha mais profunda gratidão por sua orientação constante. Vocês fizeram muito mais que apenas guiar este trabalho com sua dedicação, mostraram como é possível equilibrar a excelência acadêmica, com empatia e compreensão. Agradeço pela confiança em meu potencial, pelo reconhecimento e oportunidades que me deram.

À banca examinadora, Profa. Dra. Catia Rosana Lange de Aguiar, Prof. Dr. Ismael Casagrande Bellettini e Prof. Dr. Rogério Aparecido Gariani por sua disponibilidade, pelas valiosas contribuições e pelo suporte. Aos membros suplentes, Prof. Dr. Eduardo Zapp e Profa. Dra. Karine Priscila Naidek, por sua disponibilidade.

À Caroline Müller, pois sua disposição em ajudar foi um verdadeiro gesto de amizade e generosidade. Sua colaboração em providenciar alguns dos insumos foram fundamentais para o progresso deste trabalho.

Ao grupo de pesquisa *Chemical Research and Application Team*, expresso meu apreço, agradecendo a companhia, as risadas e troca de ideias. É um privilégio fazer parte de um grupo tão dedicado e apaixonado pela pesquisa. Também agradeço ao grupo *NanoBio* pela parceria e troca de ideias.

Aos demais amigos, pelo companheirismo inestimável, sua presença nos momentos de maior desafio fizeram toda a diferença.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior e seu programa de Demanda Social (CAPES-DS) por fornecer os recursos financeiros necessários para a realização desta pesquisa.

RESUMO

O poliéster é uma fibra sintética com excelentes propriedades físicas, como alta resistência ao desgaste ou estiramento, baixo índice de encolhimento e rugosidade, tornando-se um material prático, de baixo custo e com menor necessidade de manutenção. No entanto, o poliéster possui limitações e características, muitas vezes, indesejáveis que necessitam ser melhoradas, como a sua natureza hidrofóbica, que dificulta o processo de tingimento, o acúmulo de carga eletrostática e a inflamabilidade. Uma das formas de funcionalizar materiais têxteis e, assim, alterar algumas de suas propriedades indesejadas, é a modificação química superficial da fibra. No que diz respeito à modificação superficial do poliéster, a biocatálise tem se mostrado uma metodologia interessante de ser explorada. O uso de lipases, por exemplo, pode resultar na hidrólise dos grupamentos ésteres presentes na superfície do material gerando grupamentos COOH e OH, o que por si só já melhora a hidrofiliabilidade do mesmo. Embora pouco comum, a incorporação por ligação covalente pode ser conseguida a partir do material hidrolisado, devido aos grupamentos reativos, o que pode gerar o melhoramento do produto final com alta durabilidade. Bases biopoliméricas e seus nanossistemas podem agregar diferentes propriedades aos tecidos e tem atraído muita atenção. Por esta razão, as nanopartículas de quitosana (QNps) são interessantes candidatas para a combinação à fibra de poliéster, já que são biocompatíveis, biodegradáveis e possuem uma série de propriedades, como retardante de chamas. Neste sentido, este projeto de pesquisa realizou um estudo completo de otimização da ação de 18 lipases comerciais para realizar a hidrólise superficial do poliéster com a posterior ligação covalente de QNps à fibra, variando valores de pH, tempo, temperatura e concentração de enzima. A hidrólise do poliéster foi eficientemente alcançada com a lipase A de *Aspergillus niger* em condições brandas (30 mg de enzima, pH 7, 40 °C, 90 min), confirmada por ensaios de titulação e tingimento. As QNps foram sintetizadas por gelificação iônica no dispersor Ultra-Turrax ou processador ultrassônico, mostrando-se menores e mais homogêneas com o Ultra-Turrax. A incorporação das QNps no tecido hidrolisado, testada com várias estratégias, conferiu grupos nitrogenados na superfície do tecido, melhorando seu tingimento com corante ácido. A exposição Ultravioleta (UV) por 4h aumentou a taxa de incorporação das QNps. A modificação do poliéster não alterou sua capacidade de tingimento com corante disperso e conferiu propriedades retardantes de chamas, anti-gotejamento e aumentou o bloqueio dos raios UV, embora sem atividade antimicrobiana significativa. A hidrólise enzimática foi eficaz para gerar os grupos necessários na superfície do poliéster para interação com as QNps, desenvolvendo uma metodologia branda e eficiente para modificação superficial do tecido.

Palavras-chave: Poliéster. Hidrólise enzimática. Biocatálise. Nanotecnologia. Materiais têxteis.

ABSTRACT

Polyester is a synthetic fiber with excellent physical properties, such as high resistance to wear or stretching, low shrinkage, and roughness, making it a practical, low-cost material requiring less maintenance. However, polyester has limitations and often undesirable characteristics that need to be improved, such as its hydrophobic nature, which makes the dyeing process complicated, the accumulation of electrostatic charge, and flammability. One of the ways to functionalize textile materials and, thus, change some of their unwanted properties is the surface chemical modification of the fiber. About the surface modification of polyester, biocatalysis has proven to be an exciting methodology to explore. The use of lipases, for example, can result in the hydrolysis of ester groups present on the surface of the material, generating COOH and OH groups, which improves its hydrophilicity. Although uncommon, incorporation by covalent bonding can be achieved from the hydrolyzed material due to reactive groups, enhancing the final product with high durability. Biopolymeric bases and their nanosystems can add different properties to fabrics and have attracted much attention. For this reason, chitosan nanoparticles (QNps) are an exciting candidate for combining with polyester fiber, as they are biocompatible, biodegradable, and have a series of exciting properties, such as flame retardancy. In this sense, this research carried out a complete study to optimize the action of 18 commercial lipases to carry out the surface hydrolysis of polyester with the subsequent covalent bonding of QNps to the fiber, varying pH values, time, temperature, and amount of enzyme. Polyester hydrolysis was efficiently achieved with lipase A from *Aspergillus niger* under mild conditions (30 mg enzyme, pH 7, 40 °C, 90 min), confirmed by titration and dyeing assays. The QNps were synthesized by ionic gelation in the Ultra-Turrax disperser or ultrasonic processor, making them smaller and more homogeneous with the Ultra-Turrax. The incorporation of QNps into the hydrolyzed fabric, tested with several strategies, generated nitrogenous groups on the surface of the fabric, improving dyeing with acid dye. Ultraviolet (UV) exposure for 4h increased the incorporation tax of QNps. Modifying the polyester did not alter its dyeability and provided flame retardant, anti-drip properties, and increased UV blocking, although it did not have significant antimicrobial activity. Enzymatic hydrolysis effectively generated the necessary groups on the polyester surface for interaction with QNps, developing a mild and efficient methodology for surface modification of the fabric.

Keywords: Polyester. Biocatalysis. Enzymatic hydrolysis. Nanotechnology. Textile materials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura do poliéster.....	4
Figura 2 – Hidrólise enzimática do poliéster.....	8
Figura 3 – Quitosana.....	10
Figura 4 – Possível <i>cross-link</i> entre quitosana e TPP.....	11
Figura 5 – Gráfico de atividade enzimática.....	27
Figura 6 – Concentração de corante Azul Brillhante Colorpes S-EBL 200% após o tingimento para as amostras de poliéster modificadas por lipases.....	29
Figura 7 – Gráficos da atividade enzimática da lipase A (Amano) de <i>Aspergillus niger</i> (liofilizada) para otimização de (a) quantidade de enzima, (b) tempo, (c) temperatura e (d) pH.	30
Figura 8 – Imagens do TEM para as nanopartículas de quitosana, sintetizadas no dispersor Ultra-Turrax e no processador ultrassônico, respectivamente.....	31
Figura 9 – Método de incorporação direta.....	32
Figura 10 – Método de <i>Cross-link</i> com ureia.....	33
Figura 11 – Método de Irradiação de luz UV.....	33
Figura 12 – Espectro de FTIR do (PES) poliéster sem modificações, (QNps) nanopartículas de quitosana, (PESHid) poliéster hidrolisado com a enzima nas condições ótimas ¹ e (PESHid_QNps_UV) poliéster hidrolisado e tratado com as nanopartículas de quitosana e exposição UV.....	34
Figura 13 – Ensaio de tingimento da fibra com o corante Ácido Laranja Triacet RN para as diferentes estratégias de incorporação de nanopartículas de quitosana.....	36
Figura 14 – Concentração de corante Ácido Laranja Triacet RN nas amostras de poliéster sem modificação, apenas hidrolisada e incorporadas, respectivamente, após o tingimento.....	37

Figura 15 – Valores de K/S para as amostras de poliéster sem modificação, apenas hidrolisada e incorporadas, respectivamente.....	38
Figura 16 – Concentração de corante Ácido Laranja Triacet RN nas amostras de poliéster apenas hidrolisada e para os diferentes tempos de exposição à luz UV, após o tingimento.....	39
Figura 17 – Valores de K/S calculado a partir dos valores de refletância medidos ($\lambda= 484$ nm) para as amostras de poliéster apenas hidrolisada e para os diferentes tempos de exposição à luz UV.....	40
Figura 18 – Análise de ângulo de contato por goniômetro para as amostras de PES, PESHid e PESHid_QNps_UV.....	43
Figura 19 – Imagens do FEG para as amostras de poliéster sem e com modificação, respectivamente.....	44
Figura 20 – TGA e DTG para as amostras de poliéster sem modificação e incorporadas, respectivamente.....	45
Figura 21 – Amostra de poliéster sem modificação e amostra modificada, após o teste de chama vertical, respectivamente.....	49

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Equipamentos utilizados por laboratório.....	16
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Avaliação das amostras de poliéster sem e com modificações tingidas com corante disperso e corante ácido por meio do ensaio de solidez da cor à lavagem.....	41
Tabela 2 – Análise colorimétrica das amostras de poliéster sem e com modificações tingidas com corante disperso em triplicata por meio do espectrofotômetro de refletância.....	42
Tabela 3 – Contagem de bactérias na amostra modificada após 24h de incubação.....	46
Tabela 4 – Valores médios de transmitância (%) das amostras analisadas.....	47
Tabela 5 – Transmitância (%) e bloqueio das amostras analisadas para UV-A e UV-B.....	48
Tabela 6 – Dados do teste de chama vertical das amostras analisadas.....	48

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

λ	Comprimento de onda
C.I.	<i>Color Index</i>
FEG	Microscópio eletrônico de varredura por efeito de campo
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
IFR	Sistemas Retardantes de Chama Intumescente
K	Absorção
K/S	Força relativa da cor
LABFQ e LABQA	Laboratório de Físico-Química e Química Analítica
LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
LTMA	Laboratório de Transformações e Materiais Avançados
PES	Poliéster sem modificações
PESHid	Poliéster hidrolisado com a lipase A (Amano) de <i>Aspergillus niger</i> (liofilizada) nas condições ótimas
PESHid_QNps	Poliéster hidrolisado com a lipase A (Amano) de <i>Aspergillus niger</i> (liofilizada) nas condições ótimas e incorporação com QNps homogeneizadas no Ultra-Turrax
PESHid_QNps_UV	Poliéster hidrolisado com a lipase A (Amano) de <i>Aspergillus niger</i> (liofilizada) nas condições ótimas com incorporação direta, exposição à luz UV (480 min, $\lambda=254$ nm) e incorporação com QNps homogeneizadas no Ultra-Turrax
QNps	Nanopartículas de quitosana
R:B	Relação de banho
S	Espalhamento
scCO ₂	CO ₂ supercrítico

s.p.m.	Sobre o peso do material
TEM	Microscópio eletrônico de transmissão
Test. CO	Testemunhas de 100% algodão alvejado
Test. PES	Testemunhas de 100% poliéster
TGA	Análise termogravimétrica
Tg	Temperatura de transição vítrea
TPP	Tripolifosfato de sódio
UFSC-BNU	Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Blumenau
UPF	Fator de proteção ultravioleta
UV	Proteção ultravioleta
UV-Vis	Espectroscopia no ultravioleta visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS	3
1.1.1 Objetivo Geral	3
1.1.2 Objetivos Específicos	3
2 REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1 FIBRA DE POLIÉSTER	4
2.2 PROCESSOS CONVENCIONAIS DE MODIFICAÇÃO DO POLIÉSTER	6
2.3 APLICAÇÃO ENZIMÁTICA SOBRE SUBSTRATOS TÊXTEIS.....	6
2.3.1 Lipases	7
2.4 NANOTECNOLOGIA NA FUNCIONALIZAÇÃO DE SUBSTRATOS TÊXTEIS	9
2.5 APLICAÇÃO DA QUITOSANA SOBRE SUBSTRATOS TÊXTEIS.....	9
3 METODOLOGIA	14
3.1 REAGENTES, MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.....	14
3.1.1 Lipases	14
3.1.2 Reagentes, materiais e equipamentos	15
3.2 PRÉ-TRATAMENTO DO POLIÉSTER	16
3.3 HIDRÓLISE ENZIMÁTICA E OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS	17
3.4 TRATAMENTO ALCALINO SOBRE O SUBSTRATO DE POLIÉSTER.....	18
3.5 AVALIAÇÃO DA MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DO TECIDO.....	18
3.5.1 Perda de massa	18
3.5.2 Rendimento tintorial no tingimento com corante disperso	18
3.6 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE QUITOSANA	19
3.6.1 Redução do tamanho de partícula em processador ultrassônico	19
3.6.2 Redução do tamanho de partícula em dispersor Ultra-Turrax	20
3.7 INCORPORAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE QUITOSANA.....	20
3.7.1 Incorporação simples	20
3.7.2 Irradiação ultravioleta	21
3.7.3 Cross-link com ureia	21

3.8 AVALIAÇÃO DA INCORPORAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE QUITOSANA SOBRE O SUBSTRATO TÊXTIL	22
3.8.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	22
3.8.2 Rendimento tintorial no tingimento com corante ácido.....	22
3.9 CARACTERIZAÇÕES	23
3.9.1 Caracterização das nanopartículas de quitosana	23
3.9.2 Caracterização do tecido.....	23
3.9.2.1 <i>Solidez à lavagem</i>	23
3.9.2.2 <i>Análise colorimétrica</i>	24
3.9.2.3 <i>Análise de ângulo de contato</i>	24
3.9.2.4 <i>Microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo</i>	24
3.9.2.5 <i>Análise termogravimétrica</i>	25
3.9.2.6 <i>Atividade antimicrobiana</i>	25
3.9.2.7 <i>Proteção UV</i>	25
3.9.2.8 <i>Propriedades retardantes de chama</i>	26
4 RESULTADOS	26
4.1 HIDRÓLISE ENZIMÁTICA DO POLIÉSTER	26
4.1.1 Perda de massa.....	27
4.1.2 Rendimento tintorial no tingimento com corante disperso	28
4.1.3 Otimização das condições reacionais	29
4.2 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE QUITOSANA	30
4.3 INCORPORAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE QUITOSANA NO TECIDO DE POLIÉSTER MODIFICADO.....	32
4.3.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	33
4.3.2 Rendimento tintorial no tingimento com corante ácido.....	35
4.3.3 Otimização do tempo de exposição à luz ultravioleta	38
4.4 CARACTERIZAÇÃO DO TECIDO DE POLIÉSTER MODIFICADO	40
4.4.1 Solidez à lavagem.....	40
4.4.2 Análise colorimétrica.....	42
4.4.3 Análise de ângulo de contato	43

4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo	43
4.4.5 Análise termogravimétrica	45
4.4.6 Atividade antimicrobiana	45
4.4.7 Proteção UV	46
4.4.8 Propriedades retardantes de chama	48
5 CONCLUSÕES.....	50
REFERÊNCIAS.....	51

1 INTRODUÇÃO

A área têxtil é um dos setores industriais mais importantes no mundo e também um dos mais poluentes. Avaliando o cenário global, os esforços no setor têxtil concentram-se, portanto, em buscar um melhoramento ecológico dos processos, além do desenvolvimento de materiais com diversas funcionalidades. O poliéster constituído por poli(tereftalato de etileno) é um dos materiais mais considerados para a incorporação de funções adicionais, devido à facilidade de manutenção, durabilidade, baixo custo e suas propriedades físicas (Kumar, 2020; Pasquet *et al.*, 2014; Shahidi *et al.*, 2013).

Em geral, os têxteis convencionais são funcionalizados por meio da manipulação das características superficiais da fibra, combinando-a com diferentes estruturas químicas. O uso de nanotecnologia neste processo tem resultado em produtos com todas as vantagens e características dos nanomateriais, podendo adquirir ação antimicrobiana, resistência à abrasão, resistência química, efeito termorregulador, proteção ultravioleta (UV), condutividade elétrica, retardante de chama, entre outros, mas sem prejudicar o conforto, flexibilidade e durabilidade dos substratos. Desta forma, é gerada uma ampla gama de aplicações destes materiais para áreas como moda, esporte, saúde, militar e agricultura (Fernandes *et al.*, 2022; Javid *et al.*, 2014).

Dentre os materiais nanoparticulados, nota-se um crescente interesse por derivados de polissacarídeos e seus nanossistemas tanto para a modificação superficial, como para a veiculação dos ativos ou extratos de interesse, desta forma fazendo uso das bases biopoliméricas como encapsulante. Todavia, somente a incorporação destes biopolímeros na superfície da fibra já pode, por si só, melhorar as propriedades multifuncionais dos têxteis (Abate *et al.*, 2019; Fernandes *et al.*, 2022). A quitosana é um exemplo de polissacarídeo que tem sido satisfatoriamente empregado neste processo, pois além de renovável, biocompatível e biodegradável, possui propriedades biológicas, como atividade antioxidante e antimicrobiana. Alguns estudos também já confirmaram uma melhora na permeabilidade e absorção de água dos tecidos, um efeito positivo em relação à proteção UV e às propriedades retardantes de chama (Abate *et al.*, 2019; Fernandes *et al.*, 2022).

Tendo em vista a funcionalização do poliéster com as nanopartículas de quitosana, para que tais estruturas sejam eficientemente incorporadas na fibra, é necessário, primeiro, reduzir suas propriedades hidrofóbicas por meio da modificação de superfície, para que posteriormente, estruturas ativas sejam ligadas quimicamente aos grupos funcionais gerados. Do contrário, poderá ocorrer uma má adesão do acabamento multifuncional, resultando em sua baixa durabilidade (Kumar, 2020; Pasquet *et al.*, 2014; Shahidi *et al.*, 2013).

Convencionalmente, a modificação superficial do poliéster é feita por hidrólise sob tratamento alcalino, que afeta diretamente a resistência da fibra. Uma alternativa a este tipo de tratamento é o uso da metodologia biocatalisada por enzimas, particularmente o uso de lipases, que já são consideradas enzimas eficazes para a hidrólise do poliéster. As metodologias biocatalisadas oferecem inúmeras vantagens como a redução do uso de produtos químicos agressivos, do consumo de energia e do custo de produção (Kim, Song, 2008; Ramasamy, Subramanian, 2022; Salaün, 2016).

Sob condições ideais, o tratamento enzimático do poliéster usando uma lipase pode levar à hidrólise dos grupamentos ésteres superficiais transformando-os em grupos carboxila (-COOH) e/ou grupamentos hidroxilas (-OH). Devido à geração desses grupos na superfície da fibra, estudos constataram que é possível melhorar a hidrofiliabilidade do poliéster, bem como as propriedades de absorção deste. Posteriormente, os grupamentos formados podem ser reagidos com grupos funcionais nucleofílicos presentes na superfície das nanopartículas ou, até mesmo, com outros compostos químicos de reatividade apropriada (Eberl, et al., 2008; Kim, Song, 2006; Kim, Song, 2008; Kumar, 2020; Lee, Song, 2010; Ramasamy, Subramanian, 2022; Salaün, 2016).

Embora já seja conhecida a degradação superficial do poliéster por meio da ação de lipases e a reação de incorporação de quitosana à fibra, não é conhecida a combinação da metodologia biocatalisada para realizar a incorporação de nanopartículas de quitosana, tampouco foi encontrado na literatura um estudo completo com aplicação de várias lipases para modificação de fibra de poliéster. Além disso, a ligação covalente de nanopartículas de quitosana em tecidos sintéticos é muito rara (Raza *et al.*, 2019). Com base no que foi salientado, este projeto propõe uma nova metodologia para obtenção da fibra de poliéster funcionalizada, por meio da hidrólise biocatalisada por lipases, formando sítios eletrofílicos na superfície da fibra, para posteriormente serem reagidos com nanopartículas de quitosana, reduzindo custos de produção e poluição ambiental associada aos processos têxteis convencionais.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

(Bio)modificar a superfície da fibra de poliéster utilizando lipases, visando a posterior funcionalização do material têxtil por meio da incorporação por ligação covalente de nanopartículas de quitosana.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Comparar a aplicação de diversas lipases e selecionar a de melhor desempenho na hidrólise superficial do poliéster, além de otimizar as condições reacionais por meio do estudo da atividade enzimática, variando o tempo de reação, temperatura, quantidade de enzima e pH do meio.
- Produzir nanopartículas de quitosana e otimizar a sua incorporação por ligação covalente na fibra modificada.
- Caracterizar o material modificado quanto às propriedades de tingibilidade, antimicrobianas, proteção UV e retardante de chamas.

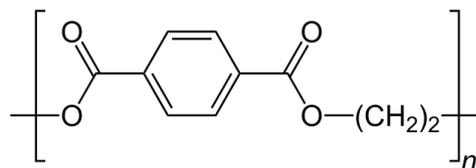
2.1 FIBRA DE POLIÉSTER

O poliéster, sintetizado a partir da reação de condensação entre um álcool (como o etilenoglicol) e um ácido (como o ácido tereftálico), é um polímero termoplástico e semi-cristalino. Possui alta estabilidade a agentes químicos, têm excelentes propriedades mecânicas, é de fácil limpeza e secagem, possui também pouca necessidade de manutenção, além de baixo custo de produção e a possibilidade de reciclagem (Kumar, 2020; Pasquet *et al.*, 2014; Salem, 2010; Shahidi *et al.*, 2013).

Dentre as diversas aplicações do poliéster está seu emprego como fibra sintética na indústria têxtil. É a fibra mais utilizada mundialmente, com uma produção anual de 63 milhões de toneladas, representando uma participação de 54% no mercado global de produção de fibras em 2022 (Textile Exchange, 2023).

Apesar das excelentes propriedades do poliéster e do seu custo-benefício para o emprego como fibra têxtil, existem certas características que podem interferir em alguns processos ou aplicações. Por exemplo, a inflamabilidade deste material que pode limitar sua aplicação em algumas áreas, o acúmulo de carga eletrostática que reduz o conforto dos artigos produzidos a partir desta fibra, ou simplesmente o comportamento hidrofóbico que pode dificultar seus processos de beneficiamento (Kumar, 2020; Pasquet *et al.*, 2014; Salem, 2010; Shahidi *et al.*, 2013). A natureza hidrofóbica da fibra de poliéster é justificada por sua estrutura química, representada na Figura 1.

Figura 1 – Estrutura do poliéster



Fonte: elaborado pelas autoras.

Em sua molécula, há a presença de átomos de oxigênio (um heteroátomo), o que o torna um pouco mais polar que um hidrocarboneto simples. Contudo, estes átomos de oxigênio fazem parte de um grupo funcional éster, que pode ser identificado pela presença de um dos átomos

de oxigênio na forma de carbonila e o outro, vizinho à carbonila, formando o grupamento R-COO-R'. Em função da carbonila ser um grupo retirador de elétrons, o par de elétrons não ligantes do oxigênio está envolvido na conjugação com a carbonila. Portanto, esses elétrons estão menos disponíveis para outras interações. Além disso, os grupamentos ésteres estão ligados ao anel aromático, que por sua vez, é formado por carbonos hibridizados sp^2 , sendo mais eletronegativos que carbonos sp^3 . Tais fatores diminuem a possibilidade de interação com moléculas de água, contribuindo para uma menor absorção de umidade na fibra, e por consequência, dificultando a sua tingibilidade ou rendimento tintorial e má adesão de revestimentos (Kim, Song, 2006; Kumar, 2020; Pasquet *et al.*, 2014).

Por não possuir grupos mais polares em sua estrutura, o poliéster não pode ser tingido por mecanismos iônicos e corantes hidrossolúveis. Desta forma, a classe de corantes mais adequada para tingir o poliéster é a dos corantes dispersos, no qual o corante é apenas adsorvido e difunde-se para dentro da fibra, caracterizando um processo puramente físico (Salem, 2010). Para que seja possível a difusão do corante, este processo deve ser realizado sob altas temperaturas, mais especificamente, acima da faixa de temperatura de transição vítrea (T_g) deste polímero, que é em torno de 70 °C. Isso ocorre devido às cadeias poliméricas do poliéster serem muito orientadas e cristalizadas, gerando uma alta compactação e coesão interna, dificultando a penetração do corante. Nesse sentido, durante o processo é necessário utilizar de temperaturas superiores à T_g para possibilitar o movimento das cadeias poliméricas das regiões amorfas e não empacotadas, gerando abertura de espaços na fibra dos quais as moléculas de corante possam ser difundidas (Canevarolo, 2010; Salem, 2010). Destaca-se também que na literatura a temperatura recomendada para que um tingimento eficiente seja atingido é na faixa de 128 a 130 °C (Salem, 2010).

Para resolver as questões até mesmo relacionadas à hidrofobicidade da fibra, bem como para adquirir as diversas propriedades que são necessárias para atender as demandas de aplicações dos materiais têxteis e suas funções, podem ser utilizados métodos de tratamento que modificam superficialmente a fibra. É possível alterar deliberadamente a composição ou estrutura do material têxtil para que sua aplicação seja bem-sucedida. Mas, destaca-se de antemão, que apesar da prevalência de aplicação das metodologias tradicionais existentes no mercado, ainda não há uma modificação ideal capaz de eliminar todas as características indesejáveis e preservar as propriedades positivas da fibra (Kim, Song, 2008; Kumar, 2020; Lee, Song, 2010; Ramasamy, Subramanian, 2022; Shahidi *et al.*, 2013).

2.2 PROCESSOS CONVENCIONAIS DE MODIFICAÇÃO DO POLIÉSTER

A superfície das fibras têxteis pode ser modificada por meio de métodos físicos ou químicos, entre eles, o tratamento alcalino, empregado na indústria por mais de quarenta anos para modificação do poliéster, devido à facilidade de acesso aos agentes químicos utilizados e custo-benefício (Pasquet *et al.*, 2014; Shahidi *et al.*, 2013).

Tradicionalmente, a hidrólise por tratamento alcalino é feita em um banho contendo hidróxido de sódio, onde o poliéster sofre uma substituição nucleofílica e a cadeia polimérica é clivada, a fim de diminuir o diâmetro e a massa da fibra, alterando propriedades físicas e promovendo maior hidrofiliabilidade. No entanto, estudos mostram que, dependendo da severidade do tratamento, o núcleo da estrutura pode ser atacado, o que afeta diretamente a resistência da fibra, deteriorando características mecânicas importantes da mesma. Para limitar os danos na fibra, é necessário diminuir a concentração de hidróxido de sódio, fazer uso de aditivos químicos para aumentar a ação hidrolítica do álcali, além de manter os parâmetros de processo altamente controlados (Kumar, 2020; Pasquet *et al.*, 2013; Mousazadegan *et al.*, 2010; Tavanai, 2009).

Nessa perspectiva, o tratamento alcalino torna-se um processo com condições indesejáveis, resultando no aumento da produção de resíduos, condições de trabalho desagradáveis e consumo de produtos químicos, água e energia em grande quantidade (Pasquet *et al.*, 2014; Shahidi *et al.*, 2013; Tavanai, 2009). É um método, dentre tantos outros, que expõe a urgência de desenvolver e implementar tecnologias sustentáveis e seguras, mas que mantenham a competitividade do setor têxtil.

2.3 APLICAÇÃO ENZIMÁTICA SOBRE SUBSTRATOS TÊXTEIS

As enzimas são uma classe de substâncias orgânicas, geralmente proteínas, que têm por função principal catalisar reações que ocorrem nos organismos (Paques, Macedo, 2006). Sendo sistematicamente utilizadas e desenvolvidas como biocatalisadores economicamente viáveis, possuem especificidade, reatividade e propriedades físico-químicas, catalíticas e biológicas diversificadas (Alcántara *et al.*, 2022).

A substituição dos métodos químicos tradicionais por metodologias biocatalisadas oferece vantagens como, por exemplo, a utilização de meio aquoso como substituto aos solventes orgânicos ou o fato das reações ocorrerem em condições brandas de temperatura e

pH. Essas características resultam em processos ambientalmente mais aceitáveis do que os tradicionais, aliando a alta eficiência com processos ecologicamente corretos (Alcántara *et al.*, 2022; Madhu e Chakraborty, 2017).

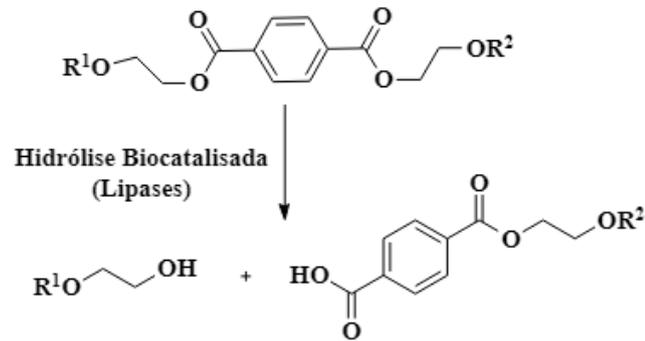
Desta forma, pesquisas relacionadas ao uso de enzimas nos processos têxteis têm colaborado com a expansão do setor, que em razão da elevada demanda por materiais e processos de alta tecnologia, inovadores, com propriedades únicas e funções adicionais, está em constante transição, direcionando suas pesquisas para além das aplicações convencionais, como vestuário e lar (Kumar, 2020). A aplicação de enzimas é comumente feita em processos de pré-tratamento e acabamento de tecidos, como na desengomagem, na purga, no alvejamento e no tingimento. Em algumas destas etapas elas substituem os reagentes químicos tradicionais, mas também podem ser utilizadas para complementar o tratamento do tecido.

Alguns exemplos de enzimas que são utilizadas nestes processos são: amilase, catalase, peroxidase e protease, entretanto, há uma variedade de enzimas e diversas possibilidades de estudos e aplicação podem ser consideradas para os processos têxteis (Madhu e Chakraborty, 2017). Dentre as enzimas que têm representado uma potencial alternativa para exploração comercial, estão as lipases, devido sua capacidade de catalisar reações de hidrólise e outras reações químicas com grande eficiência e versatilidade, tornando-se destaque no cenário da biotecnologia (Barros *et al.*, 2010).

2.3.1 Lipases

As lipases são uma classe de carboxil éster hidrolases, de origem animal, microbiana ou origem vegetal. Conhecidas por catalisar a clivagem e formação de ligações ésteres, atuam em uma interface orgânico-aquosa, catalisando reações de hidrólise de óleos em ácidos graxos livres, monoacilgliceróis, diacilgliceróis e glicerol, bem como reações reversas, como esterificação, transesterificação, aminólise e lactonização (Barros *et al.*, 2010; Paques, Macedo, 2006). Nesse sentido, as lipases são enzimas que podem ser potencialmente utilizadas para hidrolisar a ligação éster presente na superfície do poliéster gerando grupos -COOH e/ou -OH, como ilustrado da Figura 2, sem prejudicar a resistência da fibra (KIM, SONG, 2008; Kumar, 2020; Lee, Song, 2010; Ramasamy, Subramaniain, 2022; Rehman *et al.*, 2019).

Figura 2 – Hidrólise enzimática do poliéster



Fonte: Adaptado de Kumar, 2020.

Dentre os estudos realizados, Kumar (2020) utilizou a lipase comercial Lipolase 100L-EX da Novozymes e comprovou que a hidrólise enzimática melhorou a hidrofiliabilidade em fibras sintéticas. Também realizou um comparativo entre o tratamento alcalino e o enzimático e, verificou que a metodologia biocatalisada cria menos danos à superfície e menor perda de massa. Kim e Song (2008) também obtiveram sucesso no tratamento ao utilizar a lipase comercial isolada de *Porcine pancreas* para tratar a fibra de poliéster. Em seu estudo, eles ainda otimizaram a condição de tratamento e o resultado ideal foi obtido em pH 7,5, temperatura em 40 °C, tempo de tratamento de 90 min e concentração de enzima de 6,25 g L⁻¹. Lee e Song (2010) estudaram os efeitos da lipase comercial Novozymes 735, lipase A de *Candida antarctica*, produzida em *Aspergillus oryzae* geneticamente modificado, também na fibra de poliéster. As condições ideais de tratamento para a lipase foram determinadas como pH 4,2, temperatura de 50 °C, concentração de lipase de 100,00% em relação ao tecido e tempo de tratamento de 90 min.

Hsieh e Cram (1998) avaliaram a capacidade de seis lipases na modificação superficial do poliéster, sendo o efeito hidrolítico mais pronunciado observado com a lipase de *Thermomyces lanuginosus*. Os autores constataram que as lipases são altamente eficazes em condições mais moderadas, incluindo uma concentração relativamente baixa (0,01 g L⁻¹), um tempo de reação mais curto (10 min), temperatura ambiente (25 °C) e nenhuma solução tampão. Em outro estudo, Ramasamy e Subramanian (2022), utilizando a lipase de *Aspergillus niger*, mostraram que a concentração da enzima foi o fator de maior influência no sucesso do tratamento do poliéster, com uma contribuição de 35,56%, seguido pelo pH do tratamento (35,25%), tempo de tratamento (17,46%) e temperatura de tratamento (11,74%).

Nota-se que apesar das vantagens oferecidas pelo uso das lipases no tratamento enzimático do poliéster, seu estudo tem sido limitado à uma menor variedade destas enzimas.

Em contrapartida, bons resultados para a hidrólise superficial do poliéster foram obtidos utilizando as metodologias acima destacadas, onde foi constatado que o tratamento com lipase é eficaz para melhorar a hidrofiliabilidade e as propriedades absorventes da fibra, deixando-a preparada para a incorporação das funcionalidades por meio da combinação com estruturas químicas variadas.

2.4 NANOTECNOLOGIA NA FUNCIONALIZAÇÃO DE SUBSTRATOS TÊXTEIS

Assim como a perspectiva de aplicação dos têxteis está se expandindo, as técnicas para melhorar características existentes ou adicionar propriedades que não são intrínsecas ao tecido também evoluem. Há uma grande demanda por métodos baseados em tecnologias de baixo impacto ambiental (Fernandes *et al.*, 2022; Javid *et al.*, 2014; Pasquet *et al.*, 2014; Shahidi *et al.*, 2013). Em concordância com isso, diversas técnicas baseadas em nanotecnologia estão sendo empregadas na fabricação e modificação de têxteis, devido sua alta eficácia e propriedades aprimoradas quando comparados aos micro e macromateriais convencionais (Patankar *et al.*, 2022; Shah *et al.*, 2022).

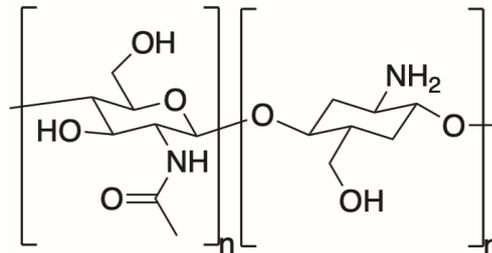
Os materiais que são manipulados em escala nanométrica têm a potencialização de suas propriedades promovidas pelas alterações que ocorrem em seu tamanho, morfologia, área específica e reatividade, melhorando suas aplicações em vários aspectos. Mediante este processo e preferencialmente utilizando sistemas nanoparticulados biocompatíveis e biodegradáveis, os nanomateriais podem ser integrados aos tecidos para introduzir as propriedades de maneira eficaz e sustentável, sem comprometer a qualidade da fibra (Patankar *et al.*, 2022; Popiolski *et al.*, 2021; Shah *et al.*, 2022). Nesse contexto, a quitosana emergiu como uma excelente candidata e já têm sido aplicada na modificação de diferentes fibras, entre elas o poliéster, na forma de nanopartículas e como encapsulante de ativos (Abate *et al.*, 2019; Cheng *et al.*, 2014; Fernandes *et al.*, 2022; Korica *et al.*, 2021; Popiolski *et al.*, 2021; Raza *et al.*, 2019).

2.5 APLICAÇÃO DA QUITOSANA SOBRE SUBSTRATOS TÊXTEIS

A quitosana é um polissacarídeo comumente encontrado na natureza nas paredes celulares de algas ou fungos, que também pode ser derivada da desacetilação da quitina, um homopolímero de N-acetil-D-glucosamina em ligação glicosídica $\beta(1-4)$. A presença de grupamentos nitrogenados e hidroxila em sua estrutura, conforme Figura 3, fornecem uma série

de propriedades biológicas como atividade antifúngica, antioxidante e antimicrobiana (Abate *et al.*, 2019; Alonso *et al.*, 2009; Fernandes *et al.*, 2022).

Figura 3 – Quitosana



Fonte: elaborado pelas autoras.

Com base no potencial biológico da quitosana, vários relatos já confirmam que suas nanopartículas são capazes de conferir atividade antimicrobiana aos têxteis, além de aprimorar os processos de tingimento, aumentar a resistência e durabilidade dos tecidos (Abate *et al.*, 2019; Alonso *et al.*, 2009; Fernandes *et al.*, 2022; Korica *et al.*, 2021; Kundu *et al.*, 2020; Patankar *et al.*, 2022; Raza *et al.*, 2019). O mecanismo antimicrobiano da quitosana é dado pela interação de cargas entre os grupos nitrogenados da quitosana com as paredes celulares microbianas onde ocorre a degradação de proteínas e outros constituintes intracelulares, gerando alterações na permeabilidade da célula microbiana e induzindo a perda de nutrientes essenciais e eventual morte celular (Abate *et al.*, 2019; Alonso *et al.*, 2009; Fernandes *et al.*, 2022). Dada sua característica biocompatível e por ser um polímero de ocorrência natural, ou seja, não é prejudicial ao ambiente, a quitosana substitui aditivos químicos com potencial toxicidade, conferindo a propriedade antimicrobiana desejada.

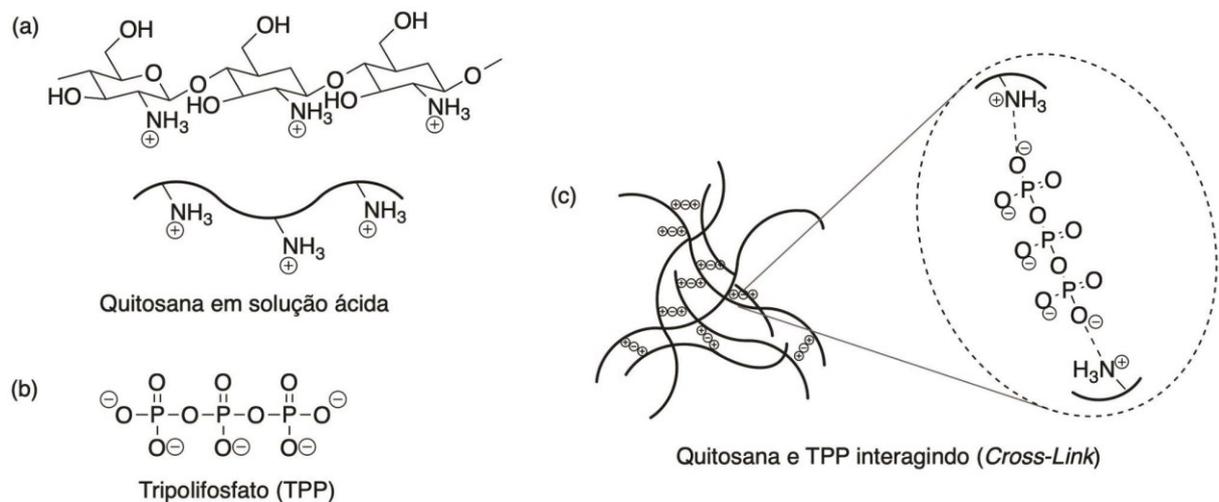
Encontrou-se, ainda, relatos do desenvolvimento de outras funcionalidades, como a capacidade retardante de chama e proteção UV (Korica *et al.*, 2021; Kundu *et al.*, 2020; Patankar *et al.*, 2022; Raza *et al.*, 2019). A quitosana também já foi objeto de estudo como agente para remoção de corantes presentes nos efluentes das indústrias têxteis. Em outra pesquisa, foi sugerido, inclusive, o encapsulamento de corantes têxteis em nanopartículas de quitosana a fim de minimizar seus efeitos tóxicos (Costa *et al.*, 2021).

A estratégia mais adotada para a síntese de nanopartículas de quitosana é a gelificação iônica com tripolifosfato de sódio (TPP) como agente de reticulação. Trata-se de uma técnica simples e controlável, que pode ser executada em condições ambientais amenas. Possui baixa toxicidade residual e não utiliza solventes orgânicos. Conforme a Figura 4, na gelificação iônica, a síntese das nanopartículas ocorre a partir de interações iônicas entre os grupos

nitrogenados da quitosana que atuam como cátions, e os grupos do ânion TPP (El-Alfy *et al.*, 2020; Hosseini *et al.*, 2013; Raza *et al.*, 2017).

Posteriormente, são utilizadas técnicas para redução do tamanho das partículas, abordagem que pode ser feita com o auxílio do processador ultrassônico e dispersor Ultra-Turrax[®]. Como previamente discutido, as propriedades dos nanomateriais são amplamente influenciadas por sua área específica, tamanho e morfologia de partícula. Portanto, no que diz respeito à síntese das nanopartículas de quitosana, é crucial levar em consideração tais aspectos durante sua formação. Entende-se que o tamanho inicial das nanopartículas é dependente de vários fatores que devem ser otimizados durante os procedimentos, como tempo de sonicação, velocidade de agitação, bem como a concentração de quitosana utilizada, a proporção entre a quitosana e o TPP, temperatura e pH da solução (Oliveira *et al.*, 2021; Sullivan *et al.*, 2018).

Figura 4 – Possível *cross-link* entre quitosana e TPP



Fonte: elaborado pelas autoras.

Como exemplo de estudo da aplicação de quitosana em têxteis, há a pesquisa de Abate *et al.* (2019), onde foi desenvolvido uma fibra de poliéster usando quitosana como agente antimicrobiano e ecologicamente correto. Nesta metodologia, os autores propuseram modificação da superfície do tecido com dodecilamina por meio da técnica de tingimento disperso para criar grupos amina na superfície do tecido e promover, na etapa subsequente, a reticulação com a quitosana utilizando como agente de ancoragem o hexametileno diisocianato, por meio de uma rota de tingimento com CO₂ supercrítico (scCO₂) em uma única etapa, onde o poliéster foi tingido com uma pequena quantidade de corante (0,4% sobre o peso do material (s.p.m.)) na presença de quitosana (3% s.p.m.) em scCO₂ à 120 °C, 25 MPa por 1 h. De acordo

com os resultados obtidos por Abate *et al.* (2019), o tecido manteve suas propriedades de força/intensidade e solidez da cor, e possibilitou a redução de 75 a 93% de bactérias *Escherichia coli* dentro do período de uma hora. Além disso, foi verificado que a combinação entre corante e quitosana não gera efeitos adversos.

Raza *et al.* (2019) também propuseram o tratamento do tecido de poliéster com nanopartículas de quitosana para o desenvolvimento de atividade antibacteriana. As nanopartículas foram preparadas pelo método de gelificação iônica. Nesse estudo, foi realizada a otimização do processo, sendo que a condição ideal foi à 140 °C, com 15 g L⁻¹ de nanopartículas de quitosana e fazendo uso de 90 g L⁻¹ de um agente *cross-link* composto de ureia. O tecido de poliéster desenvolvido apresentou boa atividade antibacteriana com perda mínima de suas propriedades têxteis inerentes, sendo constatado que a concentração do agente de *cross-link* contribuiu em 53% na potencialização da incorporação de nanopartículas de quitosana.

Em outro estudo, Alonso *et al.* (2009) obtiveram eficiência no desenvolvimento das propriedades antimicrobianas na fibra de celulose com base em um método capaz de potencializar a incorporação da quitosana. Neste estudo, os autores utilizaram o aumento da degradação foto-oxidativa promovido pela incidência de raios UV para causar cisão de cadeia, desidroxilação e desidrogenação na superfície da quitosana, gerando radicais livres em seus átomos de nitrogênio e oxigênio, deixando-os disponíveis para a ligação com as estruturas de interesse. Com comprimento de onda (λ) em 254 nm, eles verificaram que a quantidade de quitosana incorporada ao tecido aumentou significativamente em 480 min de exposição a luz UV, representando 40% a mais do que na incorporação sem irradiação. Os autores constataram uma diminuição na porcentagem de biomassa e germinação de esporos de *Penicillium chrysogenum*, bem como na formação de colônias de *Escherichia coli* em comparação com a fibra de celulose bruta, apresentando um resultado semelhante ao obtido com uma fibra de celulose antimicrobiana comercial.

A abordagem dos estudos encontrados na literatura que usam quitosana para melhorar as propriedades térmicas de tecidos de PES, poliamida e algodão, geralmente fazem uma associação de quitosana com fósforo para potencializar o efeito retardante de chama (Dhineshababu e Bose, 2019; Fang *et al.*, 2021; Kundu *et al.*, 2020). Os compostos de fósforo são utilizados pois se decompõem em uma faixa de temperatura menor, formando ácidos fosfóricos, responsáveis por catalisar a carbonização de polímeros, liberando moléculas de água. Nesse sentido, se faz necessário um maior teor de oxigênio para continuar a queima, dificultando-a (Kundu *et al.*, 2020).

Fang *et al.* (2021) exploraram a capacidade retardadora de chama da quitosana em tecidos. Os autores aplicaram um revestimento de 20 camadas de quitosana e ácido fítico utilizando o método *layer by layer* (camada por camada) em um tecido composto de 65% de poliéster e 35% de algodão, obtendo resultados positivos nos testes de calorimetria, estabilidade térmica e índice limitante de oxigênio. Neste estudo, também é destacado que o uso da quitosana já é considerado na indústria para aditivos com função retardante de chama ou em agentes de expansão devido à presença de nitrogênio em sua estrutura e possibilidade de liberação de grupos que contenham este elemento durante a degradação (FANG *et al.*, 2021).

Subramani *et al.* (2024) modificaram um tecido de algodão com um nanocompósito de ZnO-quitosana a fim de gerar propriedades antimicrobianas e de proteção UV. As nanopartículas de ZnO foram adicionadas a uma solução de quitosana em ácido acético para preparar os nanocompósitos. O algodão foi revestido pelo método *pad-dry-cure* e seco a 80°C por 20 horas. Os testes também foram conduzidos utilizando amostras de tecidos revestidas apenas com nanopartículas de quitosana para controle. A hidrofobicidade foi avaliada por medidas de ângulo de contato, levando a 145,60° apenas com as nanopartículas de quitosana e 156,0° com nanocompósito de ZnO-quitosana. O fator de proteção ultravioleta (UPF) foi de 41,7 para o algodão apenas revestido com nanopartículas de quitosana em comparação com 62,3 observado no algodão revestido com nanocompósito de ZnO-quitosana. A zona de inibição contra *E. coli* e *S. aureus* foi de 18,13 e 25,76 mm para o algodão revestido com nanopartículas de quitosana e 30,11 e 35,52 para o nanocompósito de ZnO-quitosana, respectivamente.

O UPF em tecidos é determinado com base nas propriedades da macro e microestrutura desses materiais que influenciam no nível de proteção, como o tipo de fibra, porosidade, espessura e cor do tecido (Azeem *et al.*, 2017; Dhineshababu e Bose, 2019; Lu e Ilyas, 2022). A proteção solar pode ser conferida aos materiais têxteis de diversas maneiras, por padrões de tecelagem, através de corantes e uso de aditivos químicos. Sendo o último, comercializado como o meio mais eficaz para absorver ou refletir a radiação UV incidente em tecidos. Entretanto, o contato da pele com estes aditivos químicos pode ser prejudicial, surgindo novamente a necessidade de encontrar alternativas biocompatíveis e ambientalmente amigáveis (Azeem *et al.*, 2017; Dhineshababu e Bose, 2019; Lu e Ilyas, 2022).

Nesse sentido, Attia *et al.* (2022), além de avaliar as propriedades térmicas, também avaliaram as propriedades de proteção UV em tecido de linho modificado com nanopartículas contendo extrato de molokhia, nanotubos de haloisita e quitosana. O compósito foi preparado pela dispersão dos nanotubos de haloisita e o extrato de molokhia em solução de quitosana, usando um processo de ultrassonicação *one pot*. A superfície do tecido foi revestida com a

dispersão, seguida pela fixação térmica (cura em estufa a 130 °C por 5 min). Foram avaliadas camadas de revestimento com diferentes composições de quitosana, nanotubos de haloisita e extrato de molokhia. Das diferentes composições testadas, os melhores resultados foram alcançados com 60% s.p.m. de nanopartículas de quitosana com 40% s.p.m. extrato de molokhia. Os autores relataram o retardo do processo de decomposição térmica do tecido, redução na taxa de queima em 50,2% (40 mm/min) em comparação com os tecidos de linho não modificados (80,3 mm/min). A resistência à tração e as propriedades de alongamento também melhoraram em 22 e 35% quando comparado com o tecido de linho sem modificação. Segundo os autores, as propriedades de proteção UV também foram aprimoradas, melhorando o UPF em 57%.

Observa-se que as propriedades biológicas da quitosana e de suas nanopartículas descritas podem ser intencionalmente utilizadas para o controle de microrganismos no material têxtil, como um adicional, outras propriedades podem ser desenvolvidas, como a capacidade retardante de chamas e proteção UV.

3 METODOLOGIA

3.1 REAGENTES, MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

3.1.1 Lipases

Para a execução do projeto foram utilizadas 18 enzimas comerciais, sendo elas: Lipase de *Rhizomucor miehei* (imobilizada em resina de troca iônica tipo Duolite, Lipozyme RM-IM), Lipase de *Candida antarctica B* (em solução, Lipozyme CAL-B L), Lipase de *Aspergillus oryzae* (em solução, Lipolase 100L), Lipase PS (Amano) de *Burkholderia cepacia* (imobilizada em cerâmica, PS-C), Lipase de *Candida antarctica B* (imobilizada em resina acrílica, Novozymes 435), Lipase de *Candida antarctica B* (imobilizada em resina de troca iônica, Lipozyme 435), Lipase de *Thermomyces lanuginosus* (imobilizada em sílica, Lipolase 100T), Lipase de *Candida rugosa* tipo VII (liofilizada), Lipase PS (Amano) de *Burkholderia cepacia* (imobilizada em diatomita, PS-D), Lipase de *Porcine pancreas* tipo II (liofilizada), Lipase A (Amano) de *Aspergillus niger* (liofilizada), Lipase PS (Amano) de *Burkholderia cepacia* (imobilizada em sílica), Lipase de *Rhizomucor miehei* (em solução, Novozymes 388), Lipase de *Thermomyces lanuginosus* (sol-gel), Lipase de *Thermomyces lanuginosus* (liofilizada), Lipase F-AP15 (Amano) de *Rhizopus oryzae* (liofilizada), Lipase M (Amano) de *Mucor javanicus* (liofilizada) e Lipase PS (Amano) de *Burkholderia cepacia* (liofilizada, PS-SD).

3.1.2 Reagentes, materiais e equipamentos

Para conhecer o efeito do tratamento enzimático na modificação superficial do tecido e posterior incorporação de nanopartículas de quitosana foi utilizada uma malha de composição 100% poliéster, com a seguinte especificação: meia malha crua 100% poliéster *Infinity* da empresa Bil Têxtil. No pré-tratamento, foram utilizados como produtos auxiliares têxteis, o agente emulgador Coloremulg EMG 441, o agente dispersante Colorsperse DI650, ambos da empresa Color Química. Para os tingimentos, foram utilizados os corantes Ácido Laranja Triacet RN (Color Index (C.I.) Acid Orange 7) da Apollo e Azul Brilhante Colorpes S-EBL 200% (C.I. Disperse Blue 183) da Color Química.

Para o tratamento enzimático, a solução tampão Tris (hidroximetil)aminometano ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0) foi preparada a partir do reagente comercial da marca Vetec de massa molar $121,13 \text{ g mol}^{-1}$, ajustando-se o pH com ácido clorídrico (HCl). Utilizou-se como indicador ácido-base uma solução de 0,9% de fenolftaleína em etanol 95% PA (Anidrol). Para a titulação, foi utilizado hidróxido de sódio (NaOH) ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) da marca Lafan.

Na síntese das nanopartículas, utilizou-se a quitosana da marca Sigma-Aldrich de massa molar média, com grau de desacetilação $\geq 76\%$. A solução tampão acetato ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 5,0) foi preparada a partir de acetato de sódio (CH_3COONa) da marca Dinâmica de massa molar $82,03 \text{ g mol}^{-1}$ e ácido acético (CH_3COOH) da marca Lafan de massa molar $60,05 \text{ g mol}^{-1}$. A solução de 0,1% de TPP foi preparada a partir do reagente comercial da marca Dinâmica de massa molar $367,86 \text{ g mol}^{-1}$ em água destilada.

O Quadro 1 apresenta os equipamentos utilizados durante a pesquisa em cada laboratório.

Quadro 1 – Equipamentos utilizados por laboratório¹

Laboratório de beneficiamento (LABENE), UFSC-BNU
Máquina de tingimento TEXCONTROL IR DYER TC 2200
Agitador orbitalar/incubadora SOLAB [®] Shaker SL-22
Laboratório de Transformações e Materiais Avançados (LTMA), UFSC-BNU
Dispensor Ultra-Turrax [®] IKA (T 18 DI com elemento de dispersão S 18 N)
Processador Ultrassônico de ponteira U.S. SOLID [®]
Laboratório de Físico-Química e Química Analítica (LABFQ e LABQA), UFSC-BNU
Agitador de microplacas CAPPORondo (CRP-18X)
Cabine de UV Dist GR 03
Espectrofotômetro Shimadzu UV-1800, gerenciado pelo software UVProbe (versão 2.42)
Laboratório de Análises Térmicas e Espectroscopia, UFSC-BNU
Analisador termogravimétrico PerkinElmer TGA 8000
Espectrofotômetro de infravermelho (FTIR) PerkinElmer Frontier
Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME), UFSC-FLN
Microscópio eletrônico de varredura por efeito de campo JEOL JSM-6701F (FEG)
Microscópio eletrônico de transmissão JEM-1011 TEM (TEM)
Recobridora de ouro (<i>sputtering</i>) EM SCD 500/LEICA
Outros laboratórios
Espectrofotômetro de refletância Datacolor 400 TM no Laboratório da empresa Latina Têxtil
Goniômetro ramé-Hart 250 no Laboratório de Microbiologia de alimentos da UFSC-FLN

Notas: ¹ Universidade Federal de Santa Catarina no Centro de Blumenau (UFSC-BNU); Universidade Federal de Santa Catarina no Centro Universitário Reitor João David Ferreira Lima, em Florianópolis (UFSC-FLN)

Fonte: elaborado pelas autoras.

3.2 PRÉ-TRATAMENTO DO POLIÉSTER

Com o objetivo de eliminar impurezas presentes no tecido, antes de qualquer outro tratamento, é recomendado primeiro realizar uma purga por esgotamento (processo descontínuo ou por bateladas) (Kumar, 2020). Portanto, o tecido foi tratado em uma máquina de tingimento em uma relação de banho (R:B) 1:20, em pH 7,0 à 95 °C por 40 minutos com 2,0 g L⁻¹ do agente emulgador e 2,0 g L⁻¹ do agente dispersante. Após o processo, as amostras foram lavadas com água destilada e secas à temperatura ambiente.

3.3 HIDRÓLISE ENZIMÁTICA E OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS

Nesta etapa da metodologia, 18 lipases foram avaliadas com o objetivo de identificar qual apresenta melhor atividade/desempenho na hidrólise do poliéster. A atividade enzimática pode ser medida pelo número de grupos -COOH presentes na solução de tratamento, grupos estes formados uma vez que a lipase hidrolisa a ligação éster presente na superfície da fibra de poliéster. Portanto, titulações ácido-base são ideais para identificar a presença dos grupos provenientes de ácidos carboxílicos (Kim, Song, 2006; Kim, Song, 2008; Ramasamy, Subramanian, 2022).

Para realizar a metodologia proposta, inicialmente foi executado o procedimento de hidrólise do poliéster, onde amostras com 4x4 cm² de tecido pré-tratadas que tiveram sua massa registrada, em aproximadamente 0,3 g, foram incubadas por 90 min, sob 150 rpm de agitação a 40 °C, em béqueres contendo 24 mL de solução tampão Tris (0,05 mol L⁻¹, pH 7,0) e 30 mg de enzima. Após os 90 min de reação, a amostra de tecido tratada foi lavada com água destilada e seca à temperatura ambiente. Uma alíquota de 8 mL da solução de tratamento foi inativada com 20 mL de etanol em um béquer e adicionadas 4 gotas de fenolftaleína. Posteriormente a solução foi titulada com NaOH (0,1 mol L⁻¹) até a tonalidade da solução virar de incolor para rosa claro. Registrou-se o volume gasto na titulação para calcular a atividade enzimática.

Para garantir a reprodutibilidade dos resultados, as reações foram feitas em duplicata. Além disso, o procedimento também foi executado uma vez sem amostra de tecido para fazer uma solução de controle que será chamada de branco. Após as amostras estarem secas, a massa foi registrada novamente. Para ser possível calcular a atividade enzimática, utilizou-se a Equação 1 adaptada de Ramasamy e Subramanian (2022), onde foi feita a média dos valores encontrados para cada reação em duplicata e posteriormente comparados com o branco.

$$\textit{Atividade enzimática (mL/g)} = \left(\frac{V_m - V_b}{P} \right) \times 100 \quad (1)$$

Onde, V_m e V_b são os volumes de NaOH consumidos na titulação em mL, para as amostras tratadas com a enzima e o branco, respectivamente. E P é a massa média das amostras tratadas.

De acordo com a metodologia descrita, a escolha da lipase a ser aplicada no projeto ocorreu pela maior atividade enzimática encontrada. Quanto à otimização dos parâmetros reacionais, o procedimento do tratamento enzimático foi repetido, variando a quantidade da enzima (15, 30 e 45 mg), tempo (30, 60 e 90 min), temperatura (25, 40 e 60 °C) e pH (6,0, 7,0

e 8,0). A melhor condição também foi determinada pela atividade enzimática e pelo ensaio de tingimento. Após a otimização dos parâmetros do processo, novas amostras do tecido foram tratadas com a lipase escolhida na condição otimizada.

3.4 TRATAMENTO ALCALINO SOBRE O SUBSTRATO DE POLIÉSTER

Foi realizado um tratamento alcalino sobre a fibra de poliéster, adaptado da metodologia descrita por Pasquet *et al.* (2014), com objetivo de compará-lo com o efeito do tratamento enzimático. Para isso, amostras de tecido pré-tratadas com aproximadamente 0,3 g foram incubadas por 60 min, sob 150 rpm de agitação a 50 °C, em béqueres contendo uma solução aquosa com 10% (m/v) de NaOH. Após o tratamento, as amostras foram enxaguadas com água destilada e secas em temperatura ambiente. As massas foram registradas novamente.

3.5 AVALIAÇÃO DA MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DO TECIDO

3.5.1 Perda de massa

O tecido tratado foi analisado quanto ao percentual de perda de massa, visto que o processo de hidrólise remove moléculas de baixa massa molar da camada externa da fibra (Ramasamy, Subramanian, 2022). As amostras tiveram sua massa registrada antes e depois do tratamento enzimático e do tratamento alcalino, para posterior comparação. O percentual de perda de massa foi obtido por meio da Equação 2, adaptada de Kim e Song (2009), em que M_i e M_f , correspondem, respectivamente, à massa inicial e à massa final das amostras de tecido.

$$\text{Perda de massa (\%)} = \left(\frac{M_i - M_f}{M_i} \right) \times 100 \quad (2)$$

3.5.2 Rendimento tintorial no tingimento com corante disperso

O tecido também foi avaliado quanto à tingibilidade por meio de um ensaio de tingimento utilizando corante disperso, visto que após a modificação superficial, a fibra deve ficar mais hidrofílica, aumentando a tingibilidade do tecido, que pode ser verificada por meio da quantificação de corante residual no banho por espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis) (Kumar, 2020).

Desta forma, realizou-se um ensaio de tingimento, utilizando 0,5 % (s.p.m.) de corante disperso e 1,0 g L⁻¹ de dispersante. As amostras foram incubadas por 20 min à 60 °C sob 150 rpm de agitação. Neste procedimento, o objetivo é verificar quanto corante foi adsorvido em cada amostra, sendo necessário que haja residual de corante no banho para comparação. Por este motivo, o procedimento foi realizado em uma temperatura abaixo da convencionalmente utilizada nos tingimentos de poliéster, que variam em torno de 128 a 130 °C, se fosse utilizada esta temperatura, todo o corante seria difundido para dentro da fibra e a quantificação não seria possível (Guaratini *et al.*, 2000; Kumar, 2020; Salem, 2010).

Alíquotas do banho foram colhidas antes e depois do processo de tingimento e analisadas no espectrofotômetro UV-Vis, medindo o corante remanescente na solução e os resultados foram obtidos em termos de absorbância, em comprimento de onda $\lambda = 550$ nm. Para determinar a concentração de corante na fibra e no banho de tingimento, uma curva de calibração foi construída. Portanto, o corante foi diluído em diferentes concentrações (12,5 mg L⁻¹, 25 mg L⁻¹, 37,5 mg L⁻¹, 50 mg L⁻¹, 62,5 mg L⁻¹, 75 mg L⁻¹, 87,5 mg L⁻¹, 100 mg L⁻¹, 112,5 mg L⁻¹ e 125 mg L⁻¹) e sua absorbância foi verificada por meio do espectrofotômetro UV-Vis.

A partir desta análise foi possível encontrar a relação entre absorbância e concentração e determinar a quantidade de corante presente no banho de tingimento e a quantidade de corante que a fibra adsorveu.

3.6 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE QUITOSANA

As nanopartículas de quitosana foram preparadas a partir de uma adaptação das metodologias descritas por El-Alfy *et al.* (2020), Hosseini *et al.* (2013) e Raza *et al.* (2017) com base no método de gelificação iônica seguida da redução de tamanho de partícula, na qual duas técnicas foram utilizadas: a irradiação em processador ultrassônico e no dispersor Ultra-Turrax.

3.6.1 Redução do tamanho de partícula em processador ultrassônico

Preparou-se uma solução de 1% (m/v) de quitosana em solução tampão de acetato (0,1 mol L⁻¹, pH 5,0), deixando-a sob agitação por 60 min e posteriormente, foi filtrada à vácuo em funil de Büchner. Posteriormente, adicionou-se, gota a gota, uma solução de 0,1% (m/v) de TPP na solução resultante de quitosana, em uma proporção de 3:1 quitosana:TPP (v/v). A mistura foi deixada sob agitação por 60 min a 25 °C e posteriormente, foi submetida à irradiação ultrassônica no banho de gelo em amplitude de 40% por 8 minutos, sendo este tempo

intercalado durante 1 min com o equipamento operando e 1 min desligado. As nanopartículas de quitosana preparadas no processador ultrassônico foram mantidas em solução sob refrigeração, a aproximadamente 4 °C.

3.6.2 Redução do tamanho de partícula em dispersor Ultra-Turrax

Foi preparada a solução de quitosana em solução tampão de acetato pH 5, na concentração de 1% (m/v). A solução foi deixada sob agitação por 60 min e após 24h foi centrifugada a 2500 rpm por 30 min e filtrada à vácuo em funil de Büchner.

Então, adicionou-se, gota à gota, uma solução 0,1% (m/v) de TPP na solução resultante de quitosana, mantendo a proporção de 3:1 quitosana:TPP (v/v). A mistura também foi deixada sob agitação por 60 min a 25 °C. Na sequência, iniciou-se a agitação no dispersor Ultra-Turrax a 13.000 rpm por 10 min em banho de gelo. As nanopartículas de quitosana preparadas foram mantidas em solução sob refrigeração, a aproximadamente 4 °C.

3.7 INCORPORAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE QUITOSANA

Após a modificação superficial da fibra, foi feita a incorporação com as nanopartículas de quitosana por meio da imersão dos tecidos em solução contendo as nanopartículas, uma adaptação da metodologia descrita por Popiolski *et al.* (2021) e por El-Alfy *et al.* (2020). A fim de otimizar a incorporação, combinou-se o uso de várias técnicas e, para cada técnica, foram utilizadas as nanopartículas de quitosana preparadas no processador ultrassônico e no dispersor Ultra-Turrax.

3.7.1 Incorporação simples

Foram utilizados 20% (v/v) de nanopartículas de quitosana em solução em relação a solução tampão de acetato (0,1 mol L⁻¹, pH 5,0). Portanto, a amostra de poliéster que teve sua superfície modificada foi adicionada à mistura e levada à incubadora por 120 min a 60 °C sob 150 rpm de agitação. Após este período, em um béquer, o tecido foi lavado em água destilada corrente. Posteriormente, a amostra foi transferida para outro béquer contendo 20 mL de água destilada e deixada sob agitação na incubadora por 24 h a 25 °C. As amostras foram secas em temperatura ambiente.

3.7.2 Irradiação ultravioleta

Com base no estudo desenvolvido por Alonso *et al.* (2009) e com o objetivo de potencializar a incorporação das nanopartículas de quitosana, amostras de tecido somente hidrolisadas e amostras previamente hidrolisadas e impregnadas foram colocadas em béqueres contendo a solução tampão de acetato ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 5,0) e deixadas sob incidência de raios UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$) em cabine de UV. Foram produzidas amostras com tempo de exposição variados em 480, 360, 240, 120 e 60 min para avaliar a incorporação. Posteriormente, em cada béquer, adicionou-se 20% (v/v) de nanopartículas de quitosana em solução em relação a solução de tampão ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 5,0) e repetiu-se o procedimento de incorporação na incubadora e em sequência, a lavagem.

Para fins de comparação e verificação do efeito da exposição à luz UV, repetiu-se o procedimento de incorporação, descrito no item 3.7.1, em amostras de tecido previamente impregnadas, com o objetivo de verificar se somente duas etapas de incorporação já seriam capazes de aumentar a taxa de incorporação de nanopartículas de quitosana.

Uma incorporação diretamente em cabine UV também foi testada. Mantendo a quantidade de nanopartículas de quitosana em solução em 20 % (v/v) em relação ao tampão acetato ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 5,0). Então, foram adicionados 1 mL de nanopartículas de quitosana em solução e 18 mL de solução tampão de acetato ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 5,0) em um béquer e por último, a amostra de tecido. A mistura foi colocada na cabine de UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$), por 60 min à temperatura ambiente e sob agitação no agitador de microplacas. Após este período, foram adicionados mais 1 mL de nanopartículas de quitosana e a mistura permaneceu por 60 min sob as mesmas condições. Por fim, em um béquer, o tecido foi lavado em água destilada. Posteriormente, a amostra foi transferida para outro béquer contendo 20 mL de água destilada e deixada sob agitação na incubadora por 24 h a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. As amostras foram secas em temperatura ambiente.

3.7.3 Cross-link com ureia

Adaptando a metodologia proposta por Raza *et al.* (2019) à metodologia padrão de incorporação desenvolvida, ajustou-se o tamanho de amostras de poliéster hidrolisadas em aproximadamente $1 \times 1 \text{ cm}^2$ com massa de 0,06 g. Em um béquer, foram adicionados 12 mL de uma solução de 1:10 de ureia, 6 mL de solução tampão de acetato ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 5,0) e 2 mL de nanopartículas de quitosana em solução, resultando em um volume total de 20 mL, e

respeitando a proporção de 1:6 nanopartículas de quitosana:ureia (m/m), pois é a condição já otimizada por Raza *et al.* (2019). Em seguida, foi adicionado o tecido na mistura e colocado na incubadora sob agitação de 150 rpm por 120 min a 60 °C. No fim do procedimento, em um béquer, o tecido foi lavado em água destilada. Posteriormente, a amostra foi transferida para outro béquer contendo 20 mL de água destilada e deixada sob agitação na incubadora por 24 h a 25 °C. As amostras foram secas em temperatura ambiente.

3.8 AVALIAÇÃO DA INCORPORAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE QUITOSANA SOBRE O SUBSTRATO TÊXTIL

3.8.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Para confirmar a incorporação das nanopartículas de quitosana, o tecido foi analisado em FTIR, utilizando 16 varreduras em uma resolução de 4 cm⁻¹ na faixa de 4500 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹. Para fazer uma comparação entre as amostras tratadas e as não-tratadas, os espectros foram normalizados em relação à transmitância da banda em 722,88 cm⁻¹, banda de dobramento fora do plano, não afetada pela hidrólise (Cammarano *et al.*, 2013; Kusuktham, 2010).

3.8.2 Rendimento tintorial no tingimento com corante ácido

A incorporação das nanopartículas de quitosana ao tecido foi confirmada por meio do rendimento tintorial utilizando corante ácido, com base na metodologia descrita por Jordanov *et al.* (2019). Para isso, verificou-se a massa das amostras de poliéster que já foram impregnadas com as nanopartículas de quitosana e quando necessário foi feito o ajuste. Em um béquer foram adicionados 1,67 % (s.p.m.) de corante ácido. Antes de adicionar o tecido, ajustou-se a solução para pH 3 com HCl (0,1 mol L⁻¹). A mistura foi incubada à 30 °C por 30 min sob 150 rpm de agitação. Posteriormente, a amostra de tecido foi diretamente transferida para outro béquer com água destilada e deixada sob agitação por mais 10 min a 25 °C. Alíquotas deste banho de tingimento também foram colhidas antes e depois do processo de tingimento e posteriormente analisadas no espectrofotômetro UV-Vis, medindo a quantidade de corante remanescente na solução e os resultados foram obtidos em termos de absorvância ($\lambda = 484 \text{ nm}$).

Para determinar a concentração de corante na fibra e no banho de tingimento, uma curva de calibração do corante Ácido Laranja RN foi construída. Portanto, o corante foi diluído em diferentes concentrações (6,0 mg L⁻¹, 12,0 mg L⁻¹, 18,0 mg L⁻¹, 19,2 mg L⁻¹, 20,0 mg L⁻¹, 22,0

mg L⁻¹, 24,0 mg L⁻¹ e 30,0 mg L⁻¹) e sua absorvância foi verificada por meio do espectrofotômetro UV-Vis. A partir desta análise foi possível encontrar a relação entre absorvância e concentração, determinando a quantidade de corante presente no banho de tingimento e a quantidade de corante presente na fibra.

3.9 CARACTERIZAÇÕES

3.9.1 Caracterização das nanopartículas de quitosana

Foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão (TEM) de 80 kV de tensão de aceleração com imagens em magnificações de 10000x a 100000x para a avaliação da morfologia das nanopartículas sintetizadas. As amostras foram previamente dispersas em água destilada, sonicadas por 20 min em banho de ultrassom, e gotejada em grid de cobre (300 mesh) recoberto com filme de carbono e deixadas secar por 48 h antes da realização da análise. E posteriormente as imagens foram tratadas no *software* ImageJ para analisar o diâmetro das nanopartículas.

3.9.2 Caracterização do tecido

3.9.2.1 Solidez à lavagem

A durabilidade das propriedades incorporadas ao tecido e da incorporação das nanopartículas de quitosana foram avaliadas por meio do teste de solidez à lavagem, adaptando a metodologia apresentada na norma ABNT NBR ISO 105: Ensaios de solidez à cor – Parte C06:2010: Solidez da cor à lavagem doméstica e comercial. Neste sentido, amostras com massa de 0,06 g de poliéster impregnadas com as nanopartículas de quitosana e tingidas com o corante disperso e corante ácido foram costuradas entre dois tecidos, um de composição 100% algodão e outro de composição 100% poliéster com a mesma dimensão e colocadas na incubadora com 4 mg L⁻¹ de detergente a 40°C por 30 min e com 5 esferas de aço inox de dimensões de 2 mm, as amostras ficaram sob agitação. Posteriormente, as amostras foram classificadas de acordo com a escala de cinza, com notas de 1 a 5, onde 1 indica elevada mudança de tonalidade e 5 indica nenhuma alteração.

3.9.2.2 *Análise colorimétrica*

Com o objetivo de avaliar a cor após o tingimento, as amostras de tecido que foram tingidas passaram por análise colorimétrica no espectrofotômetro de refletância. Os valores de refletância foram medidos em $\lambda = 400$ à 700 nm e a força relativa da cor (K/S) foi calculada usando a Equação 3, adaptada de Kumar *et al.* (2020), definindo uma relação entre a refletância espectral R da amostra e suas características de absorção (K) e espalhamento (S). Nesse sentido, quanto maior o valor de K/S, mais intensa é a cor.

$$(K/S) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (3)$$

3.9.2.3 *Análise de ângulo de contato*

A fim de verificar mudanças na hidrofobicidade da superfície do tecido de poliéster, após a hidrólise enzimática e também após a incorporação das nanopartículas de quitosana, o ângulo de contato foi determinado (Kim *et al.*, 2008). Utilizou-se um goniômetro ramé-Hart 250 com *software* Drop Image e o ensaio foi conduzido em triplicata. As medidas foram obtidas após deposição direta de uma gota de água na superfície de cada amostra de tecido, com dimensão de 1,0 cm x 3,0 cm.

3.9.2.4 *Microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo*

Utilizando o microscópio eletrônico de varredura por efeito de campo (FEG) com 5 kV de tensão e detector de elétrons secundário, foram feitas imagens com magnificações de 500x, 1000x e 3000x para avaliar a superfície das amostras sem e com tratamento, a fim de confirmar a incorporação das nanopartículas de quitosana. Para isso, foi necessário cortar pedaços de tecido e colar sobre o porta-amostra com fita dupla face de carbono e posteriormente fazer o recobrimento com ouro.

3.9.2.5 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada para acompanhar mudanças na massa das amostras de tecidos em função da temperatura. Por meio disso, foi possível avaliar a estabilidade térmica do tecido modificado (Alonso *et al.*, 2009; Hosseini *et al.*, 2013). O procedimento foi realizado em analisador termogravimétrico sob atmosfera de argônio com fluxo de 20 mL/min e uma taxa de aquecimento de 20 °C/min de 30 a 700 °C.

3.9.2.6 Atividade antimicrobiana

A atividade antimicrobiana foi estudada por meio da adaptação do teste de tecido antimicrobiano AATCC 100-2004, realizando uma análise quantitativa do grau de atividade antimicrobiana. O teste foi realizado com as amostras de tecido com as nanopartículas incorporadas e com um controle. Inicialmente, a amostra foi esterilizada e o corpo de prova foi inoculado com os microrganismos modelos *Escherichia coli* (*E. coli*, ATCC 25922) e *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*, ATCC 25923), utilizando a concentração inicial de inóculo de $9,00 \times 10^6$ UFC mL⁻¹ e $1,22 \times 10^5$ UFC mL⁻¹, respectivamente. O número de colônias foi determinado e os resultados foram expressos em percentuais de redução do número de bactérias no inóculo após 24 h de contato com as fibras têxteis, conforme a Equação 4.

$$\text{Redução (\%)} = \alpha - \beta \alpha \times 100 \quad (4)$$

3.9.2.7 Proteção UV

Para determinar a radiação UV bloqueada ou transmitida pelo tecido funcionalizado foi utilizado o método de teste padrão AS/NZS 4399:2017 e a metodologia descrita por Dhineshabu e Bose (2019). A transmissão da radiação UV através das amostras foi medida no espectrofotômetro em intervalos de $\lambda = 290-400$ nm, onde λ para UV-A é 315 até 400 nm e para UV-B é 290 até 315 nm. A Equação 5 e Equação 6 foram utilizadas para determinar a transmitância para cada radiação, respectivamente.

$$T(UVA) = \frac{T_{315} + T_{320} + T_{325} + T_{330} + \dots + T_{400}}{18} \quad (5)$$

$$T(UVB) = \frac{T_{290}+T_{295}+T_{300}+T_{305}+T_{310}+T_{315}}{6} \quad (6)$$

Por meio disso, o fator de proteção UV (UPF) pode ser obtido (Equação 7). Em que correspondem respectivamente, E_{λ} a eficácia espectral de desenvolvimento de eritema, S_{λ} a irradiância espectral solar, T_{λ} a transmitância espectral da amostra medida, Δ_{λ} o comprimento de onda da medida em nanômetros e λ o comprimento de onda em nanômetros.

$$UPF = \frac{E_{eff}}{E} \frac{\sum_{290}^{400} E_{\lambda} \times S_{\lambda} \times \Delta_{\lambda}}{\sum_{290}^{400} E_{\lambda} \times S_{\lambda} \times T_{\lambda} \times \Delta_{\lambda}} \quad (7)$$

3.9.2.8 Propriedades retardantes de chama

Com base nas metodologias de Dhineshababu e Bose (2019), Fang *et al.* (2021) e Kundu *et al.* (2020), o teste de chama vertical foi utilizado para medir o retardamento de chama nas amostras de tecido funcionalizado. O teste foi realizado conforme uma adaptação da norma ASTM D6413 que descreve a técnica. Para isso, foi construído um aparato de modo que as amostras com dimensão de 10 x 2,5 cm² ficaram penduradas e sua extremidade foi exposta à chama por um período de 2 s e posteriormente removida. Para a fonte de chama foi utilizado um maçarico a gás (3% propano, 63% nor-butano, 34% iso-butano) da Nautika, regulado na intensidade mínima para todas as amostras. O teste foi gravado para o acompanhamento de tempo e queima.

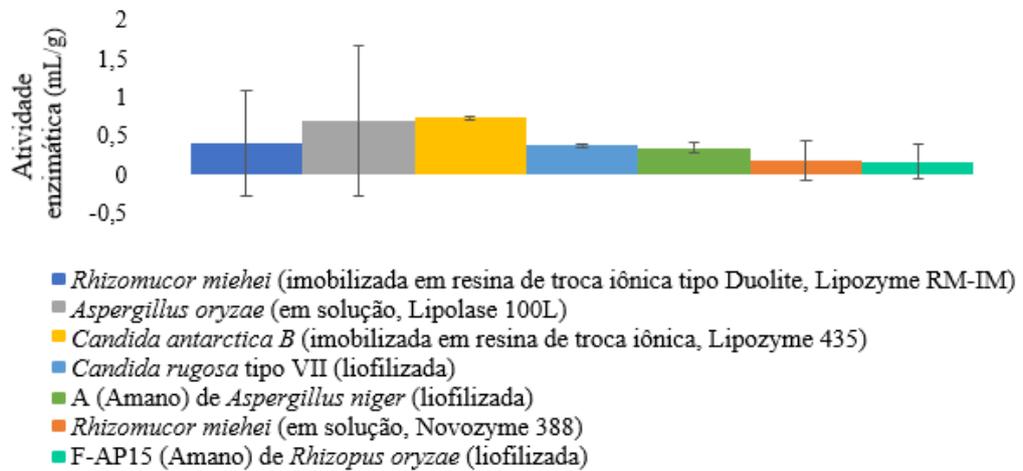
4 RESULTADOS

4.1 HIDRÓLISE ENZIMÁTICA DO POLIÉSTER

As dezoito lipases comerciais foram testadas, entre essas, lipases imobilizadas, liofilizadas ou em solução. Apenas as lipases que apresentaram maior atividade foram destacadas na Figura 5, que descreve os valores das atividades enzimáticas. Deve-se observar que os valores da atividade enzimática coincidem com os encontrados na literatura, que variam

de 0,1 a 0,6 mL/g (Kim, Song, 2006; Kim, Song, 2008; Ramasamy, Subramanian, 2022; Rehman *et al.*, 2019).

Figura 5 – Gráfico de atividade enzimática.^{1,2}



Fonte: elaborado pelas autoras.

Notas: ¹ Condições de tratamento: 30 mg de enzima, pH 7, 90 min, 40 °C. ² Valores obtidos com base na Equação 1, onde: Atividade enzimática (mL/g) = $(V_m - V_b) / P \times 100$.

A lipase *Candida antarctica B* (imobilizada em resina de troca iônica, Lipozyme 435) e *Aspergillus oryzae* (em solução, Lipolase 100L) apresentaram os maiores valores para a atividade hidrolítica. No entanto, destacam-se ainda as lipases *Rhizomucor miehei* (imobilizada em resina de troca iônica tipo Duolite, Lipozyme RM-IM) e A (Amano) de *Aspergillus niger* (liofilizada) que também ficaram dentro da média hidrolítica.

4.1.1 Perda de massa

Na literatura, o valor de perda de massa encontrado no poliéster modificado por hidrólise alcalina é de 18,5%, enquanto o modificado por lipases é de aproximadamente 0,35% (Kim, Song, 2006; Kim, Song, 2008; Ramasamy, Subramanian, 2022). Destaca-se aqui que na maioria dos ensaios de hidrólise enzimática não houve perda de massa, e para os que tiveram, não houve redução acima de 1,0%. Apenas a lipase de A (Amano) de *Aspergillus niger* (liofilizada) e a lipase F-AP15 (Amano) *Rhizopus oryzae* (liofilizada) apresentaram perda de massa, com 0,29 e 0,06%, respectivamente.

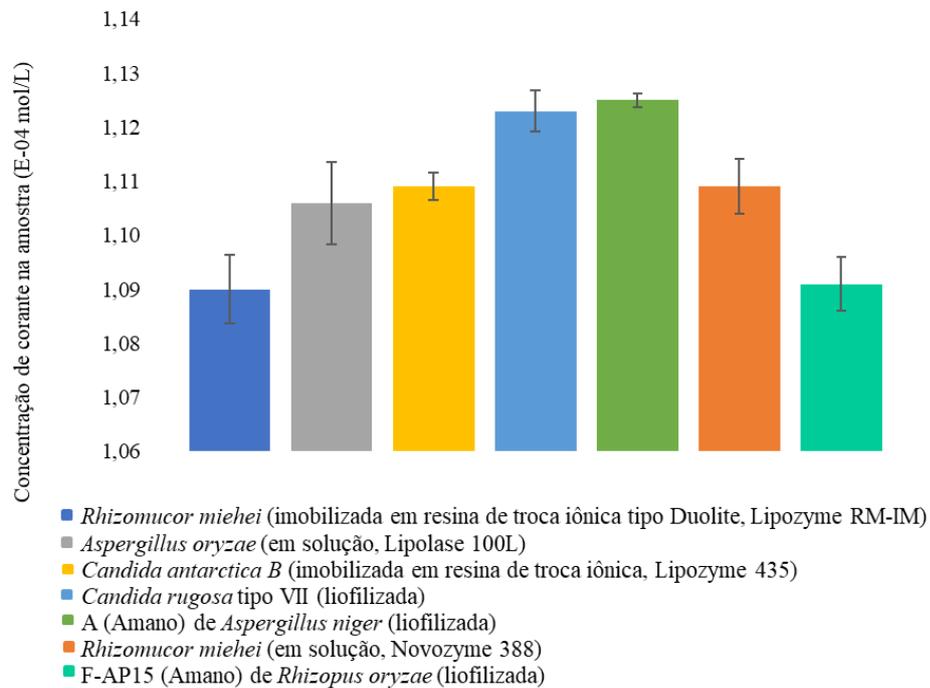
Com base nas informações de atividade enzimática e percentual de perda de massa, confirma-se a modificação da fibra pela ação de lipases e que a mesma foi limitada à superfície do poliéster. Tal fator pode ser justificado devido à cristalização e orientação das cadeias do

poliéster, que levam à alta compactação da estrutura da fibra e coesão interna, deixando regiões relativamente estreitas, impossibilitando a penetração das lipases na estrutura da fibra, devido ao seu tamanho molecular, podendo atuar apenas na superfície. No tratamento alcalino, as moléculas de NaOH são menores e podem entrar na parte interna da fibra, degradando o material. Neste caso, uma grande quantidade de moléculas de poliéster é hidrolisada e os oligômeros são dissolvidos na solução, resultando em um maior percentual de perda da massa (Hsieh, Gram, 1998; Kim, Song, 2008; Ramasamy, Subramanian, 2022; Rehman *et al.*, 2019).

4.1.2 Rendimento tintorial no tingimento com corante disperso

Ao realizar a modificação superficial, é esperado que a fibra se torne mais hidrofílica, o que resultará no aumento da tingibilidade do tecido (Kumar, 2020). Sendo assim, após os testes preliminares utilizando o método de titulação, o resultado foi confirmado pelo ensaio de tingimento com corante disperso, medindo o corante remanescente na solução por espectroscopia na região do UV-Vis e, conseqüentemente, possibilitando o cálculo da quantidade de corante presente na fibra, Figura 6. Com base nisso, as absorvâncias em 550 nm, banda de máxima absorção originária dos grupos cromóforos do Azul Brilhante Colorpes S-EBL 200%, foram utilizadas para determinar a concentração de corante em cada amostra após o tingimento, sendo a concentração inicial de corante $1,48 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (Shinde *et al.*, 2021; Sxahin *et al.*, 2009).

Figura 6 – Concentração de corante Azul Brilhante Colorpes S-EBL 200% na fibra após o tingimento das amostras de poliéster modificadas por lipases.¹



Fonte: elaborado pelas autoras.

Notas: ¹Condições de tingimento: 0,5% de corante (s.p.m.), 20 min, 60 °C.

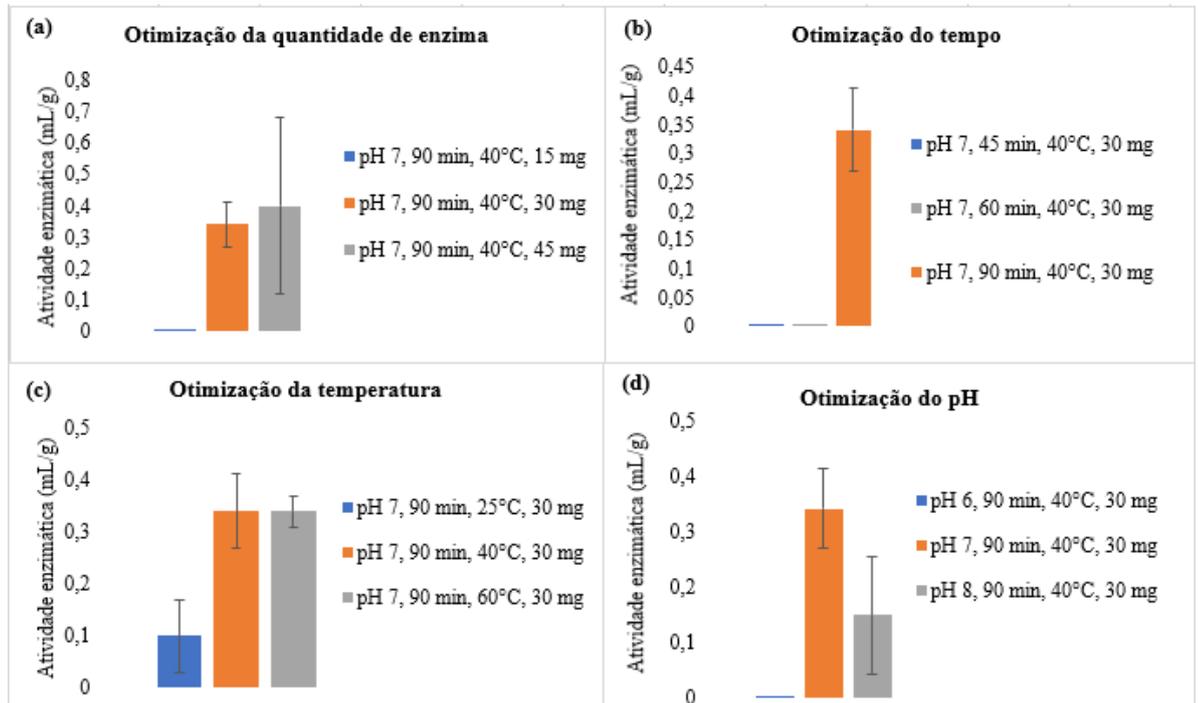
Dentre as lipases testadas e após os testes iniciais de hidrólise, a lipase A (Amano) de *Aspergillus niger* (liofilizada) foi selecionada devido à sua considerável atividade, baixa perda de massa e alto rendimento tintorial relativo no ensaio de tingimento disperso.

4.1.3 Otimização das condições reacionais

Após a seleção da lipase, os demais parâmetros do processo foram avaliados visando a otimização do tratamento. Cada parâmetro foi escolhido com base nas avaliações encontradas na literatura (Kim, Song, 2006; Kim, Song, 2008; Ramasamy, Subramanian, 2022).

Variou-se a quantidade da enzima (15, 30 e 45 mg), o tempo de reação (30, 60 e 90 min), a temperatura do ensaio (25, 40 e 60°C) e o pH do meio (6,0, 7,0 e 8,0). Os resultados de cada ensaio também foram avaliados pela atividade enzimática, conforme Figura 7.

Figura 7 – Gráficos da atividade enzimática da lipase A (Amano) de *Aspergillus niger* (liofilizada) para otimização de (a) quantidade de enzima, (b) tempo, (c) temperatura e (d) pH.¹



Fonte: elaborado pelas autoras.

Notas: ¹ Valores obtidos com base na Equação 1, onde: Atividade enzimática (mL/g) = $(V_m - V_b) / P \times 100$.

Nota-se que mesmo aumentando a quantidade de enzima, de 30 mg para 45 mg, na reação de hidrólise (Figura 7a) a diferença no valor da atividade enzimática foi pequena. Observa-se também que a lipase apresentou a mesma atividade enzimática em 40 e 60 °C (Figura 7c). Quanto à variação de tempo (Figura 7b), a maior atividade enzimática foi encontrada em 90 min de reação. A maior atividade da lipase também foi encontrada em meio neutro, com pH 7 (Figura 7d).

Nesse sentido, a melhor condição para a hidrólise do poliéster foi encontrada em pH 7, 40 °C e 90 min, mesma condição encontrada por Kim e Song (2008) em seu estudo de otimização do tratamento enzimático em poliéster.

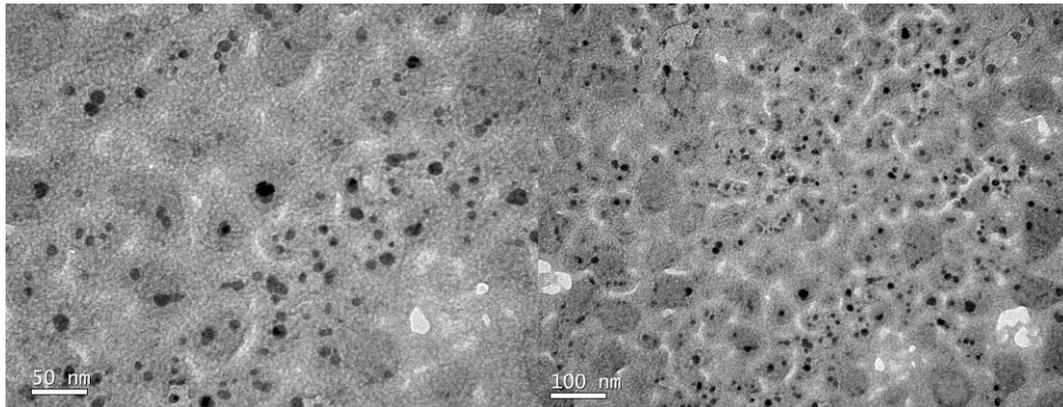
Desta forma, foi possível modificar a superfície do poliéster em meio aquoso, com condições brandas de temperatura e pH, em um processo relativamente rápido. Isso comprova que a alteração da superfície do poliéster pela ação de lipases é uma alternativa eficiente em relação aos processos tradicionais, sem prejudicar a resistência da fibra.

4.2 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE QUITOSANA

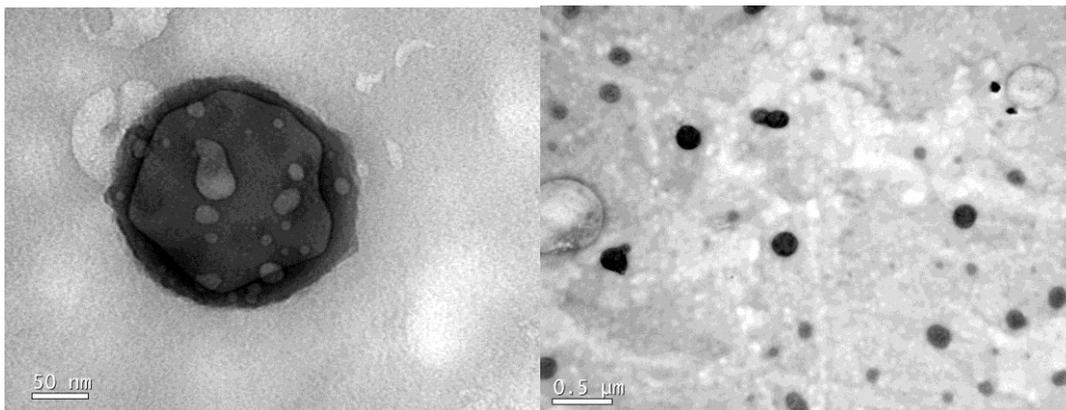
As nanopartículas de quitosana (QNps) foram sintetizadas pelo método de gelificação iônica e posteriormente tiveram seu tamanho de partícula reduzido pelo processador ultrassônico ou pelo dispersor Ultra-Turrax, a fim de comparar qual equipamento as produziria de forma mais eficiente. A morfologia das nanopartículas foi verificada a partir das imagens microscópicas realizadas no TEM e analisadas pelo *software* ImageJ, disponíveis na Figura 8.

Figura 8 – Imagens do TEM para as nanopartículas de quitosana, sintetizadas no dispersor Ultra-Turrax e no processador ultrassônico, respectivamente.

Ultra-Turrax:



Processador ultrassônico:



Fonte: elaborado pelas autoras.

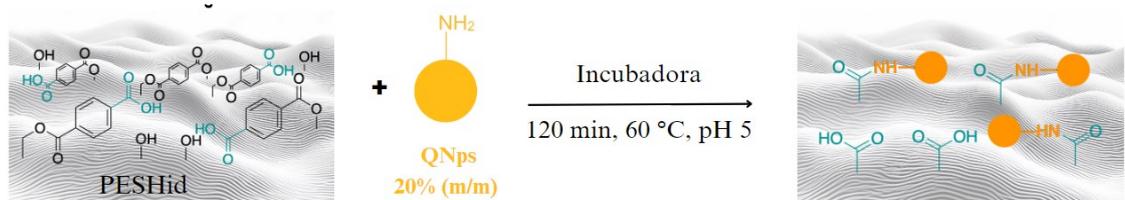
As nanopartículas obtidas em ambas as metodologias apresentaram formato esférico, entretanto, são diferenciadas pelo tamanho e dispersão. Além da maior eficácia na redução do tamanho (partículas com aproximadamente $10,6 \pm 3,26$ nm), o uso do Ultra-Turrax demonstrou contribuir para a melhor distribuição das QNps, do que as preparadas no processador ultrassônico que apresentaram um tamanho de $219,96 \pm 30,65$ nm.

4.3 INCORPORAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE QUITOSANA NO TECIDO DE POLIÉSTER MODIFICADO

Após a síntese das nanopartículas, elas foram impregnadas por meio de diferentes técnicas em amostras de tecido de poliéster já hidrolisadas pela lipase selecionada nas condições otimizadas. Destaca-se que para cada técnica foram utilizadas as nanopartículas de quitosana preparadas no processador ultrassônico e no dispersor Ultra-Turrax.

O primeiro método utilizado foi a incorporação direta do tecido hidrolisado (PESHid) utilizando solução de tampão acetato ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 5,0) e 20% (m/m) de nanopartículas de quitosana (QNps), uma adaptação do método de El-Alfy *et al.* (2020) e Popielski *et al.* (2021). O esquema representando a técnica é apresentado na Figura 9.

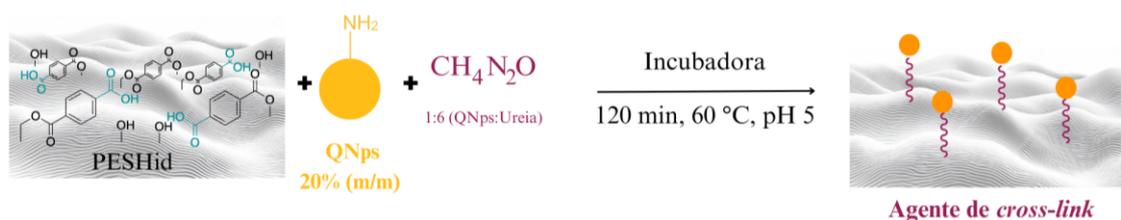
Figura 9 – Método de incorporação direta



Fonte: elaborado pelas autoras.

Na sequência, testou-se a presença de um agente de *cross-link* (ureia), método baseado em Raza *et al.* (2019), conforme Figura 10. O uso da ureia foi com o objetivo de potencializar a incorporação das nanopartículas de quitosana (Raza *et al.*, 2019).

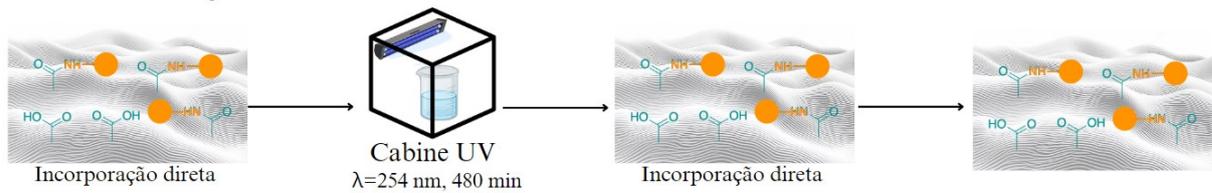
Figura 10 – Método de *Cross-link* com ureia



Fonte: elaborado pelas autoras.

A exposição a luz UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$) com dupla incorporação está representada na Figura 11. Ressalta-se que a estratégia combinada à irradiação de luz UV utilizaram-se de um tempo inicial de 480 min, levando em consideração estudos realizados por Alonso *et al.* (2009).

Figura 11 – Método de Irradiação de luz UV



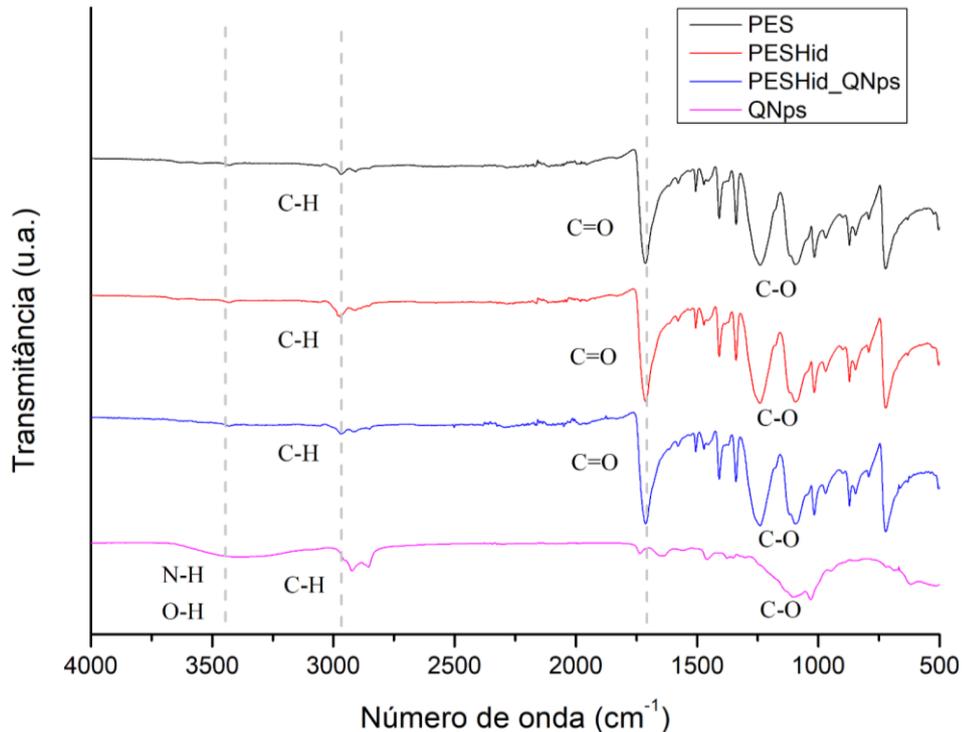
Fonte: elaborado pelas autoras.

O desempenho de cada estratégia foi comparado pelo ensaio de tingimento com corante ácido, observando a concentração de corante nas amostras. A técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para determinar a presença das QNps nas amostras de tecido que tiveram sua superfície modificada (Abate *et al.*, 2019; Alonso *et al.*, 2009; Raza *et al.*, 2019).

4.3.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Com base no que foi investigado nos estudos de Abate *et al.* (2019), Alonso *et al.* (2009) e Raza *et al.* (2019), uma forma de garantir que as nanopartículas tenham sido eficientemente incorporadas ao tecido é avaliar a formação de grupos funcionais específicos ou ligações químicas entre a quitosana e a fibra de poliéster por meio de técnicas de espectroscopia, como o FTIR. Entretanto, por esta técnica, alterações na estrutura da fibra, como a formação de grupos funcionais específicos ou ligações químicas entre a quitosana e o poliéster, não foram perceptíveis, como pode ser observado na Figura 12.

Figura 12 – Espectro de FTIR do poliéster sem modificações (PES), nanopartículas de quitosana (QNps), poliéster hidrolisado com a enzima nas condições ótimas (PESHid)¹ e poliéster hidrolisado e tratado com as nanopartículas de quitosana (PESHid_QNps)².



Fonte: elaborado pelas autoras.

Notas: ¹ Condições de tratamento: 30 mg de enzima, pH 7, 90 min, 40 °C. ² Condições de incorporação: pH 5, 120 min, 60 °C.

Várias bandas características do poliéster são observadas para todas as amostras do tecido. A banda em 1760 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C=O do grupo éster, assim como a presença de bandas na região de $1000\text{ a }1300\text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídas ao estiramento C-O deste mesmo grupo. A banda na região de $2800\text{ a }3100\text{ cm}^{-1}$ é respectiva à ligação Csp³-H dos grupos metil do poliéster (Cammarano *et al.*, 2013; Kusuktham, 2010; Raza *et al.*, 2019). No espectro das nanopartículas de quitosana, estão presentes as bandas características na região de $3670\text{ a }2780\text{ cm}^{-1}$ que abrangem os estiramentos C-H, O-H e N-H, e na região próxima a 1000 cm^{-1} característica do grupo C-O (Raza *et al.*, 2019).

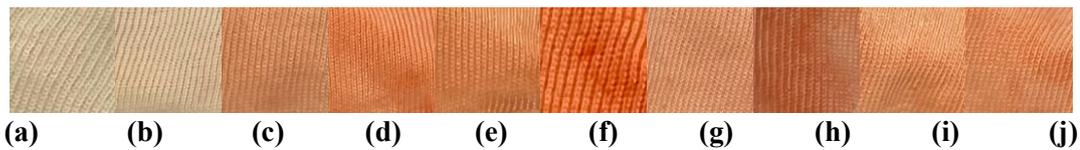
Para fazer a comparação entre o poliéster sem modificações e as amostras de poliéster tratadas, a intensidade de cada banda foi normalizada contra a transmitância da banda em $722,88\text{ cm}^{-1}$. Após a hidrólise, esperava-se um aumento no sinal em torno de 1540 cm^{-1} atribuído ao grupo -COOH, além de certa diminuição da banda referente à ligação C=O do grupo éster em 1760 cm^{-1} . Também era esperado que as bandas características da quitosana estivessem presentes na região de $3670\text{ a }2780\text{ cm}^{-1}$, indicando a presença da ligação N-H (Raza

et al., 2019). Após a análise em FTIR, buscou-se outros métodos de avaliação dos tecidos modificados, como o rendimento tintorial no ensaio de tingimento com corante ácido.

4.3.2 Rendimento tintorial no tingimento com corante ácido

Há a possibilidade de realizar o controle da eficiência de incorporação e até sua quantificação através do rendimento tintorial (Abate *et al.*, 2019; Jordanov *et al.*, 2019). Como já mencionado, o poliéster não possui grupos polares em sua estrutura, portanto, não pode ser tingido por mecanismos iônicos e corantes hidrossolúveis. Desta forma, a classe de corantes mais adequada para tingir o poliéster é a dos corantes dispersos, no qual o corante é apenas adsorvido e difunde-se para dentro da fibra, caracterizando um processo puramente físico e, por isso, realizado a altas temperaturas. Entretanto, foi assumido que após a incorporação de nanopartículas de quitosana no poliéster, os grupos nitrogenados ficaram disponíveis na superfície do tecido e seriam capazes de ligarem-se eletrostaticamente a um corante ácido, por meio de uma troca iônica que envolve o par de elétrons livres dos grupos nitrogenados (Guaratini *et al.*, 2000; Salem, 2010). Partindo desse pressuposto, é possível confirmar a incorporação das nanopartículas de quitosana no tecido de poliéster, avaliando a intensidade de cor obtida após tingimento com corante ácido: quanto mais intensa a coloração da amostra, mais nanopartículas de quitosana foram incorporadas (Figura 13).

Figura 13 – Ensaio de tingimento da fibra com o corante Ácido Laranja Triacet RN para as diferentes estratégias de incorporação de nanopartículas de quitosana.¹



Onde,

(a) Poliéster sem modificações (PES).

(b) Poliéster hidrolisado com a lipase A (Amano) de *Aspergillus niger* (liofilizada) nas condições ótimas (PESHid).

(c) PESHid e incorporação com QNps homogeneizadas no ultrassom.

(d) PESHid e incorporação com QNps homogeneizadas no Ultra-Turrax (PESHid_QNps).

(e) PESHid com incorporação direta, exposição à luz UV (480 min, $\lambda = 254$ nm) e incorporação com QNps homogeneizadas no ultrassom.

(f) PESHid com incorporação direta, exposição à luz UV (480 min, $\lambda = 254$ nm) e incorporação com QNps homogeneizadas no Ultra-Turrax (PESHid_QNps_UV).

(g) PESHid e incorporação com QNps homogeneizadas no ultrassom e na presença de agente de *cross-link* (ureia).

(h) PESHid e incorporação com QNps homogeneizadas no Ultra-Turrax e na presença de agente de *cross-link* (com ureia).

(i) PESHid e incorporação dupla com QNps homogeneizadas no Ultra-Turrax.

(j) PESHid e exposição à luz UV (480 min, $\lambda = 254$ nm) e incorporação simples com QNps homogeneizadas no Ultra-Turrax.

Fonte: elaborado pelas autoras.

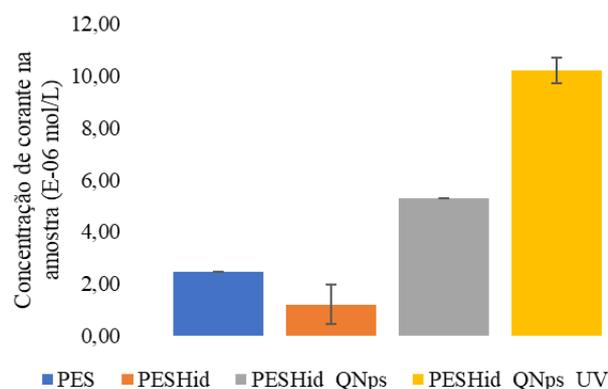
Notas: ¹ Condições de tingimento: 1,67% de corante (s.p.m.), pH 3, 30 min, 30 °C.

Visualmente, percebe-se que o melhor desempenho foi encontrado na amostra PESHid_QNps_UV (Figura 13f), que foi hidrolisada, sofreu uma incorporação direta em pH 5, seguida da exposição à luz UV ($\lambda = 254$ nm) durante 480 min, e sofreu outro ciclo de incorporação com as QNps homogeneizadas no Ultra-Turrax. Destaca-se também, conforme já esperado, a baixa tingibilidade por corante ácido nas amostras de PES e PESHid (Figura 13a e b). A presença da ureia como agente de *cross-link* durante a incorporação não mostrou efeito positivo no desempenho (Figura 13g e h). As respectivas amostras não tiveram as nanopartículas incorporadas e, portanto, não possuem grupos nitrogenados disponíveis em sua superfície para se ligarem eletrostaticamente ao corante ácido.

Após ser constatado o efeito positivo da exposição à luz UV e o melhor desempenho das QNps homogêneas no Ultra-Turrax, outras duas estratégias foram consideradas. Em primeiro lugar, o poliéster foi hidrolisado e em sequência, foram realizadas duas impregnações com as QNps, sem a exposição ao UV, (Figura 13i). O objetivo deste ensaio foi verificar se o que estava potencializando os resultados seria realmente a exposição à luz UV, ou se seria o fato de o tecido estar sendo impregnado duas vezes com as nanopartículas. Posteriormente, o poliéster foi hidrolisado, seguido da exposição à luz UV e foi realizada apenas uma etapa de incorporação com as QNps (Figura 13j) para verificar se a pré-incorporação estava fazendo diferença na estratégia. Com base nos resultados obtidos em ambas as comparações e de acordo com o que foi encontrado na literatura, a exposição à luz UV causa a degradação foto-oxidativa nas QNps e gera radicais livres nos átomos de nitrogênio e oxigênio, deixando-os disponíveis para mais interações e aumentando a taxa de incorporação na superfície da fibra (Alonso *et al.*, 2009). Nesse sentido, a incidência de luz UV deve ocorrer sob a superfície do tecido já impregnado, para que na segunda etapa mais QNps possam ser incorporadas (Alonso *et al.*, 2009).

Os resultados mencionados acima foram obtidos pelo rendimento tintorial no tingimento com corante ácido, conforme ilustrado na Figura 14. Foi feita uma comparação dos valores de concentração de corante na amostra referente à estratégia que apresentou o melhor resultado no tingimento ácido (PESHid_QNps_UV) e as amostras PES, PESHid e PESHid_QNps.

Figura 14 – Concentração de corante Ácido Laranja Triacet RN nas amostras de poliéster sem modificação, apenas hidrolisada e incorporadas, respectivamente, após o tingimento.¹



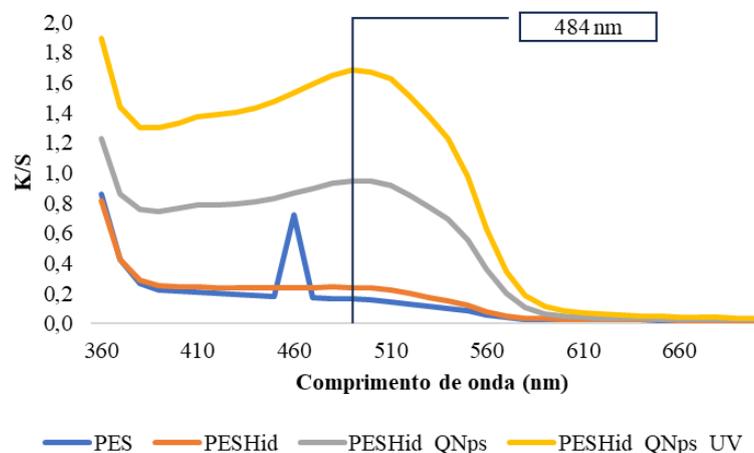
Fonte: elaborado pelas autoras.

Notas: ¹ Condições de tingimento: 1,67% de corante (s.p.m.), pH 3, 30 min, 30 °C.

O corante Ácido Laranja Triacet RN é caracterizado por uma banda principal na região do visível, com absorção máxima em aproximadamente 484 nm, originada dos grupos cromóforos (ligações azo), conforme pode ser observado em seu espectro de UV-Vis (Wang *et al.*, 2013). Com base nisso, as absorbâncias em 484 nm foram utilizadas para comparar a concentração de corante em cada amostra após o tingimento, sendo a concentração inicial de corante $5,94 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (Lau *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2013).

A amostra PESHid_QNps_UV tem a maior concentração de corante, indicando, novamente, uma maior tingibilidade da fibra pelo corante ácido. Este mesmo resultado foi verificado por meio da análise colorimétrica em espectrofotômetro, onde o K/S foi calculado a partir dos valores de refletância medidos ($\lambda = 484 \text{ nm}$), conforme Figura 15.

Figura 15 – Valores de K/S para as amostras de poliéster sem modificação, apenas hidrolisada e incorporadas, respectivamente.^{1,2}



Fonte: elaborado pelas autoras.

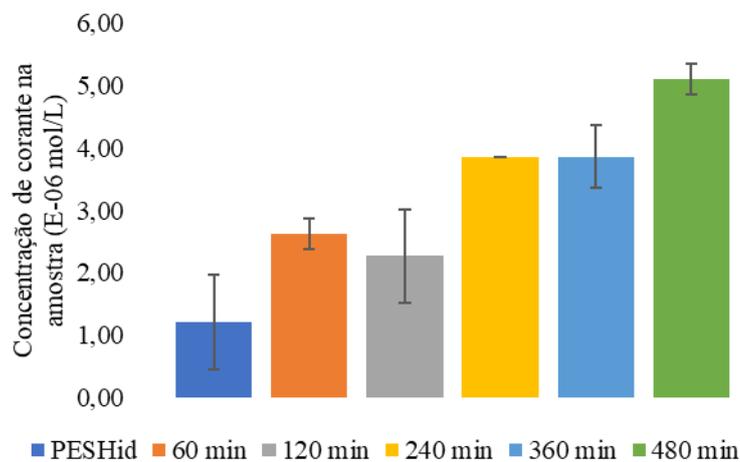
Notas:¹ Condições de tingimento: 1,67% de corante (s.p.m.), pH 3, 30 min, 30 °C. ² Valores obtidos com base na Equação 3, onde: $(K/S) = (1-R)^2/2R$.

O tecido tratado com a lipase (PESHid) apresentou apenas uma pequena diferença no valor de K/S quando comparado ao tecido sem modificação alguma (PES). Em contrapartida, as amostras PESHid_QNps e PESHid_QNps_UV destacam-se pelo maior valor de K/S, indicando, respectivamente, por meio do aumento da absorção de corante ácido nos tecidos de poliéster, que as QNps foram eficientemente incorporadas e que a exposição a luz UV aumenta a taxa de incorporação.

4.3.3 Otimização do tempo de exposição à luz ultravioleta

Buscando otimizar o tempo de exposição à luz UV, o procedimento foi realizado variando a exposição em 480, 360, 240, 120 e 60 min. Em sequência, o ensaio de tingimento ácido foi aplicado nas amostras, a fim de avaliar novamente a taxa de incorporação das nanopartículas. O rendimento tintorial do tingimento com corante ácido também foi avaliado pela concentração de corante presente em cada amostra e pelos valores de K/S encontrados na análise colorimétrica, conforme Figura 16 e Figura 17, respectivamente. Nesta etapa também foi utilizada a concentração inicial de corante $5,94 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 16 – Concentração de corante Ácido Laranja Triacet RN nas amostras de poliéster apenas hidrolisada e para os diferentes tempos de exposição à luz UV, após o tingimento.¹



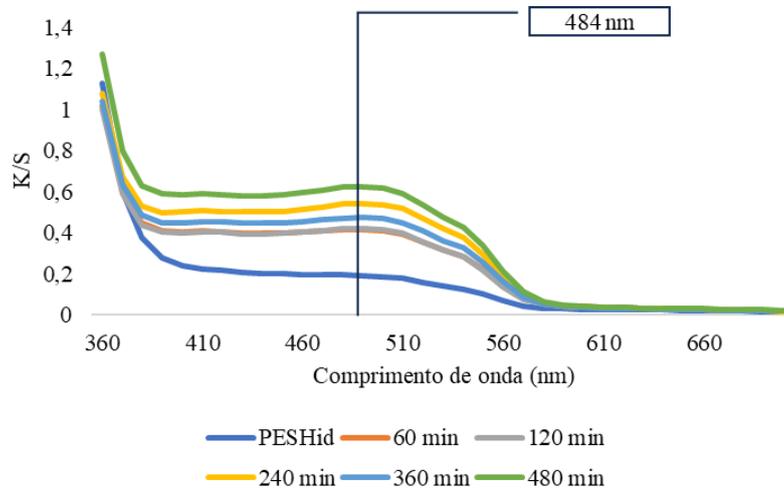
Fonte: elaborado pelas autoras.

Notas: ¹ Condições de tingimento: 1,67% de corante (s.p.m.), pH 3, 30 min, 30 °C.

A maior taxa de incorporação foi novamente verificada para a amostra exposta à luz UV durante 480 min, entretanto, notou-se que a exposição de 240 min à luz UV também apresentou um resultado viável para a proposta deste estudo. Com 240 min de exposição à luz UV foi possível obter o mesmo rendimento tintorial que em 360 min.

Além disso, na análise colorimétrica, conforme Figura 17, a amostra exposta à luz UV por 240 min apresentou o segundo maior valor K/S, que está diretamente relacionado à força de cor. Verificou-se, portanto, que foi possível reduzir o tempo de exposição à luz UV, mantendo o aumento na taxa de incorporação das QNps.

Figura 17 – Valores de K/S calculado a partir dos valores de refletância medidos ($\lambda=484$ nm) para as amostras de poliéster apenas hidrolisada e para os diferentes tempos de exposição à luz UV.^{1,2}



Fonte: elaborado pelas autoras.

Notas:¹ Condições de tingimento: 1,67% de corante (s.p.m.), pH 3, 30 min, 30 °C. ² Valores obtidos com base na Equação 3, onde: $(K/S) = (1-R)^2/2R$.

Desta forma, a melhor condição para aumentar a incorporação é realizar a pré-incorporação em pH 5, 120 min a 60 °C, seguida de 240 min de exposição a luz UV e uma segunda etapa de incorporação nas mesmas condições da primeira. É importante notar que, realizando a mesma condição otimizada sem a exposição à luz UV, foi obtida uma baixa taxa de incorporação, fazendo com que a luz UV tenha um papel importante no processo.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO TECIDO DE POLIÉSTER MODIFICADO

4.4.1 Solidez à lavagem

Em um teste de solidez à lavagem, é verificada a capacidade que o artigo têxtil possui de manter a cor independente do meio onde é submetido (Shahin *et al.*, 2020; Tawfik *et al.*, 2021). Neste trabalho, entende-se que a durabilidade da cor proveniente do tingimento com corante ácido está relacionada à fixação das nanopartículas incorporadas ao tecido, pois se não há nanopartícula de quitosana, não há como o corante ácido ligar-se à fibra. Logo, a durabilidade das propriedades desenvolvidas no tecido por meio do tratamento também pode ser verificada por meio de um teste de solidez da cor à lavagem (Shahin *et al.*, 2020; Tawfik *et al.*, 2021).

Para a realização do ensaio, as amostras de poliéster sem e com modificações, tingidas previamente com corante ácido (1,67% de corante (s.p.m.), pH 3, 30 min, 30 °C) sob os mesmos

parâmetros, foram costuradas entre testemunhas de 100% algodão alvejado (Test. CO) e 100% poliéster (Test. PES), como um sanduíche. Cada amostra foi avaliada individualmente diante da escala de cinza, buscando por eventuais alterações de cor ou desbotamento da amostra e migração de cor da amostra para as testemunhas (Shahin *et al.*, 2020; Tawfik *et al.*, 2021).

O mesmo procedimento também foi realizado para amostras de poliéster sem e com modificações, tingidas previamente com corante disperso (0,5% de corante (s.p.m.), 20 min, 130 °C). Com o objetivo de verificar se houve alguma interferência do tratamento com as QNps no processo de tingimento padrão.

Os procedimentos foram realizados em duplicata e os resultados estão dispostos abaixo, na Tabela 1.

Tabela 1 – Avaliação das amostras de poliéster sem e com modificações tingidas com corante disperso e corante ácido por meio do ensaio de solidez da cor à lavagem^{1,2}

Amostra	Corante	Alteração de cor	Migração Test.CO	Migração Test.PES
PES	Disperso	5	5	5
PESHid_QNps_UV4h	Disperso	5	5	5
PES	Ácido	5	5	5
PESHid_QNps_UV4h	Ácido	5	5	5

Fonte: elaborado pelas autoras.

Notas:¹ 4 g L⁻¹ de detergente, 40°C a 150 rpm por 30 min. ² Valores obtidos com base na escala de cinza padrão ISO 105- A02:1993.

De acordo com os resultados apresentados, não houveram alterações significativas de cor ou migração para as testemunhas, sendo assim, as amostras com modificações apresentaram as mesmas notas que as amostras sem modificações no teste de solidez à lavagem, comprovando que o tratamento enzimático e com as QNps não causam alterações negativas no processo de tingimento com corante disperso no que diz respeito à capacidade de tingir e fixação do corante (Shahin *et al.*, 2020; Tawfik *et al.*, 2021).

No processo de tingimento com corante ácido, o resultado da amostra PESHid_QNps_UV4h indica a resistência das QNps incorporadas ao tecido à lavagem, visto que mesmo após o teste de solidez, o corante ácido permaneceu ligado aos grupamentos nitrogenados presentes na fibra. Cabe destacar que a amostra PES, o poliéster sem nenhuma modificação, também obteve nota 5 no teste de solidez, entretanto, como foi verificado na Figura 13, a força colorística da amostra foi relativamente baixa, já indicando que não haviam grandes quantidades de corante nesta superfície para serem removidos em uma lavagem.

4.4.2 Análise colorimétrica

Os resultados do tingimento feito nas amostras de tecido sem modificações e nas amostras modificadas pela melhor metodologia foram avaliados em espectrofotômetro de refletância onde foi medida a força relativa da cor (K/S). O tingimento foi realizado com 0,5% s.p.m. de corante disperso em pH 7, 30 min a 130 °C, as amostras foram lavadas e secas, seguida da avaliação da cor (Tabela 2).

Tabela 2 – Análise colorimétrica das amostras de poliéster sem e com modificações tingidas com corante em triplicata por meio do espectrofotômetro de refletância

Amostra	Força colorística (%)
PES (Padrão)	100,00
PESHid_QNps_UV4h	93,67

Fonte: elaborado pelas autoras.

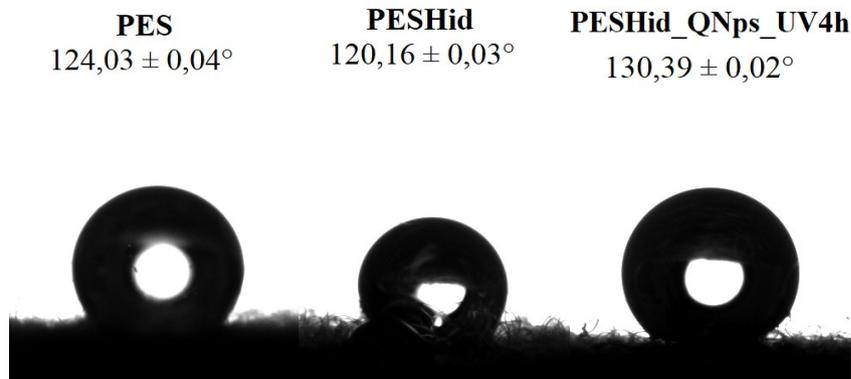
Embora não tenha havido alterações na solidez (fixação) do corante na amostra de poliéster modificada pela melhor metodologia (PESHid_QNps_UV4h), a mesma demonstrou perda na intensidade de cor quando comparada ao PES sem modificações. A hidrólise modifica a estrutura superficial da fibra, tornando-a mais porosa, o que pode interferir na retenção do corante. Além disso, as QNps incorporadas podem interagir com as moléculas do corante afetando sua distribuição na superfície da fibra. Esses fatores combinados podem resultar na menor intensidade de cor observada na amostra modificada em comparação com o poliéster sem modificações.

No entanto, cabe destacar, que o tecido modificado com QNPs pôde ser tingido com o corante ácido, o que não é possível com o PES sem modificação, possibilitando processos mais baratos e menos poluentes (Li *et al.*, 2021; Mosaad *et al.*, 2022; Tawfik *et al.*, 2021).

4.4.3 Análise de ângulo de contato

A hidrofiliçidade das amostras foi avaliada por meio da análise do ângulo de contato da gota d'água com a superfície do tecido e o tempo de absorção da mesma, conforme apresentado na Figura 18.

Figura 18 – Análise de ângulo de contato por goniômetro para as amostras antes e depois da incorporação.



Fonte: elaborado pelas autoras.

A eficiência da hidrólise é observada na amostra PESHid, que além de menor tempo para absorção da gota d'água, também demonstrou menor ângulo de contato ($120,16 \pm 0,03^\circ$) quando comparado ao tecido de poliéster sem modificações ($124,03 \pm 0,04^\circ$) (Kim *et al.*, 2008). Após a incorporação das QNps, o tecido levou mais tempo para absorver a gota d'água e obteve o maior ângulo de contato ($130,39 \pm 0,02^\circ$), o que pode ser justificado pela presença das QNps na superfície hidrolisada do tecido, que aumentam a rugosidade superficial, dificultando a absorção imediata de água (Abate *et al.*, 2019; Alonso *et al.*, 2009; Fernandes *et al.*, 2022; Raza *et al.*, 2019).

4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo

A microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo foi empregada para caracterizar quaisquer alterações na morfologia da superfície das fibras do tecido. As imagens das amostras antes e após a incorporação das QNps são mostradas na Figura 19. Sabe-se que o tecido de poliéster não modificado apresenta algum polímero residual, bem como impurezas que são remanescentes do seu processamento. Após a modificação enzimática, os resíduos são removidos, tornando a superfície das fibras mais lisa e sem irregularidades, confirmando que a hidrólise por tratamento enzimático foi eficaz já que removeu as moléculas de baixa massa molar da superfície, e este fato pode ser verificado na amostra PESHid (Kim *et al.*, 2008). Com

base no que foi encontrado na literatura, após a hidrólise, também deve ocorrer uma mudança no emaranhamento das fibras, onde as mesmas encontram-se mais organizadas, sendo, inclusive, observada a expansão do material, devido às fibras estarem mais soltas e separadas (Abate *et al.*, 2019; Alonso *et al.*, 2009; Raza *et al.*, 2019).

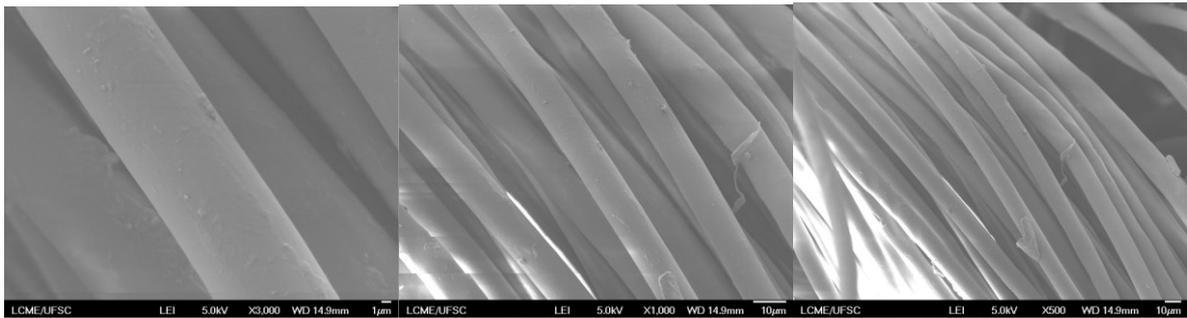
Figura 19 – Imagens do FEG para as amostras de poliéster sem e com modificação, respectivamente.

PESHid

3000x

1000x

500x

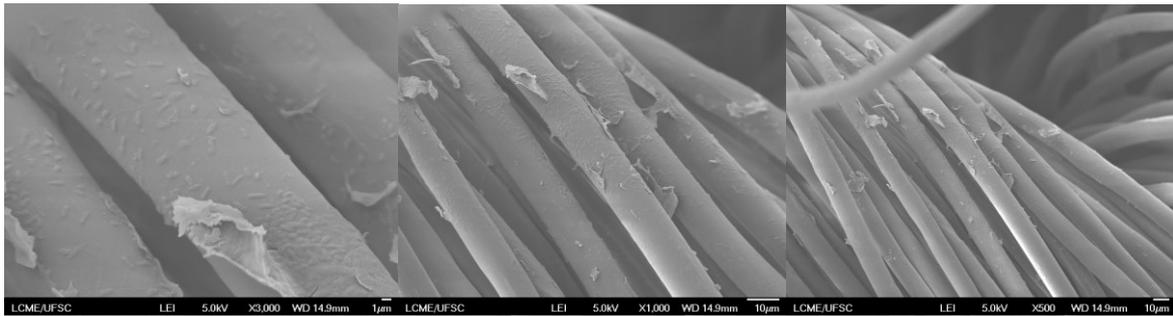


PESHid_QNps_UV

3000x

1000x

500x



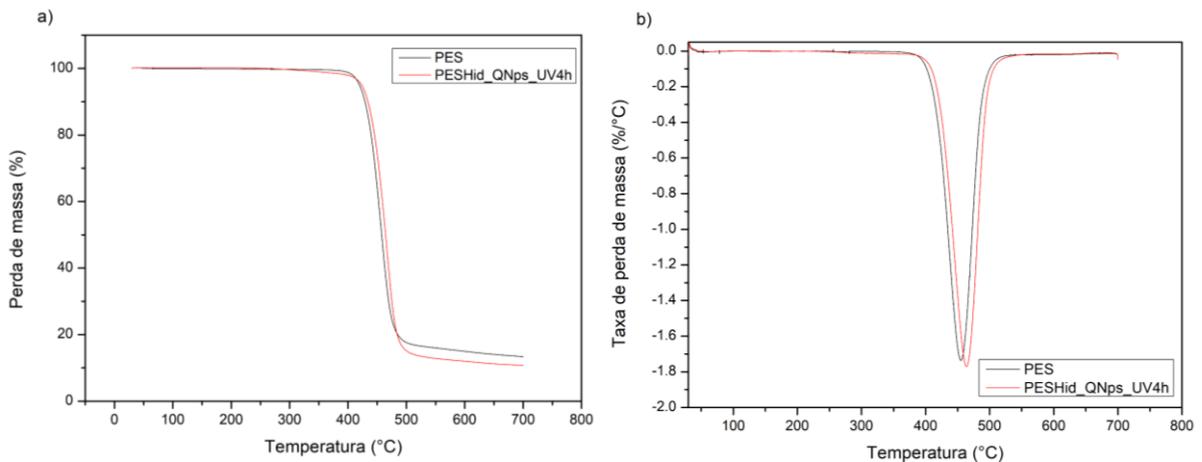
Fonte: elaborado pelas autoras.

Comparando a superfície desta amostra (PESHid), a mesma também é relativamente lisa e limpa em comparação com a amostra tratada com quitosana (PESHid_QNpsUV4h). Com a incorporação das QNps, pode-se observar a formação de um revestimento fino na superfície da fibra com alguns sulcos suaves, possivelmente devido à ligação química promovida entre a fibra e as nanopartículas, o que confere leve grau de aspereza à superfície (Abate *et al.*, 2019; Jordanov *et al.*, 2019). Portanto, a micrografia mostra a fixação das QNps na estrutura do tecido.

4.4.5 Análise termogravimétrica

Avaliou-se a estabilidade térmica da amostra de poliéster modificada por meio da análise termogravimétrica. Ambos os termogramas de perda de massa (Figura 20a) apresentaram perfis similares, com início da degradação do material marcado pela temperatura em que houve perda de 5% da massa (T5%) em 419,83 °C para o PES e 423,58°C para PESHid_QNps_UV4h. A Figura 20b corresponde à taxa de perda de massa (DTG) e por meio deste, pode ser obtida a temperatura em que a degradação é máxima para cada amostra (Td), sendo 456,5 °C para o PES e 463,75 °C para PESHid_QNps_UV4h.

Figura 20 – TGA e DTG para as amostras de poliéster sem modificação e incorporadas, respectivamente



Fonte: elaborado pelas autoras.

Há uma maior perda de massa observada na curva de TGA (Figura 20a) da amostra PESHid_QNps_UV4h que a curva de PES não possui, confirmando a presença das QNps no tecido, bem como indicando a degradação das mesmas. Por volta de 350 °C, o comportamento da curva de DTG (Figura 20b) para a amostra PESHid_QNps_UV4h também indica uma possível degradação de quitosana, sendo que na literatura, a quitosana apresenta Td próximo a este mesmo valor (Td ~350°C) (Fang *et al.*, 2021; Kundu *et al.*, 2020). Nesse sentido, os termogramas confirmam a presença das QNps na amostra modificada (PESHid_QNps_UV4h) e estas não alteram a estabilidade térmica do tecido.

4.4.6 Atividade antimicrobiana

A Tabela 3 apresenta os resultados da contagem de bactérias na amostra após o período de 24 h de incubação e o percentual de redução.

Tabela 3 – Contagem de bactérias na amostra modificada após 24h de incubação

Bactéria	Duplicata	Controle (UFC mL ⁻¹)	PESHid_QNpsUV4h (UFC mL ⁻¹)
<i>S. aureus</i>	1	1,22 x 10 ⁵	2,75 x 10 ⁵
	2	1,22 x 10 ⁵	6,6 x 10 ⁵
<i>E. coli</i>	1	9,00 x 10 ⁶	1,19 x 10 ⁷
	2	9,00 x 10 ⁶	1,08 x 10 ⁷

Fonte: elaborado pelas autoras.

Mesmo após a incorporação com as nanopartículas de quitosana, o tratamento ainda permite o crescimento de bactérias no tecido. Nesse sentido, o PESHid_QNps_UV4h não apresentou atividade antimicrobiana (Al-Zahrani *et al.*, 2021). É possível que tenha ocorrido uma redução na superfície ativa disponível das nanopartículas para interagir com os microorganismos (Al-Zahrani *et al.*, 2021; Grgac *et al.*, 2020). Isto por que, neste tratamento, os grupos nitrogenados utilizados para ligar as QNps covalentemente ao tecido, são os mesmos utilizados para se obter o mecanismo antimicrobiano da quitosana (Abate *et al.*, 2019; Alonso *et al.*, 2009; Fernandes *et al.*, 2022). Supõe-se, então, que a quantidade de QNps possa ter sido insuficiente para demonstrar um efeito antimicrobiano significativo, sendo necessário um aumento na concentração para proporcionar o nível necessário de QNps para interação com os microrganismos, inibindo seu crescimento.

A necessidade de aumento na concentração de QNps para obter a atividade antimicrobiana já foi relatada na literatura (Al-Zahrani *et al.*, 2021; Grgac *et al.*, 2020). Também existem relatos de que, para os tecidos sintéticos, há pouca atividade antimicrobiana derivada só da incorporação de QNps, sendo necessário considerar a combinação das QNps com outros agentes antimicrobianos (Al-Zahrani *et al.*, 2021; Botelho *et al.*, 2021; Grgac *et al.*, 2020).

4.4.7 Proteção UV

A relação entre a transmitância da amostra de tecido e o UPF é a quantidade de radiação que consegue passar através da amostra. Portanto, quanto menor a transmitância, maior a

capacidade do tecido de bloquear a radiação UV, e então, maior o seu UPF (Lu e Ilyas, 2022). Na Tabela 4 são apresentados os valores de transmitância do tecido com e sem modificações para os comprimentos de onda de radiação UV-A (315 até 400 nm) e para radiação UV-B (290 até 315 nm), radiações das quais são responsáveis pelas queimaduras solares, envelhecimento e câncer de pele.

Tabela 4 – Valores médios de transmitância (%) das amostras analisadas

Comprimento de onda (nm)	Transmitância (%)	
	PES	PESHid_QNps_UV
400	100,148	99,9952
395	100,052	99,3756
390	99,863	98,5252
385	99,333	97,5242
380	98,799	95,9988
375	97,903	93,1352
370	96,536	89,1928
365	94,933	84,7136
360	94,572	80,58
355	93,472	77,9132
350	93,042	76,5652
345	92,799	75,7204
340	92,314	75,101
335	93,35	75,7534
330	93,097	75,3982
325	92,731	74,8236
320	91,731	73,3082
315	88,782	68,7994
310	83,397	62,6446
305	66,888	60,6436

300	66,94	60,6128
295	67,197	60,4698
290	67,416	60,6654

Fonte: elaborado pelas autoras.

E a transmitância média para as radiações UV-A e UV-B, obtidas a partir das Equações 5 a 7, são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Transmitância (%) e bloqueio das amostras analisadas para UV-A e UV-B

Amostra	Transmitância (%)		Bloqueio (%)	
	UV-A	UV-B	UV-A	UV-B
PES	95,19	73,44	4,81	26,56
PESHid_QNpsUV 4h	84,02	62,31	15,98	37,69

Fonte: elaborado pelas autoras.

O poliéster não modificado possui baixo desempenho na proteção contra a radiação UV, ou seja, maior transmitância, sendo que foi capaz de bloquear apenas 4,81% da radiação UV-A e 26,56% da radiação UV-B. Por outro lado, a adição de nanopartículas ao tecido resultou em uma redução da transmitância e maior bloqueio das radiações UV-A e UV-B, com 15,98 e 37,69%, respectivamente (Attia *et al.*, 2022; Subramani *et al.*, 2024).

Com os percentuais de bloqueio obtidos para cada tipo de radiação não foi possível atingir um valor no sistema de UPF para as amostras. Desta forma, o tecido não pode ser caracterizado quanto à proteção UV. Todavia, ressalta-se que o aumento no bloqueio dos raios já indica que o tecido pode interromper a radiação, mesmo que até certo ponto (Azeem *et al.*, 2017). Assim, os resultados observados na Tabela 5 indicam que o tratamento com as QNps aumentou a eficácia no bloqueio da radiação solar, conforme relatado na literatura (Attia *et al.*, 2022; Subramani *et al.*, 2024).

4.4.8 Propriedades retardantes de chama

Os resultados do teste de chama vertical estão registrados na Tabela 6. Durante o teste, o comportamento da amostra tratada foi avaliado em contato com a fonte de chama e comparado ao comportamento da amostra sem modificações.

Tabela 6 – Dados do teste de chama vertical das amostras analisadas.

Amostra	Ignição	Queima após tempo de chama (s)	Degradação (%)	Gotejamento
PES	Sim	15	75	Sim
PESHid_QNps_UV	Não	0	30	Não

Fonte: elaborado pelas autoras.

Conforme os dados da Tabela 6 e as imagens registradas durante a realização do teste (Figura 21), a amostra de poliéster não modificado (PES), quando exposta à chama por 2 segundos, apresentou ignição, seguida de intensificação da chama, desenvolvimento de fumaça e fusão/gotejamento do tecido. Após 15 segundos, o fogo se extinguiu, indicando que 75% (7,5 cm) da amostra de 10 cm foram comprometidos pela combustão, gerando resíduo carbonizado. O comportamento observado para a amostra de PES sem tratamento coincide com o que foi previamente relatado em outros estudos (Fang *et al.*, 2021; Kundu *et al.*, 2020).

Figura 21 – Amostra de poliéster sem modificação e amostra modificada, após o teste de chama vertical, respectivamente.



Fonte: elaborado pelas autoras.

Expondo a amostra tratada (PESHid_QNps_UV) às mesmas condições, observou-se que o contato com a fonte de chama não provocou a ignição do tecido, com a chama se extinguindo imediatamente após o contato. Não houve formação de fumaça, nem gotejamento do tecido e apenas 30% (3 cm) da amostra ficou comprometida. É pertinente ressaltar que, de

acordo com a literatura, os fatores observados indicam melhora na estabilidade térmica da amostra e a propriedade retardante de chama (Attia *et al.*, 2022; Dhineshabu e Bose, 2019; Fang *et al.*, 2021; Kundu *et al.*, 2020).

Nesse sentido, os resultados do teste vertical de chama sugerem que o tratamento foi capaz de reduzir significativamente os efeitos da combustão sobre o tecido, conferindo propriedades retardantes de chamas e anti-gotejamento, tornando-o mais seguro quando exposto ao fogo (Attia *et al.*, 2022; Dhineshabu e Bose, 2019; Fang *et al.*, 2021; Kundu *et al.*, 2020).

5 CONCLUSÕES

Após um vasto estudo aplicando diferentes tipos e quantidade de lipases, valores de pH, tempo e temperatura, a hidrólise do poliéster foi eficientemente atingida com a lipase A (Amano) de *Aspergillus niger* (liofilizada) em condições brandas (30 mg de enzima, pH 7, 40 °C e 90 min). A hidrólise pôde ser confirmada por ensaios de titulação e tingimento utilizando corante disperso.

As nanopartículas de quitosana foram sintetizadas por meio da técnica de gelificação iônica, que se mostrou bem sucedida. Na sequência, tiveram seu tamanho de partícula reduzido pelo Ultra-Turrax e pelo processador ultrassônico. Durante os testes, as nanopartículas homogeneizadas no Ultra-Turrax mostraram-se menores, mais homogêneas e com menor grau de agregação (com formato esférico e 10,6 nm). As QNps preparadas com auxílio do Ultra-Turrax também levaram a melhores resultados quando combinadas com o tecido hidrolisado.

Sobre a incorporação das QNps no tecido hidrolisado, foram testadas diversas estratégias, como a incorporação direta em solução tampão, diferentes tempos de exposição das amostras pré-incorporadas à luz UV e o uso da ureia como de agente de *cross-link*. Com a incorporação das QNps, grupos nitrogenados foram gerados na superfície do tecido, possibilitando utilizar o rendimento tintorial do tingimento com corante ácido para avaliar o desempenho de cada estratégia. Foi possível observar que a exposição por 4h das amostras de tecido hidrolisadas e previamente impregnadas à luz UV, aumentou consideravelmente a taxa de incorporação das nanopartículas de quitosana na segunda etapa de incorporação.

O tingimento com corante ácido não só possibilitou verificar a incorporação e otimizar a metodologia, mas mostrou ser eficaz para o tingimento do PESHid_QNps_UV4h. Por meio das demais caracterizações, também foi comprovado que o poliéster foi eficientemente modificado superficialmente e que a sua capacidade de tingir não foi alterada. No teste de

chama vertical, o PESHid_QNps_UV4h apresentou excelente propriedade retardante de chamas e anti-gotejamento. Também foi observado um aumento no percentual de bloqueio dos raios UV-A e UV-B. Na análise da atividade antimicrobiana, não houve redução do crescimento de bactérias. Portanto, alguns ajustes na metodologia podem resultar num melhor desempenho do tecido quanto à esta propriedade.

Embora a ligação covalente entre as QNps e o poliéster não seja comum, devido a dificuldade de ligação intramolecular com a estrutura pouco polar do poliéster, a hidrólise enzimática se mostrou eficiente para gerar os grupos necessários na superfície do substrato e possibilitar tal interação. Pode-se confirmar o desenvolvimento de uma metodologia branda e eficiente de modificação superficial de tecido, que gerou um material com propriedades promissoras.

REFERÊNCIAS

AATCC - American Association of Textile Chemists and Colorists, **Test Method for Antimicrobial Finishes 100-2004**.

ABATE, M. T.; FERRIB, A.; GUANC, J.; CHENC, G.; FERREIRAD, J. A.; NIERSTRASZA, V. **Single-step disperse dyeing and antimicrobial functionalization of polyester fabric with chitosan and derivative in supercritical carbon dioxide**. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 147, p. 231–240, 2019.

ALCÁNTARA, A.R.; MARÍA, P. D.; LITTLECHILD, J. A.; SCHÜRMAN, M.; SHELDON, R. A.; WOHLGEMUTH, R. **Preface to Special Issue on Biocatalysis as Key to Sustainable Industrial Chemistry**. *ChemSusChem*, 2022.

ALONSO, D.; GIMENO, M.; OLAYO, R.; VÁZQUEZ-TORRES, H.; SEPÚLVEDA-SÁNCHEZ, J. D.; SHIRAI, K. **Cross-linking chitosan into UV-irradiated cellulose fibers for the preparation of antimicrobial-finished textiles**. *Carbohydrate Polymers*, v. 77, p. 536–543, 2009.

AL-ZAHRANI, S. S., BORA, R. S., AL-GARNI, S. M. **Antimicrobial activity of chitosan nanoparticles**. *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, v. 35, n. 1, p. 1874-1880, 2021.

ATTIA, N. F.; AHMED, H. E.; EL EBISSY, A. A.; EL ASHERY, S. E. A. **Green and novel approach for enhancing flame retardancy, UV protection and mechanical properties of fabrics utilized in historical textile fabrics conservation**. *Progress in Organic Coatings*, v. 166, n. 106822, 2022.

AZEEM, A.; NAZIR, A.; ABID, S.; SARWAR, Z.; MUNIR, U. **Modelling of fabric structure and shade for UV protection properties using full factorial design**. *The Journal of The Textile Institute*, v. 108, n. 10, p. 1800-1807, 2017.

- BARROS, M. FLEURI, L. F., MACEDOS, G. A. **Seed Lipases: Sources, Applications and Properties - A Review.** Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 27, p. 15-29, 2010.
- BOTELHO, C. M.; FERNANDES, M. M.; SOUZA, J. M.; DIAS, N.; SOUSA, A. M.; TEIXEIRA, J. A.; FANGUEIRO, R.; ZILLE, A. **New Textile for Personal Protective Equipment—Plasma Chitosan/Silver Nanoparticles Nylon Fabric.** Fibers, v. 9, n. 3, 2021.
- CAMMARANO, A.; LUCA, G. de.; AMENDOLA, E. **Surface modification and adhesion improvement of polyester films.** Cent. Eur. J. Chem. v. 11, p. 35-45, 2013.
- CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros.** 3. ed. São Paulo: Artliber, 2010.
- CHENG, X., *et al.* **Antimicrobial coating of modified chitosan onto cotton fabrics.** Applied Surface Science, v. 309, p. 138–143, 2014.
- COSTA, E. M.; VEIGA, M.; BAPTISTA, P.; TAVARIA, F. K.; PINTADO, M. E. **Textile dyes loaded chitosan nanoparticles: Characterization, biocompatibility and staining capacity.** Carbohydrate Polymers, v. 251, 2021.
- DHINESHBABU, N. R.; BOSE, S. **UV resistant and fire retardant properties in fabrics coated with polymer based nanocomposites derived from sustainable and natural resources for protective clothing application.** Composites Part B, v. 172, p. 555-563, 2019.
- EBERL, A., *et al.* **Enzymatic hydrolysis of PTT polymers and oligomers.** Journal of Biotechnology, v. 135, p. 45-51, 2008.
- EL-ALFY, E.A.; EL-BISI, M. K.; TAHA, G. M.; IBRAHIM, H. M. **Preparation of biocompatible chitosan nanoparticles loaded by tetracycline, gentamycin and ciprofloxacin as novel drug delivery system for improvement the antibacterial properties of cellulose based fabrics.** International Journal of Biological Macromolecules, v. 161, p. 1247–1260, 2020.
- FANG, Y.; SUN, W.; LI, J.; LIU, H.; LIU, X. **Eco-friendly flame retardant and dripping-resistant of polyester/cotton blend fabrics through layer-by-layer assembly fully bio-based chitosan/phytic acid coating.** International Journal of Biological Macromolecules, v. 175, p. 140-146, 2021.
- FERNANDES, M.; PADRÃO, J.; RIBEIRO, A. I.; FERNANDES, R. D. V.; MELRO, L.; NICOLAU, T.; MEHRAVANI, B.; ALVES, C.; RODRIGUES, R.; ZILLE, A. **Polysaccharides and Metal Nanoparticles for Functional Textiles: A Review.** Nanomaterials, v.12, p.1006, 2022.
- GRGAC, S. F.; TARBUK, A.; DEKANIC, T.; SUJKA, W.; DRACZYNSKI, Z. **The Chitosan Implementation into Cotton and Polyester/Cotton Blend Fabrics.** Materials, v. 13, n. 1616, 2020.

GUARATINI, Cláudia C. I.; ZANONI, Maria Valnice B. **Corantes têxteis**. Quím.Nova, São Paulo, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

HOSSEINI, F. S.; ZANDI, M.; REZAEI, M.; FARAHMANDGHAHI, F. **Two-step method for encapsulation of oregano essential oil in chitosan nanoparticles: Preparation, characterization and in vitro release study**. Carbohydrate Polymers, v. 95, p. 50–56, 2013.

HSIEH, Y. L., CRAM, L. A. **Enzymatic hydrolysis to improve wetting and absorbency of polyester fabrics**. Textile Research Journal, v. 68, n. 5, p. 311-319, 1998.

JAVID, A. *et al.* **Chitosan microencapsulation of various essential oils to enhance the functional properties of cotton fabric**. Journal of Microencapsulation, v. 31, n. 5, p. 461–468, 2014.

JORDANOV, I.; STEVENS, D. L.; TARBUK, A.; MAGOVAC, E.; BISCHOF, S.; GRUNLAN, J. C. **Enzymatic Modification of Polyamide for Improving the Conductivity of Water-Based Multilayer Nanocoatings**. ACS Omega, v. 4, p. 12028–12035, 2019.

KIM, H. R.; SONG, W. S. **Lipase Treatment of Polyester Fabrics**. Fibers and Polymers, v. 7, n. 4, p. 339-343, 2006.

KIM, H. R.; SONG, W. S. **Optimization of Enzymatic Treatment of Polyester Fabrics by Lipase from Porcine Pancreas**. Fibers and Polymers, v. 7, n. 4, p. 423-430, 2008.

KORICA, M.; PERSIN, Z.; FRAS ZEMLJIC, L.; MIHAJLOVSKI, K.; DOJCINOVIC, B.; TRIFUNOVIC, S.; VESEL, A.; NIKOLIC, T.; KOSTIĆ, M. **Chitosan Nanoparticles Functionalized Viscose Fabrics as Potentially Durable Antibacterial Medical Textiles**. Materials, v. 14, n. 3762, 2021.

KUMAR, J. A.; KUMAR, M. S. **A study on improving dyeability of polyester fabric using lipase enzyme**. AUTEX Research Journal, v. 20, n. 3, 2020.

KUNDU, C. K.; WANG, X.; SONG, L.; HU, Y. **Chitosan-based flame retardant coatings for polyamide 66 textiles: One-pot deposition versus layer-by-layer assembly**. International Journal of Biological Macromolecules, v. 143, p. 1-10, 2020.

KUSUKTHAM, B. **Surface Modification of Polyester Fabrics with Vinyltriethoxysilane**. Journal of Metals, Materials and Minerals, v. 20, n. 2, p. 85-88, 2010.

LAU, Y.; WONG, Y.; TENG, T.; MORAD, N.; RAFATULLAH, M.; ONG, S. **Coagulation-flocculation of azo dye Acid Orange 7 with green refined laterite soil**. Chemical Engineering Journal, v. 246, p. 383-390, 2014.

LEE, S. H.; SONG, W. S. **Surface Modification of Polyester Fabrics by Enzyme Treatment**. Fibers and Polymers, v. 11, n. 1, p. 54-59, 2010.

LI, J.; TIAN, X.; HUA, T.; FU, J.; FU, M.; KOO, W.; CHAN, T. **Chitosan Natural Polymer Material for Improving Antibacterial Properties of Textiles**. ACS Appl. Bio Mater, v. 4, p. 4014–4038, 2021.

- LU, J. T.; ILYAS, E. **An Overview of Ultraviolet-Protective Clothing.** *Cureus*, v. 14, n. 7, 2022.
- MADHU, A.; CHAKRABORTY, J. N. **Developments in application of enzymes for textile processing.** *Journal of Cleaner Production*, v. 145, p. 114-133, 2017.
- MOSAAD, R. M.; ALHALAFI, M. H.; EMAMM, E. A. M.; IBRAHIM, M. A.; IBRAHIM, H. **Enhancement of Antimicrobial and Dyeing Properties of Cellulosic Fabrics via Chitosan Nanoparticles.** *Polymers*, v.14, n. 4211, 2022.
- MOUSAZADEGAN, F. S.; SAHARKHIZ, S.; MAROUFI, M. **Weight reduction of microfibre polyester fabric and the effect on its physical and mechanical properties.** *The Journal of The Textile Institute*, v. 101, n. 8, p. 716–728, 2010.
- OLIVEIRA, K. L.; BARRETO, C. M. P.; ALEMÁN, A.; LÓPEZ-CABALLERO, M. E.; GÓMEZ-GUILLÉN, M. C.; MONTERO, P.; PRENTICE, C. **Characterization, Bioactivity and Application of Chitosan-Based Nanoparticles in a Food Emulsion Model.** *Polymers*, v. 13, 2021.
- PAQUES, F. W.; MACEDO, G. A. **Lipase de látex vegetais: propriedades e aplicações industriais.** *Química Nova*, v. 29, n. 1, p. 93–99, 2006.
- PASQUET, V.; BEHARY, N. PERWUELZ, A. **Environmental impacts of chemical/ecotechnological/biotechnological hydrophilisation of polyester fabrics.** *Journal of Cleaner Production*, v. 65, p. 551-560, 2014.
- PATANKAR, K. C., et al. **Fabrication of chitosan-based finishing agent for flame-retardant, UV-protective, and antibacterial cotton fabrics.** *Materials Today Communications*, v. 33, 2022.
- POPIOLSKI, T.M.; WILIMZIG, M.; SOLDI, V. **Atividade antibacteriana de fibras têxteis contendo nanopartículas de poli (óxido de etileno-b-ácido láctico) com óleos essenciais incorporados.** *Revista Matéria*, v. 26, n. 1, 2021.
- RAMASAMY, R.; SUBRAMANIAN, R. B. **Enzyme hydrolysis of polyester knitted fabric: A method to control the microfiber shedding from synthetic textile.** *Environmental Science and Pollution Research*, 2022.
- RAZA, Z. A.; ANWAR, F.; ABID, S. **Multi-response optimization in impregnation of chitosan nanoparticles on polyester fabric.** *Polymer Bulletin*, v. 76, p. 3039–3058, 2019.
- RAZA, Z. A.; ANWAR, F. **Fabrication of chitosan nanoparticles and multi-response optimization in their application on cotton fabric by using a Taguchi approach.** *Nano-Structures & Nano-Objects*, v. 10, p. 80-90, 2017.
- RAZA, Z. A.; BILAL, U.; NOREEN, U.; MUNIM, S. A.; RIAZ, S.; ABDULLAH, M. U.; ABID, S. **Chitosan Mediated Formation and Impregnation of Silver Nanoparticles on Viscose Fabric in Single Bath for Antibacterial Performance.** *Fibers and Polymers*, v. 20, p. 1360-1367, 2019.

REHMAN, A., RAZA, Z. A., MASOOD, R. **Optimization of lipase activity under various chemo-physical conditions for hydrolysis of polyester fabric using multiple statistical approaches.** The Journal of the Textile Institute, 2019.

SALAÜN, F. **Microencapsulation technology for smart textile coatings.** In: HU, J. Active Coatings for Smart Textiles, Elsevier Science, cap. 9, p. 179-220, 2016.

SALEM, Vidal. **Tingimento Têxtil: fibras, conceitos e tecnologias.** Blucher; Golden tecnologia. São Paulo, 2010.

SHAH, M. A.; PIRZADA, B. M.; PRICE, G.; SHIBIRU, A. L.; QURASHI, A.. **Applications of nanotechnology in smart textile industry: A critical review.** Journal of Advanced Research, v. 38, p. 55-75, 2022.

SHAHIDI, S.; WIENER, J.; GHORANNEVISS, M. **Surface modification methods for improving the dyeability of textile fabrics.** Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing, p. 33-52, 2013.

SHAHIN, A. A.; MAHMOUND, S. A.; RAGHEG, A. A.; EL-HENNAWI, H. M. **Enhancement of Dyeability and Antibacterial Characteristics of Silk Fabrics Using Chitosan Nano-Particles.** Egypt.J.Chem., v. 63, p. 3199-3208, 2020.

SHINDE, S. S.; SREENATH, M. C.; CHITRAMBALAM, S.; JOE, I. H.; SEKAR, N. **Non-Linear Optical Properties of Disperse Blue 354 and Disperse Blue183 by DFT and Z-Scan Technique.** Polycyclic aromatic compounds, v. 41, n. 7, p. 1531-1548, 2021.

SUBRAMANI, K.; INCHAROENSAKDI, A. **Physicochemical and photocatalytic properties of biogenic ZnO and its chitosan nanocomposites for UV-protection and antibacterial activity on coated textiles.** International Journal of Biological Macromolecules, v. 263, n. 130391, 2024.

SULLIVAN, D. J.; ROMERO-CRHUZ, M.; COLLINS, T.; CUMMINS, E.; KERRY, J. P.; MORRIS, M. A. **Synthesis of monodisperse chitosan nanoparticles.** Food Hydrocolloids, v. 83, 2018.

SXAHIN, S.; SARIBURUN, E.; DEMIR, C. **Net analyte signal-based simultaneous determination of dyes in environmental samples using moving window partial least squares regression with UV-vis spectroscopy.** Anal. Methods, v. 1, p. 208-2014, 2009.

TAVANAI, H. **A new look at the modification of polyethylene terephthalate by sodium hydroxide.** The Journal of The Textile Institute, v. 100, n. 7, p. 633-639, 2009.

TAWFIK, M. T.; EL-MASRY, A. M. A. **Preparation of Chitosan Nanoparticles and its Utilization as Novel Powerful Enhancer for Both Dyeing Properties and Antimicrobial Activity of Cotton Fabrics.** Biointerface Research Applied in Chemistry, v. 11, p. 13652-13666, 2021.

TEXTILE EXCHANGE. **Materials Market Report**, 2023.

WANG, M.; LIU, X.; PAN, B.; ZHANG, S. **Photodegradation of Acid Orange 7 in a UV/acetylacetone process.** Chemosphere, v. 93, p. 2877-2882, 2013.