



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS BLUMENAU
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA TÊXTIL

Cintia Kopsch Imme

Tingibilidade de poliamida pré-tratada com protease

Blumenau

2021

Cintia Kopsch Imme

Tingibilidade de poliamida pré-tratada com protease

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Têxtil do Centro Tecnológico, de Ciências Exatas e Educação da Universidade Federal de Santa Catarina do Campus Blumenau.

Orientador: Prof. Dr. José Alexandre Borges Valle.

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

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza.

Blumenau

2021

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

Imme, Cintia Kopsch

Tingibilidade de poliamida pré-tratada com protease /
Cintia Kopsch Imme ; orientador, José Alexandre Borges
Valle, coorientadora, Rita de Cássia Siqueira Curto Valle,
coorientadora, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de
Souza, 2021.

200 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Campus Blumenau, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Têxtil, Blumenau, 2021.

Inclui referências.

1. Engenharia Têxtil. 2. Fibras sintéticas Poliamidas.
3. Enzimas - Protease. 4. Funcionalização. 5.
Tingibilidade. I. Valle, José Alexandre Borges. II. Valle,
Rita de Cássia Siqueira Curto. III. Souza, Selene Maria de
Arruda Guelli Ulson de IV. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Têxtil. V.
Título.

Cintia Kopsch Imme

Tingibilidade de poliamida pré-tratada com protease

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. José Alexandre Borges Valle, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Cintia Marangoni, Dra.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Lorena Benathar Ballod Tavares, Dra.
Universidade Regional de Blumenau

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia Têxtil, na área de concentração em Processos e Produtos Têxteis.

Prof.^a Rita de Cássia Siqueira Curto Valle, Dra.
Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. José Alexandre Borges Valle, Dr.
Orientador

Blumenau, 2021.

Este trabalho é dedicado ao meu marido Edney Marcel Imme e aos meus queridos pais com muito amor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela vida, pela saúde física e mental, que me permitiu superar todas as adversidades, dando-me forças para prosseguir.

Agradeço aos meus queridos pais, Armando e Anilore Kopsch, pelo acolhimento, carinho, compreensão, por estarem sempre ao meu lado.

Agradeço ao meu marido Edney Marcel Imme, pelo apoio, incentivo, por todo o amor, sempre se fazendo presente em todos os momentos.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. José Alexandre Borges Valle e minha coorientadora Prof.^a Dr.^a Rita de Cássia Siqueira Curto Valle, por toda a dedicação, orientação e conhecimentos compartilhados fundamentais para o meu desenvolvimento. A minha coorientadora Prof.^a Dr.^a Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza, que também contribuiu, colocando-se à disposição com sugestões para o trabalho.

Agradeço às professoras Dr.^a. Cintia Marangoni e Dr.^a. Lorena Benathar Ballod Tavares, por comporem a banca examinadora de qualificação e defesa, contribuindo com importantes considerações ao trabalho.

À Larissa Theodoro da Silva, que iniciou e me deu a oportunidade de dar continuidade aos estudos referente à utilização de pré-tratamentos enzimáticos em malha de poliamida, para favorecer a tingibilidade da fibra.

À Anna Paula Tarnovski, e a empresa TexNeo, pela doação da malha de poliamida, à Akmey Biotecnologia Têxtil pela doação da enzima e à Macler Produtos Químicos pela doação do surfactante, para a realização dos experimentos.

Devido à pandemia do Coronavírus, o acesso aos laboratórios tornou-se restrito, e somente alunos com autorização prévia tiveram seu acesso liberado para realização das suas pesquisas. E devido a este cenário, estive grande parte do tempo sozinha nos laboratórios. No entanto, contei com o apoio remoto de muitas pessoas, em muitos momentos e quero aqui agradecer-las. Agradeço as professoras Dr.^a. Rita de Cássia Siqueira Curto Valle, Dr.^a. Cátia Rosana Lange de Aguiar e Dr.^a. Andrea Cristiane Krause Bierhalz, aos colegas Bruna Lyra Colombi, Karine Rainert, Raphael Ferreira dos Santos Baraldi, Miriam Albara, Leila Araújo Falani, Letícia Fantinati Guimarães, Jully Schmidt Pinto Filippi, Michele Schmidt e Jeferson Correia, pelo auxílio durante o desenvolvimento da pesquisa. Ao Marcel Luis Agostini, responsável pelos agendamentos para uso dos laboratórios, que orientou para o melhor entendimento das novas regras. Ao técnico dos laboratórios do departamento de Engenharia Têxtil, Everton Pedebos Pittaluga, pelo apoio para o correto uso dos equipamentos. Às

receptionistas do campus Andressa da Silva Vidal e Roberta de Almeida, pela atenção e compreensão contribuindo com o êxito da execução dos trabalhos.

À Central de Análises do EQA (Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos), pela realização das análises de potencial zeta e FTIR.

À Dr^a. Daniela Bresolin, pelo recebimento e encaminhamento das amostras ao técnico responsável do EQA, e ao LCME (Laboratório Central de Microscopia Eletrônica) pela realização da análise MEV.

Agradeço a Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Têxtil, pelo suporte estrutural e acadêmico, essenciais nesta jornada. À CAPES, pela disponibilização de ferramentas de busca para o desenvolvimento da pesquisa.

À minha tia Anelise Lange e a minha mãe Anilore Kopsch, que contribuíram com a costura das amostras.

Gratidão a todos, que de alguma forma contribuíram com a realização deste trabalho, muito obrigada!

É mais valente quem vence seus desejos do que quem vence seus inimigos. Pois a vitória mais difícil é sobre si mesmo (Aristóteles).

RESUMO

A indústria têxtil, cada vez mais, vem buscando por tecnologias sustentáveis por meio de desenvolvimento de métodos mais seguros para o processamento de têxteis. Um dos métodos que pode ser mencionado é o processamento enzimático, tanto para fibras naturais quanto para fibras sintéticas. A fibra de poliamida tem grande destaque na indústria têxtil por suas características como, leveza, conforto, flexibilidade. No entanto, a hidrofobicidade, característica das fibras sintéticas, gera dificuldades na fase do beneficiamento. Este estudo teve como objetivo realizar pré-tratamentos enzimáticos em malha 100% poliamida 6, com enzima do tipo protease, em condições ideais de pH e temperatura, de forma a favorecer a tingibilidade da fibra. A avaliação do desempenho do pré-tratamento enzimático sobre a fibra de poliamida foi realizada por meio de análises de hidrofiliidade (capilaridade), análise de superfície com microscopia eletrônica de varredura (MEV), alteração de grupos funcionais (FTIR), quantidade de aminas disponíveis no tecido e nos banhos do pré-tratamento enzimático, potencial zeta, avaliação de eventuais perdas de massa e comparação das amostras com e sem tratamento enzimático. A análise da hidrofiliidade permitiu verificar um comportamento de capilaridade mais uniforme ao longo de todas as amostras que receberam o tratamento enzimático, comparativamente as amostras sem tratamento. Com os ensaios de MEV, FTIR, potencial zeta e variação de massa, foi possível verificar a modificação superficial na fibra de poliamida. A partir dos resultados dos ensaios de quantidade de aminas no tecido e nos banhos, foi executado o planejamento experimental fatorial, que possibilitou avaliar a resposta do efeito da enzima sobre a poliamida, que está diretamente relacionada com a formação de grupos amina, analisada tanto no tecido quanto nos banhos. Com relação ao tingimento com corante ácido das amostras tratadas enzimaticamente, foi realizada avaliação do banho de tingimento e do tecido tinto por análise de espectrofotometria de absorção e de refletância, respectivamente, além dos ensaios de solidez à fricção a úmido e à lavagem. As amostras tratadas enzimaticamente e tingidas com os corantes reativo de algodão e básico, foram avaliadas por análise de espectrofotometria de refletância. Os resultados foram avaliados associando-os ao pré-tratamento enzimático, avaliando-se a interação entre os corantes e os grupos funcionais formados na fibra de poliamida, após o pré-tratamento enzimático. A amostra sem tratamento enzimático apresentou maior intensidade de cor para o tingimento com corante reativo de algodão, quando comparada com as amostras que receberam tratamento enzimático, trazendo indícios de que a enzima possa ter comprometido a ligação do grupo funcional na poliamida, responsável pela ligação com o corante reativo. Já para os tingimentos com os corantes básico e ácido, as amostras que receberam o tratamento enzimático apresentaram maior intensidade de cor, indicando que a formação dos grupos funcionais, COOH e NH₂, na fibra de poliamida foi promovida pela ação da enzima, com conseqüente interação com os grupos positivo e negativo dos corantes, respectivamente. A avaliação dos banhos do tingimento ácido, trouxeram indícios de que o tingimento com o corante ácido, possa ser realizado com menores concentrações de corante, para melhor fixação do corante na fibra de poliamida. A principal conclusão deste estudo, para os fatores estudados, é que maiores concentrações de enzima e maiores tempos de tratamento, interferem significativamente no aumento da concentração de amina tanto no tecido quanto no banho, contribuindo com a melhoria de propriedades como hidrofiliidade, tingibilidade e solidez, e potencializando a funcionalização da fibra de poliamida, pois proporcionam superfícies enriquecidas de grupos amina.

Palavras-chave: Fibra sintética. Poliamida. Funcionalização. Protease. Tingimento. Planejamento experimental.

ABSTRACT

The textile industry is increasingly looking for sustainable technologies through the development of safer methods for processing textiles. One of the methods that can be mentioned is enzymatic processing, both for natural fibers and for synthetic fibers. Polyamide fiber stands out in the textile industry for its characteristics such as lightness, comfort, flexibility. However, hydrophobicity, characteristic of synthetic fibers, creates difficulties in the beneficiation phase. This study aimed to perform enzymatic pretreatments in 100% polyamide 6 mesh, with protease type enzyme, under ideal conditions of pH and temperature, in order to favor fiber dyeing. The performance evaluation of the enzymatic pretreatment on the polyamide fiber was carried out by means of hydrophilicity analysis (capillarity), surface analysis with scanning electron microscopy (SEM), alteration of functional groups (FTIR), quantity of available amines in the tissue and in the baths of the enzymatic pre-treatment, zeta potential, evaluation of possible mass losses and comparison of the samples with and without enzymatic treatment. The hydrophilicity analysis allowed to verify a more uniform capillarity behavior throughout all the samples that received the enzymatic treatment, comparatively the samples without treatment. With the SEM, FTIR, zeta potential and mass variation tests, it was possible to verify the surface modification in the polyamide fiber. From the results of the tests of amine quantity in the tissue and in the baths, a factorial experimental design was carried out, which made it possible to evaluate the response of the enzymes effect on the polyamide, which is directly related to the formation of groups amino analyzed both in the fabric and in the baths. Regarding the acid dyeing of the enzymatically treated samples, the dyeing bath and the fabric were evaluated by analysis of absorption and reflectance spectrophotometry, respectively, in addition to the wet rub and wash fastness tests. The samples enzymatically treated and dyed with reactive and basic dyes were evaluated by reflectance spectrophotometry analysis. The results were evaluated by associating them with the enzymatic pretreatment, evaluating the interaction between the dyes and the functional groups formed in the polyamide fiber, after the enzymatic pretreatment. The sample without enzymatic treatment showed greater color intensity for dyeing with cotton reactive dye, when compared to samples that received enzymatic treatment, indicating that the enzyme may have compromised the bonding of the functional group to the polyamide, responsible for bonding with the reactive dye. As for dyeing with basic and acid dyes, the samples that received the enzymatic treatment showed greater color intensity, indicating that the formation of functional groups, COOH and NH₂, in the polyamide fiber was promoted by the action of the enzyme, with consequent interaction with the positive and negative groups of the dyes, respectively. The evaluation of the acid dyeing baths brought evidence that the dyeing with the acid dye can be carried out with lower dye concentrations, for better fixation of the dye in the polyamide fiber. The main conclusion of this study, for the factors studied, is that higher concentrations of enzyme and longer treatment times, significantly interfere in the increase of amine concentration in both the fabric and the bath, contributing to the improvement of properties such as hydrophilicity, dyeing and solidity, and enhancing the functionalization of the polyamide fiber, as they provide surfaces enriched with amine groups.

Keywords: Synthetic fiber. Polyamide. Functionalization. Protease. Dyeing. Experimental planning.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação das fibras têxteis.....	30
Figura 2 – Obtenção da poliamida 6 a partir do aquecimento do ácido ϵ - aminocapróico.....	34
Figura 3 – Obtenção da poliamida 6 a partir da polimerização da caprolactama.....	34
Figura 4 – Representação da molécula de poliamida 6.....	35
Figura 5 – Representação da reação de formação da poliamida 6.6 a partir de um ácido adípico e uma hexametilendiamina.....	36
Figura 6 – Representação da molécula de poliamida 6.6.....	36
Figura 7 - Ilustração simplificada das estruturas (a) Tecido de malha (tipo Jersey) (b) Tecido plano (tipo Tafetá).....	42
Figura 8 - Representação da laçada de estruturas de malharia de acordo com seus pontos.....	43
Figura 9 - Esquema de malha <i>interlock</i>	44
Figura 10 - Acidificação da poliamida.....	50
Figura 11 - Adsorção do corante para a fibra.....	50
Figura 12 - Difusão do corante da superfície para o interior da fibra.....	51
Figura 13 - Fixação do corante no interior da fibra.....	51
Figura 14 – Classificação das proteases (a) Serina-protease (b) Cisteína-protease (c) Protease aspártica (d) Estrutura proteica da carboxipeptidase.....	59
Figura 15 - Esquema global da metodologia experimental com o detalhamento dos ensaios de análise para malha e enzima, o pré-tratamento enzimático e o tingimento.....	61
Figura 16 – Fotografia da malha 100% poliamida 6 de estrutura <i>interlock</i>	62
Figura 17 – Lavação da malha de poliamida 6 com surfactante para remoção das impurezas (a) Máquina de lavar do tipo lava e seca doméstica (Electrolux) (b) Programa de lavação utilizado (c) Detalhes da lavação realizada.....	63
Figura 18 – Fotografia das amostras de poliamida nos Erlenmeyers, imersas no banho de pré-tratamento enzimático em agitador orbital.....	64
Figura 19 - Processo de pré-tratamento enzimático com protease em malha de poliamida. ...	67
Figura 20 – Incubação dos banhos dos tratamentos enzimáticos com tampão Fosfato 0,2 M pH 8,2 e Ácido Trinitrobenzenossulfônico 0,1% em agitador orbital.....	72
Figura 21 – Tingimento das amostras com corante ácido Marinho Colornylon A-RN em agitador orbital à 40°C.....	74
Figura 22 – Secagem das amostras de poliamida à temperatura ambiente.....	74
Figura 23 - Estrutura da molécula do corante Marinho Colornylon A-RN.....	75

Figura 24 – Amostras de malha de poliamida no dessecador para remoção da umidade residual.	75
Figura 25 – Secagem das amostras de poliamida, após o pré-tratamento enzimático, à temperatura ambiente.	76
Figura 26 – Ensaio de hidrofiliidade por capilaridade das amostras de poliamida, adaptado com uma proveta de 250 mL.	79
Figura 27 – Tingimento com corante reativo de algodão Vermelho Colorsupra AC-5BL em agitador orbital à 50°C.....	80
Figura 28 – Secagem das amostras de malha de poliamida, após o tingimento com corante reativo de algodão, à temperatura ambiente.	81
Figura 29 – Estrutura química do corante Reativo Vermelho 195.	81
Figura 30 – Estrutura química do corante Azul de Metileno 52015.....	82
Figura 31 - Tingimento com corante básico Azul de Metileno em agitador orbital à 50°C. ...	83
Figura 32 – Corante Azul de Metileno presente no banho de enxágue realizado com dispersante e surfactante, após o tingimento das amostras com tratamento enzimático.	83
Figura 33 – Secagem das amostras de malha de poliamida, após o tingimento com corante básico, à temperatura ambiente.	85
Figura 34 – Máquina de tingimento marca Texcontrol, modelo TC-2200.	86
Figura 35 - Curva de tingimento de malha 100% poliamida com corante ácido Marinho Colornylon A-RN.	87
Figura 36 – Reserva do banho de esgotamento, após o tingimento ácido com corante Marinho Colornylon A-RN.	88
Figura 37 – Secagem das amostras em estufa com circulação de ar a 40°C.....	88
Figura 38 – Espectrofotômetro UV-Visível conectado ao software para varredura da solução do corante ácido Marinho Colornylon A-RN.	89
Figura 39 – Curva de calibração para o corante ácido Marinho Colornylon A-RN.....	90
Figura 40 - Coloração da malha de poliamida após a lavagem doméstica.....	93
Figura 41 – Gráfico da atividade enzimática, valores médios de absorbância x tempos de reação (min).	94
Figura 42 - Gráfico da atividade da enzima Savinase considerando os primeiros quatro pontos que apresentaram linearidade.....	94
Figura 43 – Gráfico de Pareto dos efeitos principais padronizados dos parâmetros para a concentração de amina no tecido. A linha vermelha indicou o nível de significância em $p=0,05$	98

Figura 44 – Gráfico de Pareto dos efeitos principais padronizados dos parâmetros para a concentração de amina no banho. A linha vermelha indicou o nível de significância em $p=0,1$	99
Figura 45 – Análise dos fatores significativos: concentração de enzima e tempo de tratamento. (a) Para a quantidade de amina no tecido (b) Para a quantidade de amina no banho.	102
Figura 46 – Gráfico de superfície de resposta para o efeito da concentração de enzima e do tempo de tratamento na concentração de amina no tecido.	103
Figura 47 – Curva de nível da relação entre concentração de enzima e tempo de tratamento para a concentração de amina no tecido.	104
Figura 48 – Gráfico de superfície de resposta para o efeito da concentração de enzima e do tempo de tratamento na concentração de amina no banho.	105
Figura 49 – Relação entre os valores observados e os valores preditos pelo modelo para concentração de amina no tecido.	107
Figura 50 – Relação entre os valores observados e os valores preditos pelo modelo para concentração de amina no banho.	108
Figura 51 – Análise da concentração de amina no tecido ($\mu\text{Mol.L}^{-1}$).	109
Figura 52 – Atividade relativa (%) que corresponde ao número de grupos amino presente nos banhos do pré-tratamento enzimático.	110
Figura 53 – Capilaridade das amostras (a) Amostras sem tratamento enzimático (b) Amostras com tratamento enzimático.	111
Figura 54 – Comparativo de capilaridade (cm) entre os tempos de 5 e 10 min.	112
Figura 55 – Capilaridade (cm) nos tempos de 5 e 10 min para os tempos de 1, 2 e 3 h de tratamento enzimático.	113
Figura 56 – Capilaridade (cm) nos tempos de 5 e 10 min para as concentrações de 0,5, 1,5 e 2,5 g.L^{-1} de surfactante.	114
Figura 57 – Análise somatório de K/S para o tingimento com corante reativo de algodão Vermelho Colorsupra AC-5BL.	115
Figura 58 – Análise somatório de K/S para o tingimento com corante básico Azul de Metileno.	117
Figura 59 – Análise da cor dos banhos de esgotamento.	120
Figura 60 – Análise da cor dos banhos de enxágue.	121
Figura 61 – Análise somatório de K/S para o tingimento ácido com Marinho Colornylon A-RN.	122

Figura 62 – Avaliação dos tecidos testemunha de algodão alvejado após ensaio de solidez à fricção a úmido.....	127
Figura 63 – Avaliação dos corpos de prova, numerados em ordem crescente da esquerda para à direita, após ensaio de solidez à fricção a úmido.	127
Figura 64 – Avaliação dos corpos de prova tintos em relação aos tecidos testemunha 100% algodão alvejado no ensaio de solidez à lavação (a) amostra 1 (b) amostra 2 (c) amostra 3.....	128
Figura 65 - Avaliação dos corpos de prova tintos em relação aos tecidos testemunha 100% algodão alvejado no ensaio de solidez à lavação (a) amostra 4 (b) amostra 5 (c) amostra 6.....	129
Figura 66 - Avaliação dos corpos de prova tintos em relação aos tecidos testemunha 100% algodão alvejado no ensaio de solidez à lavação (a) amostra 7 (b) amostra 8 (c) amostra 9.....	129
Figura 67 - Avaliação dos corpos de prova tintos em relação aos tecidos testemunha 100% poliamida 6 no ensaio de solidez à lavação (a) amostra 1 (b) amostra 2 (c) amostra 3.	130
Figura 68 - Avaliação dos corpos de prova tintos em relação aos tecidos testemunha 100% poliamida 6 no ensaio de solidez à lavação (a) amostra 4 (b) amostra 5 (c) amostra 6.	130
Figura 69 - Avaliação dos corpos de prova tintos em relação aos tecidos testemunha 100% poliamida 6 no ensaio de solidez à lavação (a) amostra 7 (b) amostra 8 (c) amostra 9.	131
Figura 70 – Valores médios de variação de massa (%).	132
Figura 71 – Potencial zeta para as amostras de malha sem tratamento enzimático e correspondente ao tratamento em que foi utilizada a concentração de enzima de 5 g.L ⁻¹ e 1 h de tratamento.	135
Figura 72 – Análise da cor dos banhos de esgotamento.	137
Figura 73 - Análise da cor dos banhos de enxágue.....	138
Figura 74 – Análise somatório de K/S para o tingimento ácido com Marinho Colornylon A-RN.	139
Figura 75 – Atividade relativa (%) que corresponde ao número de grupos amino nos banhos enzimáticos do ensaio ao longo do tempo.	140
Figura 76 - Imagens de MEV das amostras sem tratamento enzimático, do tratamento de 1 h e do tratamento de 21 h nas ampliações de 40x, 120x, 400x e 1200x.	141

Figura 77 – Gráficos de FTIR para a amostra do tratamento 1 e a amostra sem tratamento enzimático.....	197
Figura 78 – Gráficos de FTIR para a amostra do tratamento 2 e a amostra sem tratamento enzimático.....	197
Figura 79 – Gráficos de FTIR para a amostra do tratamento 3 e a amostra sem tratamento enzimático.....	198
Figura 80 - Gráficos de FTIR para a amostra do tratamento 4 e a amostra sem tratamento enzimático.....	198
Figura 81 – Gráficos de FTIR para a amostra do tratamento 5 e a amostra sem tratamento enzimático.....	199
Figura 82 - Gráficos de FTIR para a amostra do tratamento 6 e a amostra sem tratamento enzimático.....	199
Figura 83 - Gráficos de FTIR para a amostra do tratamento 7 e a amostra sem tratamento enzimático.....	200
Figura 84 - Gráficos de FTIR para a amostra do tratamento 8 e a amostra sem tratamento enzimático.....	200
Figura 85 - Gráficos de FTIR para a amostra do tratamento 9 e a amostra sem tratamento enzimático.....	201

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Propriedades das fibras de poliamida.....	40
Quadro 2 – Atributos das fibras de poliamida.....	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades das poliamidas 6, 6.6, 6.10, 6.12, 11 e 12.	41
Tabela 2 – Enzimas utilizadas em vários processos têxteis.	54
Tabela 3 – Níveis reais e codificados das variáveis estudadas no planejamento fatorial 3^{3-1} ..	65
Tabela 4 – Volumes de enzima, surfactante e solução tampão.	66
Tabela 5 – Condições do pré-tratamento enzimático que foi conduzido ao ensaio ao longo do tempo.	67
Tabela 6 – Combinação dos produtos utilizados para realização de enxagues de teste em amostras sem tratamento enzimático.	84
Tabela 7 - Efeitos dos parâmetros estudados e resultado da análise de variância, para concentração de amina no tecido, planejamento experimental fatorial fracionário 3^{3-1}	96
Tabela 8 – Efeitos dos parâmetros estudados e resultado da análise de variância, para concentração de amina no banho, planejamento experimental fatorial fracionário 3^{3-1}	97
Tabela 9 – Análise planejamento fatorial completo 3^2 para quantidade de amina no tecido.	101
Tabela 10 – Análise planejamento fatorial completo 3^2 para quantidade de amina no banho.	101
Tabela 11 – Amostras tingidas com corante reativo de algodão com e sem tratamento enzimático e razão de K/S (K/S amostra com tratamento enzimático / K/S amostra sem tratamento).	116
Tabela 12 - Amostras tingidas com corante básico com e sem tratamento enzimático e razão de K/S (K/S amostra com tratamento enzimático / K/S amostra sem tratamento).	118
Tabela 13 - Amostras tingidas com corante ácido com tratamento (1 a 5) e sem tratamento enzimático e razão de K/S (K/S amostra com tratamento enzimático / K/S amostra sem tratamento).	123
Tabela 14 - Amostras tingidas com corante ácido com tratamento (6 a 9) e sem tratamento enzimático e razão de K/S (K/S amostra com tratamento enzimático / K/S amostra sem tratamento).	124
Tabela 15 – Notas atribuídas às amostras quanto a solidez à fricção a úmido utilizando escala de cinza.	126
Tabela 16 – Notas atribuídas às amostras quanto a solidez à lavagem utilizando escala de cinza.	128

Tabela 17 – Grau de Solidez.	131
Tabela 18 - Relação dos valores de absorbância para os três ensaios, o valor médio de absorbância, com desvio padrão, nos tempos de reação para a atividade da enzima Savinase.	193
Tabela 19 - Valores médios de absorbância e número de grupos amino, com desvio padrão, correspondente ao ensaio de concentração de amina no tecido, para as amostras que receberam tratamento enzimático.....	193
Tabela 20 – Valores de absorbância e atividade relativa (%) calculada, que corresponde ao número de grupos amino do ensaio de concentração de amina nos banhos enzimáticos.....	194
Tabela 21 – Análise de hidrofiliidade por capilaridade (cm) para os tempos de 5 e 10 min. .	195
Tabela 22 – Variação de massa das amostras antes e após o pré-tratamento enzimático, média dos três ensaios e o desvio padrão.....	195
Tabela 23 – Relação dos tempos de ensaio e as leituras de absorbância, com a atividade relativa (%) calculada, que corresponde a quantidade de grupos amino nos banhos enzimáticos do ensaio ao longo do tempo.	196

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIT	Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Abs	Absorbância
C	Concentração
C'	Número de grupos amino
CI	Colour Index
CO	Algodão
F	Superfície
FTIR	Espectrometria de Absorção no Infravermelho
GA	Glutaraldeído
ISO	Organização Internacional de Normalização
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MM	Massa Molecular
PA	Poliamida
PM	Massa do Material
RB	Relação de Banho
Tg	Temperatura de Transição Vítrea
TNBS	Ácido Trinitrobenzenossulfônico
UA	Unidade de Atividade Amilolítica
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
USA	Estados Unidos da América
V	Volume (mL)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
1.1	OBJETIVOS.....	26
1.1.1	Objetivo geral.....	26
1.1.2	Objetivos específicos	26
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
2.1	FIBRAS TÊXTEIS	28
2.1.1	Poliamida	33
2.1.1.1	<i>Tipos e formas de obtenção da poliamida</i>	<i>34</i>
2.1.1.1.1	Poliamida 6.....	34
2.1.1.1.2	Poliamida 6.6.....	35
2.1.1.1.3	Outras poliamidas	37
2.1.1.2	<i>Propriedades das poliamidas.....</i>	<i>37</i>
2.1.1.3	<i>Importância da poliamida na área têxtil</i>	<i>41</i>
2.1.1.4	<i>Aplicações</i>	<i>44</i>
2.1.1.5	<i>Beneficiamento têxtil.....</i>	<i>46</i>
2.1.1.5.1	Tingimento da poliamida	48
2.2	PROCESSOS ENZIMÁTICOS APLICADOS A TÊXTIL.....	52
2.2.1	Enzimas	55
2.2.2	Uso de enzimas em poliamida.....	56
2.2.2.1	<i>Protease</i>	<i>58</i>
3	MATERIAL E MÉTODOS	61
3.1	PRINCIPAIS MATERIAIS	62
3.2	ANÁLISES DA MALHA E ENZIMA.....	62
3.2.1	Caracterização e preparação da malha de poliamida	63
3.2.2	Caracterização da enzima	64
3.3	ENSAIOS DE PRÉ-TRATAMENTO ENZIMÁTICO	64

3.3.1	Planejamento experimental	68
3.3.2	Atividade enzimática	69
3.3.3	Quantidade de amina no banho	70
3.4	ENSAIOS ANALÍTICOS DO PRÉ-TRATAMENTO ENZIMÁTICO	72
3.4.1	Quantidade de amina no tecido	72
3.4.2	Variação de massa	75
3.4.3	Potencial zeta	76
3.4.4	MEV	77
3.4.5	FTIR	77
3.4.6	Hidrofilidade	78
3.4.6.1	<i>Hidrofilidade por capilaridade</i>	78
3.5	ENSAIOS DE TINGIMENTO	79
3.5.1	Tingimento com corante reativo de algodão	79
3.5.2	Tingimento com corante básico	81
3.5.3	Tingimento ácido	85
3.6	ENSAIOS ANALÍTICOS DO TINGIMENTO	88
3.6.1	Cor do banho	89
3.6.2	Cor do tecido	90
3.6.3	Solidez à fricção a úmido	90
3.6.4	Solidez à lavagem	91
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	92
4.1	ANÁLISES DA MALHA E ENZIMA	92
4.1.1	Caracterização da malha	92
4.1.2	Preparação da malha	93
4.1.3	Atividade enzimática	93
4.2	PRÉ-TRATAMENTO ENZIMÁTICO	95
4.2.1	Quantidade de amina no tecido e no banho	95

4.2.2	Hidrofilidade por capilaridade.....	111
4.2.3	Tingimento com corante reativo de algodão.....	115
4.2.4	Tingimento com corante básico.....	117
4.2.5	Tingimento ácido	119
4.2.5.1	<i>Cor do banho.....</i>	<i>119</i>
4.2.5.2	<i>Cor do tecido.....</i>	<i>121</i>
4.2.5.3	<i>Solidez à fricção a úmido.....</i>	<i>126</i>
4.2.5.4	<i>Solidez à lavagem</i>	<i>127</i>
4.2.6	Variação de massa	132
4.2.7	FTIR.....	133
4.2.8	Discussão do pré-tratamento enzimático	134
4.3	EFEITO DO TEMPO SOBRE A TINGIBILIDADE.....	135
4.3.1	Tingimento ácido	136
4.3.1.1	<i>Cor do banho.....</i>	<i>137</i>
4.3.1.2	<i>Cor do tecido.....</i>	<i>138</i>
4.3.1.3	<i>Quantidade de amina no banho</i>	<i>139</i>
4.3.2	MEV	140
5	CONCLUSÕES.....	143
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	145
	REFERÊNCIAS.....	146
	APÊNDICE A – Polyamide Functionalization Process: A Review	155
	APÊNDICE B – Tabelas Suplementares.....	193
	APÊNDICE C – Figuras Suplementares.....	197

1 INTRODUÇÃO

A poliamida (PA), é considerada a segunda fibra sintética mais importante depois dos poliésteres, com uma produção de cerca de 4 milhões de toneladas em 2009 e uma participação de mercado de 8,2% (ACERO *et al.*, 2012).

Nos últimos anos, houve um aumento na produção de fibras de poliamida após a crise financeira de 2007-2008. Em 2014, a produção mundial atingiu 4,55 milhões de toneladas, um aumento de 4,6%. Somente na China, a produção aumentou 215 mil toneladas. O país é o maior produtor, com uma participação de 51% da produção mundial, compreendendo 2,24 milhões de toneladas (WESOŁOWSKI; PLACHTA, 2016). Segundo Insight (2020), no ano de 2013 a produção era de 4,1 milhões de toneladas, e em 2016 a produção aumentou para 5,5 milhões de toneladas.

Em 2014, fibras de poliamida representavam 7% do montante total de fibras sintéticas produzidas em todo o mundo. São fortes concorrentes aos poliésteres em muitas áreas de aplicação. Os poliésteres são mais baratos de produzir do que as poliamidas, no entanto, fibras de poliamida com sua excelente qualidade, tem um importante papel em muitas aplicações mais exigentes (WESOŁOWSKI; PLACHTA, 2016).

A produção de fibras de poliamida tem aumentado consideravelmente devido ao aumento da demanda de diferentes setores, que correspondem a produção de tapetes, cordas, linhas de costura, sacos de dormir, redes, entre outros. As poliamidas têm muitas aplicações como membranas de (ultra) filtração, em vestuário, mobiliário, roupas descartáveis para o setor de saúde e também como componente básico de muitas peças de automóveis, como cintos de segurança (ACERO *et al.*, 2012).

As poliamidas são macromoléculas constituídas de repetições de grupos funcionais de amida (-NH – CO-), e as fibras comerciais mais populares são a poliamida 6 e a poliamida 6.6. São bem conhecidas por suas propriedades físicas excepcionais, quanto ao módulo de força, resistência bacteriana, tenacidade, estiramento, resistência à rugas e à abrasão, baixo inchamento em meio aquoso, estabilidade dimensional e elasticidade, custo relativamente baixo, processabilidade conveniente e fácil reciclagem (GASHTI *et al.*, 2013).

Aliada a uma produção crescente de fibras sintéticas, o que chama a atenção também é a busca por uma produção mais sustentável, tanto por parte das indústrias quanto por parte do próprio consumidor. O consumidor tem mudado o seu comportamento e buscado produtos que tenham sido produzidos de forma mais sustentável, por empresas que não coloquem em risco

os recursos naturais como ar, água, solo e a vida vegetal e animal dos quais a vida da sociedade depende. Com isso, as indústrias já vêm acreditando em uma abordagem preventiva que melhore a competitividade das empresas, que reduza o risco à saúde humana e ao meio ambiente, que busque atender às necessidades básicas, proporcione uma melhor qualidade de vida, minimize o uso de recursos naturais e materiais tóxicos, a geração de resíduos e a emissão de poluentes durante todo o ciclo de vida do produto ou do serviço. E fundamentalmente, que não comprometa as necessidades das futuras gerações.

O processamento têxtil baseado em biotecnologia tem ganhado maior importância, em função de rigorosas condições ambientais e de segurança industrial. A melhor aplicação estabelecida da biotecnologia aos têxteis é o uso de enzimas (PARVINZADEH, 2009). A história da tecnologia enzimática começou em 1874, quando o químico dinamarquês Christian Hansen produziu o primeiro espécime de coalho por extração de estômagos de bezerros secos com solução salina, que foi a primeira enzima usada para fins industriais. A digestão da carne pelas secreções estomacais e a conversão do amido em açúcares pelos extratos vegetais e saliva, já eram conhecidos na época. A atividade fermentativa dos microrganismos foi descoberta no século XVIII, pelo cientista francês Louis Pasteur. Em 1878, o fisiologista alemão Wilhelm Kuhne (1837 – 1900), definiu o termo enzima a partir de palavras latinas, que literalmente significam “fermento”. Em 1897, Eduard Buchner começou a estudar a capacidade de extratos de leveduras que careciam de células de levedura vivas para fermentar açúcar. Em uma série de experimentos na Universidade de Berlim, Eduard descobriu que o açúcar era fermentado mesmo quando não havia células de levedura vivas na mistura e nomeou a enzima que provocou a fermentação da sacarose “*zymase*” (BINOD *et al.*, 2013). Em termos de aplicação das enzimas, além da indústria têxtil, pode-se citar seu uso em indústria de alimentos e bebidas, na fabricação de couros e na formulação de detergentes industriais e domésticos.

Os tratamentos químicos tradicionais são substituídos por enzimáticos, devido aos primeiros serem capazes de gerar um produto de menor qualidade, com um maior custo de fabricação e que podem afetar propriedades dos têxteis. As variáveis do processo não são facilmente controláveis, podem criar condições adversas, efeitos secundários indesejáveis e/ou problemas de eliminação de resíduos, ou ainda produzir mais resíduos, além de gerar condições desagradáveis de trabalho e um maior consumo de energia na indústria têxtil (KANELLI *et al.*, 2017; PARVINZADEH; ASSEFIPOUR; KIUMARSI, 2009). O uso de enzimas resulta em muitos benefícios, como maior qualidade do produto e um menor custo de fabricação, além de menos desperdícios e menor consumo de energia. O grau em que um efeito técnico desejado é

alcançado por uma enzima, pode ser controlado por vários meios como, quantidade, temperatura e tempo. Como as enzimas são catalisadoras, a quantidade adicionada para realizar uma reação é relativamente pequena (BINOD *et al.*, 2013). As enzimas proporcionam condições mais suaves de processo, como pH e temperatura, permitindo assim a operação do processo em condições mais brandas.

O uso da biotecnologia no processamento de fibras e têxteis é reconhecido devido às suas características não tóxicas e ecológicas. O processamento enzimático é capaz de agregar valores aos têxteis tradicionais (PARVINZADEH; ASSEFIPOUR; KIUMARSI, 2009). O uso de enzimas é reconhecido por sua capacidade de substituir produtos químicos convencionais agressivos, reduzir o consumo de água e energia, reduzir o impacto ambiental, danos às fibras e reduzir custos com o tratamento de efluentes têxteis. Os cientistas veem as hidrolases como uma classe-chave de enzimas no processamento têxtil, que catalisa a hidrólise das ligações químicas. O subgrupo das hidrolases compreende amilases, celulases, pectinases, catalases e proteases, que são utilizadas em várias etapas do processamento têxtil (SHEN; SMITH, 2015).

Muitos estudos foram realizados sobre a aplicação de enzimas nas fibras naturais, incluindo a modificação da superfície do algodão para melhorar a suavidade e aparência, remover subprodutos indesejáveis do algodão não polido, dessalinização por hidrólise enzimática, tratamento enzimático de clareamento do efluente, amolecimento de fibras lenhosas durante a sua retirada, à prova de encolhimento, amolecimento, melhoria da coloração e o comportamento de lã e algodão e desengomagem de seda (BESEGATTO, COSTA, *et al.*, 2018).

O mercado de fibras sintéticas demonstra um desejo de melhoria nas propriedades destas fibras como, molhabilidade, tingibilidade com corantes solúveis em água e funcionalização de superfície para aplicações especiais (EL-BENDARY; EL-OLA; MOHARAM, 2012). Os métodos convencionais de modificação de fibras sintéticas incluem vários tratamentos térmicos, mecânicos e químicos. Recentemente, extensas pesquisas sobre modificação de fibras sintéticas usando biotecnologia são executadas. A composição química das fibras influencia sua suscetibilidade às enzimas. A modificação enzimática de fibras sintéticas melhora algumas propriedades como, aumenta a hidrofiliabilidade, melhora o conforto ao vestir, aumenta a tingibilidade, melhora o acabamento, diminui a tendência para *pilling* e aumenta a resistência a lavagem. Alguns pesquisadores mostraram que a ação enzimática pode ser alcançada em oligômeros de poliamida. Klun, Friedrich e Krzan (2003) sugeriram que as superfícies das poliamidas 6 e 6.6 podem ser modificadas por enzimas oxidativas sem reduzir

o diâmetro da fibra. Diferentes tipos de enzimas podem agir na superfície de fibras de poliamida (PARVINZADEH; ASSEFIPOUR; KIUMARSI, 2009), podem ser citadas enzimas hidrolíticas, lipases, proteases, cutinases e amidases (HERRERO *et al.*, 2012). Para Matamá, Vaz, Guebitz e Cavaco-Paulo (2006), as principais vantagens das enzimas na modificação do polímero em comparação com os métodos químicos, são as condições de reação mais suaves, levando a menos danos às fibras, controle mais fácil, processo mais amigável ao meio ambiente e transformações específicas nas superfícies do polímero.

A fibra de poliamida também tem sido considerada um suporte adequado para imobilização de enzimas, devido ao seu baixo custo e propriedades mecânicas. Em particular, o tecido de poliamida possui alta superfície específica e boa elasticidade. As suas propriedades físico químicas tais como não porosidade, resistência mecânica, propriedades de fluxo e resistência ao ataque microbiano, também favorecem o seu uso para imobilização enzimática (SONG; KIM; LEE, 2019). A imobilização ocorre apenas na superfície externa do tecido, permitindo uma melhor expressão da atividade enzimática (MOESCHEL *et al.*, 2003). Por meio de hidrólise enzimática, o grupo amino (NH_2) e grupos carboxilo (COOH), são criados na fibra de poliamida pela clivagem da ligação amida ($-\text{CONH}-$) (SONG; KIM, 2017; KANELLI *et al.*, 2017; BEZERRA *et al.*, 2015; BEGUM *et al.*, 2016). Os grupos funcionais podem interagir com enzimas usando reagentes de acoplamento específicos, como o glutaraldeído (GA). Quando a fibra de poliamida hidrolisada reage com o glutaraldeído, ocorre uma reação de base de Schiff entre um grupo aldeído ($-\text{CHO}$) do glutaraldeído e o grupo funcional amina gerado na poliamida. Então, o segundo grupo aldeído de glutaraldeído reage com um grupo funcional amina da enzima (GASHTI *et al.*, 2013; GOPINATH; SUGUNAN, 2007; BEZERRA *et al.*, 2015; BEGUM *et al.*, 2016; SASSOLAS; BLUM; LECA-BOUVIER, 2012). Consequentemente, a hidrólise do tecido de poliamida via tratamento enzimático pode melhorar sua capacidade de ser material de suporte para imobilização enzimática (SONG; KIM; LEE, 2019).

Assim, o presente trabalho visa avaliar o pré-tratamento de poliamida com protease, com o objetivo de verificar as modificações promovidas pela ação da enzima sobre a superfície da fibra, e melhorar propriedades como, hidrofiliabilidade, tingibilidade e solidez. Avaliar as interações entre os corantes reativo de algodão, básico e ácido e os grupos funcionais da fibra, por meio da quantificação de intensidade da cor dos tecidos tingidos, e associar os resultados dos tingimentos com o pré-tratamento enzimático. A crescente preocupação com o meio ambiente justifica a intensificação de estudos com enzimas em diferentes etapas do

beneficiamento têxtil. Este trabalho também visa preencher uma lacuna existente na literatura, pois quando se busca na base de dados SCOPUS, as palavras “poliamida e hidrólise enzimática”, utilizando como referência os campos título do artigo, resumo e palavras-chave, tem-se somente 165 trabalhos, e quando se soma a estas palavras a palavra “protease”, o número reduz para 37. A última atualização consultada para estes dados é a data em que os dados foram acessados, em 11 de maio de 2020. No Apêndice A, é apresentado um artigo de revisão intitulado, Polyamide Functionalization Processes: A Review.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar o desempenho do pré-tratamento enzimático com protease no processo de tingimento da malha de poliamida 6.

1.1.2 Objetivos específicos

- a) Realizar uma revisão da literatura, para identificar o estado da arte da funcionalização da fibra de poliamida;
- b) Caracterizar a enzima protease por meio da sua atividade enzimática e confirmar que a enzima está ativa para utilizá-la nos ensaios subsequentes;
- c) Estudar o pré-tratamento enzimático utilizando um planejamento experimental fatorial para os ensaios experimentais de concentração de amina no tecido e no banho, com variação dos fatores concentração de enzima, tempo de tratamento e concentração de surfactante, e avaliar a resposta do efeito da enzima sobre a poliamida, que está diretamente ligada à quantidade de amina;
- d) Caracterizar os tecidos pré-tratados comparativamente a uma amostra sem tratamento enzimático, por meio das análises: hidrofiliidade, MEV, FTIR, quantidade de amina, potencial zeta e variação de massa, e avaliar a ação da enzima sobre a superfície da fibra de poliamida;
- e) Estudar o tingimento e caracterizar as amostras pré-tratadas após o processo de tingimento, frente aos parâmetros de força colorística, solidez à fricção a úmido e à lavagem, e

verificar a interação entre os corantes e os grupos funcionais formados na fibra, após o pré-tratamento enzimático;

f) Avaliar os banhos de tingimento por análise de cor por meio dos residuais de corante nos banhos de esgotamento e enxágues.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada uma revisão sobre a fibra de poliamida, os tipos mais importantes comercialmente e suas formas de obtenção, suas características químicas, propriedades, a importância da poliamida na área têxtil e suas aplicações. Também são apresentados os processos enzimáticos aplicados na área têxtil, tanto para o beneficiamento de fibras naturais quanto de fibras sintéticas, e estudos que mostram resultados promissores para fibras sintéticas, isto é, a contribuição da aplicação de enzimas proteases sob aspectos físicos e químicos no tingimento da fibra de poliamida.

2.1 FIBRAS TÊXTEIS

A indústria têxtil está presente em todos os países e nos mais diversos segmentos (ABIT, 2019): peças de vestuário, artigos para o lar, materiais industriais, itens de proteção, entre outros. Tem uma enorme relevância nas dimensões sócio-política, econômica e cultural, ao ponto de influenciar costumes e tendências de um povo e estabelecer-se numa demanda de larga escala no mercado global (FUJITA; JORENTE, 2015).

Segundo a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT, 2019), o Brasil é a maior cadeia têxtil completa do ocidente. Só o Brasil ainda possui no sistema produtivo desde a produção das fibras, como plantação de algodão, até os desfiles de moda, passando por fiações, tecelagens, beneficiadoras, confecções e forte varejo. O faturamento da cadeia têxtil e de confecção em 2018 foi de US\$ 48,3 bilhões. O setor é o segundo maior empregador da indústria de transformação, perdendo apenas para alimentos e bebidas juntos. O Brasil é o quarto maior produtor e consumidor de denim do mundo e quarto maior produtor mundial de malhas. O país é referência mundial em design de moda praia, *jeanswear* e *homewear*, tendo crescido também os segmentos de *fitness* e *lingerie* (ABIT, 2019).

Em 2018, o setor de moda têxtil e confecções em Santa Catarina, ofereceu 159,6 mil empregos diretos (21% do total da indústria) em 9.042 estabelecimentos. O setor no mesmo ano, obteve R\$ 22,8 bilhões de valor bruto de produção (15,6% do Estado), exportou 2,4% e importou US\$ 1,59 bilhão, 9,7% do total da indústria de Santa Catarina (OBSERVATÓRIO FIESC, 2020).

Grande parte do êxito do setor têxtil, se deve a uma gama muito ampla de produtos produzidos com diversos tipos de fibras têxteis disponíveis no mercado. As fibras variam não

apenas pelo tipo químico, mas também pelas características físicas, refletindo a grande variedade de aplicações que apresentam. Muitas pessoas relacionam têxteis com vestuário e materiais para uso doméstico, como tapetes, roupas de cama e revestimento de móveis, mas na verdade os têxteis também têm muitas aplicações industriais especializadas. Estes produtos têxteis com características especiais recebem a denominação de “Têxteis Técnicos” e são produzidos principalmente por sua funcionalidade e desempenho técnico, e não somente relacionado às características estéticas e de conforto (MATHER; WARDMAN, 2011).

As fibras têxteis são caracterizadas por sua finura, são longas e muito finas. Existem inúmeras estruturas fibrosas na natureza, mas apenas aquelas que podem ser convertidas em fios são adequadas para a construção de tecidos. A maioria das fibras naturais existe como fibras descontínuas, variando de 2 a 50 cm de comprimento e 10 a 40 µm na seção transversal. As fibras descontínuas devem ser convertidas em fios por um processo de fiação, o que requer que as fibras individuais possuam algum grau de rugosidade da superfície, a fim de aderirem umas às outras no fio. A fiação de fibras descontínuas também é promovida pela finura e consistência da seção transversal da fibra. As fibras sintéticas, por outro lado, são produzidas como fios de filamentos contínuos. No entanto, às vezes, os fios de filamentos contínuos são cortados, para convertê-los em fibras descontínuas de um comprimento necessário (MATHER; WARDMAN, 2011).

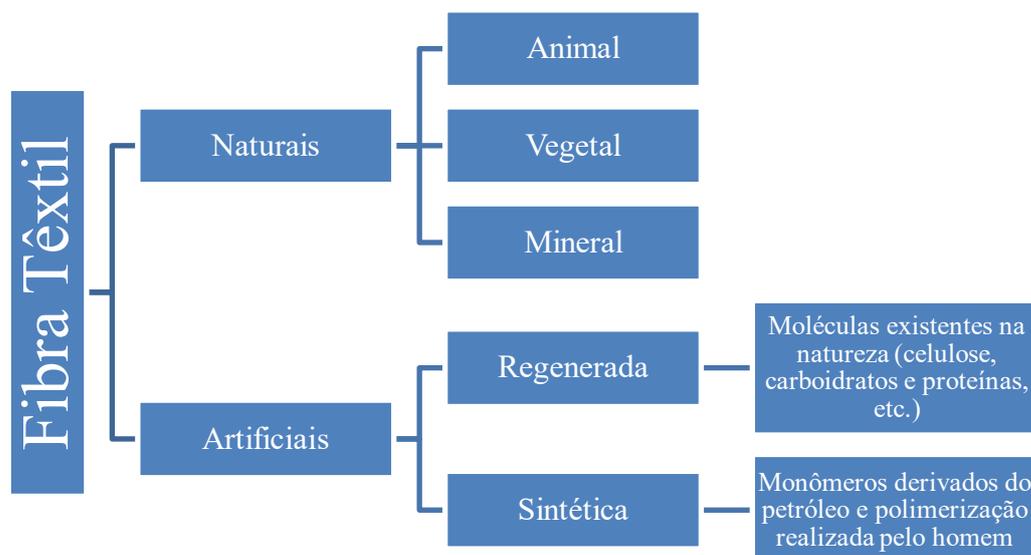
Segundo Mather e Wardman (2011), é útil classificar os vários tipos de fibras têxteis (Figura 1), e já que muitas possuem características químicas semelhantes, um dos métodos de classificação se dá de acordo com o tipo químico. As fibras naturais se enquadram em três classes químicas:

- a. Celulósicas, que são fibras obtidas de várias partes das plantas, como os caules, folhas e sementes;
- b. Fibras proteicas (queratina), que são as fibras obtidas a partir de lã, cabelo e seda;
- c. Mineral, a única fibra mineral de ocorrência natural é o amianto, mas seu uso é proibido em muitos países devido à sua toxicidade.

De acordo com os autores Mather e Wardman (2011), as fibras artificiais, também conhecidas como “fibras manufaturadas”, podem ser subdivididas em:

- a. Fibras regeneradas, que são fibras derivadas de fontes naturais compreendendo polímeros orgânicos por processamento químico, para extrair o polímero formador de fibra e conferir novas características às fibras resultantes;
- b. Fibras sintéticas, produzidas a partir de fontes não renováveis.

Figura 1 - Classificação das fibras têxteis.



Fonte: Adaptado de Gomes; Costa; Mohallem (2016).

As fibras regeneradas são principalmente de natureza celulósica, mas as fibras proteicas regeneradas, alginatos e quitina também têm áreas de nicho de mercado (WARDMAN, 2017).

Durante a segunda metade do século XIX, foram feitas várias tentativas para produzir fibras à base de celulose por modificação química, para que pudesse ser dissolvida e depois fiada como solução de fibras finas. O objetivo principal era produzir fibras que competissem com a seda em termos de finura e toque (MATHER; WARDMAN, 2011).

A dissolução da celulose pode existir em quatro formas polimórficas: celulose nativa conhecida como polimorfa celulose I; celulose II obtida por regeneração de celulose I; celulose III que é derivada do tratamento com amônia líquida da celulose I ou celulose II; e celulose IV que se refere ao tratamento térmico de celulose I ou celulose III. Na celulose regenerada, comumente chamada de hidrato de celulose, a célula unitária é uma modificação alotrópica da celulose I, designada celulose II. Este formulário é geral para todos os raions, celofanos e celulose mercerizada. Para a celulose regenerada, não apenas a estrutura deve ser formada rapidamente, mas também a organização das macromoléculas por cristalização é restringida pela extensão do emaranhado presente na solução (LEWIN, 1998).

As fibras feitas a partir de proteínas regeneradas não tiveram tanto sucesso comercial como as fibras celulósicas regeneradas, principalmente porque são relativamente fracas. As cadeias moleculares das proteínas não se alinham facilmente para formar as estruturas cristalinas ordenadas necessárias para a resistência e, embora as fibras tenham um toque macio,

devem ser usadas em misturas com outros tipos de fibras. Diferentes fontes de proteínas podem ser usadas como, amendoim, milho, soja e leite. Destas, as fibras produzidas a partir da caseína foram as mais produzidas e atingiram sua popularidade máxima nas décadas de 1930 e 1940. Posteriormente, à medida que a produção de fibras sintéticas como poliamida, poliéster e acrílico aumentou e passou a dominar o mercado, a demanda por fibras de caseína declinou rapidamente e muitos produtos foram descontinuados durante a década de 1950 (MATHER; WARDMAN, 2011).

Fibras têxteis sintéticas são definidas pela Organização Internacional de Normalização (ISO) como fibras fabricadas a partir de polímeros constituídos por elementos ou compostos químicos, em contraste com as fibras feitas de polímeros formadores de fibras que ocorrem naturalmente (MCINTYRE, 2004). As fibras sintéticas têm sua origem a partir da síntese de polímeros, os quais são fabricados a partir de pequenas moléculas orgânicas, derivadas do petróleo (CALLISTER JR, 2012).

Os tipos de fibras têxteis artificiais, sintéticas, recebem nomes genéricos baseados em grupos químicos comuns, que conferem às fibras suas propriedades características. Exemplos comuns são (WARDMAN, 2017):

- a. Poliéster, que contém o grupo - COO - ;
- b. Poliamida ou *nylon*, que contém o grupo - CONH - ;
- c. Acrílico, que contém o grupo - (CH₂ – CH . CN) - .

A produção de fibras sintéticas a partir de grânulos de polímero consiste em vários processos consecutivos. Os grânulos devem primeiro ser convertidos em uma forma líquida, como uma solução. O líquido é então extrudado (fiado) através dos minúsculos orifícios de uma fiação para formar filamentos contínuos. Os furos são geralmente circulares, com o objetivo de formar filamentos de seção transversal circular. No entanto, filamentos com seções transversais não circulares, triangular, em forma de cruz e até oca, podem ser produzidos a partir de furos de fiação com perfis correspondentes (MATHER; WARDMAN, 2015).

A fiação por fusão é o processo de extrusão mais simples, pois não é necessária adição e remoção subsequente de solvente. É, portanto, o método preferido para os polímeros que podem derreter sem degradação térmica e que são termicamente estáveis na faixa de temperaturas necessárias para a viscosidade correta de extrusão. A fiação por fusão é usada para a produção de fibras de poliamida (*nylon*), tereftalato de polietileno (poliéster) e polipropileno (MATHER; WARDMAN, 2015).

As fibras de fontes naturais são usadas há milhares de anos para produzir têxteis e produtos afins (NEEDLES, 1986). E durante séculos, a indústria têxtil utilizou exclusivamente fibras naturais como matéria prima, particularmente linho, algodão, lã e seda. De fato, no Reino Unido a indústria têxtil era dominada pela lã até o início do século XVIII, quando o algodão começou a ser importado. No final do século XIX, as primeiras fibras manufaturadas, as fibras artificiais, começaram a ser comercializadas, sendo estas fibras regeneradas de celulose extraída de madeira, como a viscose e o acetato. A indústria têxtil ganhou considerável avanço tecnológico na década de 1930 com o desenvolvimento de muitos tipos de polímeros sintéticos comercialmente importantes (MATHER; WARDMAN, 2011).

As fibras naturais são muito utilizadas na indústria têxtil, sendo a do algodão a que possui maior destaque. É uma preferência entre os jovens, já que compõe as camisetas e as calças jeans (GOMES; COSTA; MOHALLEM, 2016). É utilizado na produção de fios para a manufatura de vestuário em geral e muito utilizado na produção de produtos relacionados a cama, mesa e banho (toalhas, roupas de cama, enchimentos). E ainda em outras áreas, como gazes, cotonetes, compressas, *pads*, vestuário resistente ao fogo, toalhas higiênicas.

No início dos anos 50, a poliamida dominou quase completamente o mercado de fibras sintéticas. Em 1970, as fibras de poliéster, acrílico e polipropileno foram introduzidas no mercado e a produção mundial de fibras sintéticas aumentou mais de 50 vezes. Mesmo assim, as fibras de poliamida ainda representavam cerca de 40% da produção de fibra sintética. Desde 1975, o poliéster ultrapassou a poliamida e agora é a fibra sintética mais usada. A poliamida, no entanto, ainda tem uma importante presença comercial (MATHER; WARDMAN, 2015). O tereftalato de polietileno (PET), poliamida (PA) e poliácridonitrila (PAN) são os polímeros mais amplamente utilizados na indústria têxtil. As fibras sintéticas em geral, têm uma participação de mercado de 54,4% na indústria têxtil e tendem a ganhar ainda mais participação em comparação às fibras naturais (FISCHER-COLBRIE; HEUMANN; GUEBITZ, 2006).

Vale ressaltar que quase todas as regiões do mundo estão envolvidas na produção de fibras, embora uma quantidade considerável da produção de fibras sintéticas tenha se concentrado na China (MATHER; WARDMAN, 2011).

As fibras sintéticas, que são produzidas pelo homem, fiadas diretamente de uma solução de fiação ou de um polímero fundido, tem vantagens sobre as fibras naturais como, independem de colheita e de sazonalidade, o volume de produção é controlável e podem superar as fibras naturais em determinadas propriedades, como resistência à tração, resistência ao ataque de bactérias, fungos, insetos. Podem variar de um peso específico mais baixo a uma

secagem mais rápida e apresentam facilidade na limpeza (FISCHER-COLBRIE; HEUMANN; GUEBITZ, 2006).

A desvantagem de algumas das fibras sintéticas é sua baixa energia superficial. Isso causa problemas de molhabilidade e tingibilidade. As técnicas de modificação de superfície são realizadas principalmente para remover materiais soltos, partículas/impurezas estranhas e para melhorar a natureza hidrofílica e, assim, melhorar a capacidade de coloração (HAUSER, 2011).

2.1.1 Poliamida

Poliamida refere-se à família de polímeros chamados poliamidas lineares feitas do petróleo. São polímeros cujas unidades monoméricas constituintes são unidas pela ligação amida, - NH – CO -. Essas poliamidas que são predominantemente compostos alifáticos são membros de uma classe genérica frequentemente chamada “nylons” (MATHER; WARDMAN, 2015). O nome *nylon* é usado principalmente em países que derivam sua tecnologia de fibra direta ou indiretamente dos EUA, e poliamida em países que derivam sua tecnologia da Alemanha (DEOPURA *et al.*, 2008).

As fibras de poliamida foram as primeiras fibras sintéticas a se tornarem importantes produtos comerciais. Wallace Hume Carothers é quase invariavelmente citado como pioneiro das fibras de poliamida (MATHER; WARDMAN, 2015).

A poliamida 6 e a 6.6 são as principais poliamidas para a produção comercial de fibras e resinas. Os intermediários monoméricos correspondentes são caprolactama e o sal de hexametileno diamina e ácido adípico. A importância comercial dessas duas poliamidas estimulou considerável desenvolvimento e otimização de processos comerciais para seus monômeros (LEWIN, 1998).

A cadeia molecular da poliamida constitui-se de segmentos de polietileno $(CH_2)_n$, separados por unidades de peptídeos (NH-CO). Tem essencialmente ligações de hidrogênio e apresenta também ligações de Van der Waals. O polietileno é um polímero que apresenta cadeias altamente cristalinas.

As fibras de poliamida são materiais bastante hidrofóbicos, sendo o valor do regain, que representa o percentual de água que o material possui em relação ao seu peso seco, é de cerca de quatro por cento. Como a afinidade à água é um dos atributos que contribuem para a sensação de conforto, as fibras de poliamida não são tão confortáveis de usar quanto as fibras hidrofílicas, devido à sua baixa absorção de água (KIM; SEO, 2013).

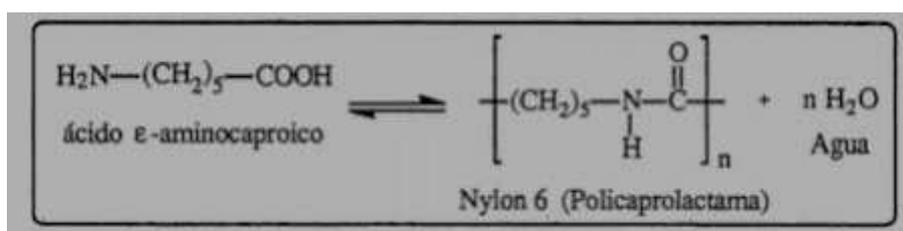
2.1.1.1 Tipos e formas de obtenção da poliamida

Os tipos mais importantes comercialmente são a poliamida 6, objeto deste trabalho, e a poliamida 6.6 (CLARK, 2011). A estrutura molecular influencia diretamente nas propriedades químicas, tintoriais e na capacidade de absorção de umidade da fibra.

2.1.1.1.1 Poliamida 6

A poliamida 6, foi inicialmente produzida a partir do aquecimento do ácido ϵ -aminocaproico e a eliminação de água entre as moléculas de natureza idênticas, formava as cadeias de poliamida (Figura 2) (JOHNSON, 2003).

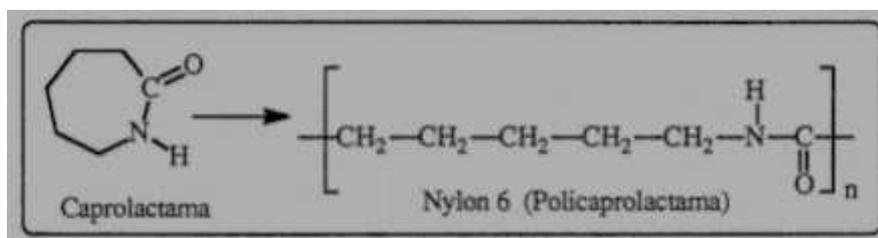
Figura 2 – Obtenção da poliamida 6 a partir do aquecimento do ácido ϵ -aminocaproico.



Fonte: Painter *et al.* (1996).

Posteriormente, descobriu-se que era possível a obtenção do mesmo produto pela abertura do anel e polimerização da caprolactama, uma amida interna (Figura 3).

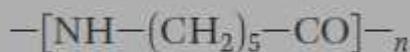
Figura 3 – Obtenção da poliamida 6 a partir da polimerização da caprolactama.



Fonte: Painter *et al.* (1996).

A molécula de poliamida 6 pode ser representada conforme demonstrado na Figura 4:

Figura 4 – Representação da molécula de poliamida 6.



Fonte: Mather; Wardman (2015).

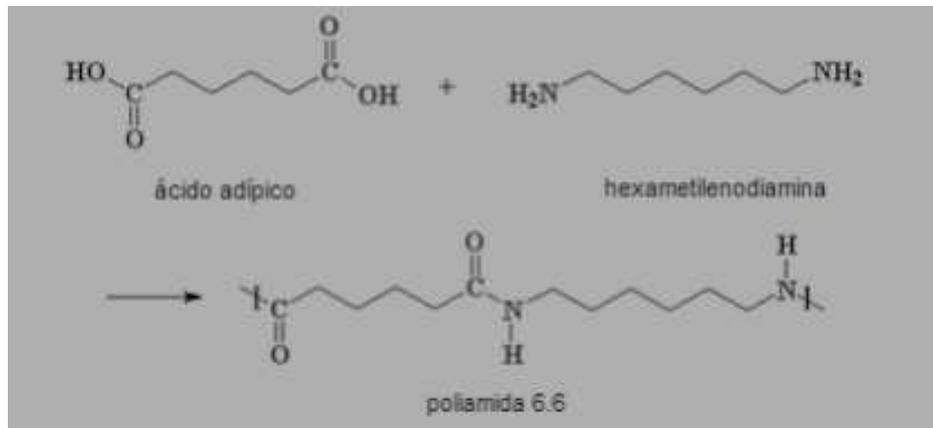
Para o processamento de poliamida 6 em fibras, a caprolactama é normalmente polimerizada por um processo hidrolítico com temperatura entre 250 e 270°C à pressão atmosférica. Numa forma completamente seca, a caprolactama não pode ser polimerizada. É necessário ácido, base ou mesmo apenas água para iniciar a polimerização. Nos processos industriais, a água é geralmente usada, pois é um inicializador barato (MATHER; WARDMAN, 2011).

Polímeros de adição, são aqueles em que durante a sua formação (isto é, reação de monômeros), não há perda de massa na forma de compostos de baixa massa molecular. Assumindo-se conversão total, a massa de polímero formado é igual à massa de monômero adicionado (CANEVAROLO JR, 2006). O polímero resultante consiste em grupos amida orientados na mesma direção. A poliamida 6 tem uma alta massa molar ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), na faixa de 14.000 a 20.000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (MARK; ATLAS; CERNIA, 1969).

2.1.1.1.2 Poliamida 6.6

A poliamida 6.6 é obtida a partir de um ácido dicarboxílico, o ácido hexanodióico (ácido adípico) que possui seis átomos de carbono, e uma diamina hexano-1,6-diamina (hexametileno diamina) que também possui seis átomos de carbono (Figura 5). O aquecimento da mistura dos dois compostos leva a eliminação de uma molécula de água entre um grupo amina e um grupo carboxílico e a formação de uma amida (JOHNSON, 2003).

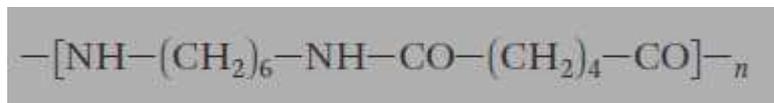
Figura 5 – Representação da reação de formação da poliamida 6.6 a partir de um ácido adípico e uma hexametilenodiamina.



Fonte: Kohan (1995).

A molécula de poliamida 6.6 pode ser representada conforme demonstrado na Figura 6.

Figura 6 – Representação da molécula de poliamida 6.6.



Fonte: Mather; Wardman (2015).

Polímeros de condensação, são aqueles originários da reação de dois grupos funcionais reativos com a eliminação de moléculas de baixa massa molar ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) como água, amônio, HCl. Como exemplo, pode-se citar a polimerização da poliamida 6.6 (hexametileno adipamida), em que há a condensação, em meio aquoso, do radical amina com o radical ácido dos materiais iniciais (hexametileno diamina e ácido adípico) formando uma ligação amida e eliminação de uma molécula de água (CANEVAROLO JR, 2006).

A poliamida 6.6 tem uma alta massa molar ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), que em média, é superior a $10.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Diferentemente da poliamida 6, cada duas ligações amida na poliamida 6.6 são orientadas na direção oposta (CLARK, 2011a).

2.1.1.1.3 Outras poliamidas

Muitas composições de poliamida alifática foram propostas em busca de polímeros de propriedades de uso final aprimoradas e vantagens de custo. Podem ser citadas as poliamidas 4, 11, 12 e a poliamida 4.6, como sendo notáveis para interesses industriais (LEWIN, 1998).

A 2-pirrolidinona é polimerizada por polimerização aniônica para formar polipirrolidinona ou poliamida 4. O processo de polimerização fornece um polímero de alta massa molar média com rendimentos de 80 a 85% em temperaturas abaixo de 60°C. A dispersão é adequada para fiação a seco, uma vez que o polímero pode ser facilmente dissolvido a temperaturas elevadas (LEWIN, 1998).

As poliamidas 6, 11 e 12 são polimerizadas por reações de adição de compostos do anel que contém grupos ácido e amina no monômero. A poliamida 6 é polimerizada a partir de 2-oxohexametilenoamina (6 carbonos). As poliamidas 11 e 12 são feitas de 11 e 12 anéis de carbono, respectivamente (SPEIGHT, 2005).

Poli (tetrametileno adipamida) ou poliamida 4.6 é preparada a partir de tetrametileno diamina e ácido adípico por polimerização em solvente orgânico ou por polimerização por fusão, seguida de polimerização em estado sólido. O polímero derrete a 295°C, cerca de 30°C acima da poliamida 6.6. Isto é mais sensível à degradação e ramificação. A volatilidade do tetrametileno diamina também dificulta o controle do equilíbrio dos grupos finais durante a polimerização. O excesso de diamina é adicionado para compensar as perdas (LEWIN, 1998).

2.1.1.2 Propriedades das poliamidas

As propriedades de uma fibra têxtil podem ser consideradas em três categorias diferentes: geométrica, física e química. Essas características são mensuráveis e quantificáveis (MCINTYRE, 2004).

As propriedades químicas das fibras de poliamida são amplamente determinadas pelos grupos amida ao longo das cadeias poliméricas. O restante das cadeias consiste em grupos metileno (- CH₂ -), que são muito menos reativos (MATHER; WARDMAN, 2015).

Todas as fibras de poliamida consistem em polímeros lineares com moléculas que são orientadas ao longo do eixo da fibra em maior ou menor grau. As propriedades da fibra são determinadas pela estrutura e pela organização molecular. A estrutura da fibra pode ser vista em três níveis diferentes. A estrutura química é determinada pela própria molécula do polímero,

pela formação da fibra durante a extrusão e pelo estiramento, e poderá influenciar em características como reatividade química, absorção de umidade, capacidade de tingibilidade e intumescimento. A estrutura fina de uma fibra relaciona a maneira como as moléculas de polímero são organizadas dentro da fibra e determina as propriedades físicas e algumas das características químicas. A morfologia bruta de uma fibra relaciona a sua aparência sob um microscópio óptico normal, portanto, apenas características na superfície da fibra e maiores que aproximadamente $0,3 \mu\text{m}$ são consideradas na morfologia bruta. Se a fibra for extrudada através de orifícios circulares de fiação, a fibra será cilíndrica em vista longitudinal. A poliamida com uma seção transversal circular e sem aditivos presentes possui um alto brilho e os tecidos finos tendem a ser translúcidos. A translucidez é aprimorada quando os tecidos estão molhados. Frequentemente, pequenos pontos pretos são visíveis na fibra. São dióxido de titânio adicionados para reduzir o brilho natural e a transparência da fibra (MCINTYRE, 2004).

Como na maioria das fibras sintéticas, as fibras de poliamida possuem regiões cristalinas e amorfas e várias fases intermediárias. O número e o arranjo dessas fases na fibra são determinados pela estrutura química da poliamida em questão e pelas condições de processamento pelas quais a fibra é fabricada (MATHER; WARDMAN, 2011). A maioria das fibras consiste em sólidos semicristalinos. Nas fibras sintéticas, o desenvolvimento das estruturas cristalinas é restringido pelas rápidas mudanças de temperatura que ocorrem durante a extrusão e o processamento. A fibra é formada pela extrusão do polímero fundido. Depois que a fibra é resfriada abaixo do seu ponto de fusão, a cristalização pode começar, mas com um resfriamento rápido, o crescimento dos cristais é inibido. Alguma diferenciação do núcleo pode ocorrer devido ao resfriamento mais rápido na superfície da fibra. Processos posteriores, que envolvem o aquecimento da fibra e o desenho, permitirão um novo rearranjo das moléculas e maior cristalinidade (MCINTYRE, 2004). Em geral, as fibras de poliamida 6.6 cristalizam mais rapidamente após a extrusão e, portanto, as fibras de poliamida 6 tendem a possuir as estruturas mais abertas (MATHER; WARDMAN, 2011).

Pensa-se que a poliamida seja uma fibra hidrofóbica. Na prática, é significativamente hidrofílica e pode absorver um pouco de água dentro da estrutura. A água é capaz de penetrar nas regiões amorfas e se ligar ao hidrogênio nos grupos amida (MCINTYRE, 2004).

A temperatura de transição vítrea (T_g) está associada as regiões amorfas e tem um efeito significativo nas propriedades físicas e de processamento dos filamentos de poliamida. A mobilidade segmentar durante a transição vítrea na poliamida está associada à flexibilidade

das seções – $(CH)_n$ -, bem como à interligação de hidrogênio intramolecular nas cadeias moleculares (DEOPURA *et al.*, 2008).

As fibras de poliamida oferecem vários atributos que tornam a fibra uma das fibras sintéticas mais populares, que incluem sua alta resistência como fibra têxtil, resistência à abrasão, brilho, resistência a produtos químicos e a óleo, lavabilidade com água, tingibilidade em uma ampla variedade de cores, elasticidade, resiliência, tecidos lisos, proporcionando leveza (LEWIN, 1998).

As características ópticas das fibras de poliamida, como brilho e opacidade, contribuem para o apelo estético dos tecidos e, portanto, para sua aceitação pelo consumidor (MCINTYRE, 2004).

A poliamida é uma fibra termoplástica, que é produzida a partir do polímero fundido e subsequente extrudado como um filamento contínuo, seguido de um desenho de fibra que visa melhorar as propriedades mecânicas (CLARK, 2011a). As propriedades da poliamida 6, citadas na literatura podem variar dependendo das condições exatas de fabricação, como taxa de extração, taxa de desenho e temperatura aplicada, mas a tenacidade e o alongamento típicos de ruptura da poliamida 6 são 29 cN.tex^{-1} e 46%, respectivamente (MORTON; HEARLE, 2008). Tanto a poliamida 6 quanto a poliamida 6.6 apresentam propriedades viscoelásticas (PANG; FANCEY, 2006; SELDÉN; DARTMAN, 1998), que se tornam mais proeminentes com o aumento da temperatura. As fibras de poliamida podem ser ajustadas por vapor ou calor seco, esse tratamento melhora a estabilidade dimensional, o desgaste e a resistência a repetidas lavagens (CLARK, 2011a).

As propriedades das fibras de poliamida são apresentadas no Quadro 1.

Quadro 1 - Propriedades das fibras de poliamida.

Massa Específica	1,14 g.cm ⁻³
Tenacidade	40 – 60 cN.tex ⁻¹ ou >90 cN.tex ⁻¹ para fios de alta tenacidade
Alongamento à Ruptura	20 – 30% ou mais de 40% para poliamida 6; 15 – 20% para fios de alta tenacidade
Elasticidade	Muito bom: 100% de recuperação para alongamento de até 8%
Temperatura de Fusão	260°C e 215°C para poliamidas 6.6 e 6, respectivamente
Resiliência	Alta
Resiliência à Abrasão	Alta
Regain	4 – 4,5%
Lavagem	Não devem ser lavadas em água quente e somente, com agitação normal. Caso contrário, a malha irá distorcer e excesso de amarrotamento será ocasionado
Resistência à Ácidos	São atacadas por ácidos fortes
Resistência à Álcalis	São resistentes à álcalis e aos solventes orgânicos mais comuns
Solubilidade	Se dissolvem em ácido metanóico concentrado, fenol e m-cresol
Oxidação Térmica	São propensos a oxidação térmica
Fotodegradação	A exposição à luz, e em particular à radiação ultravioleta, podem degradar as fibras de poliamida

Fonte: Adaptado de Mather; Wardman (2015).

As principais diferenças nas propriedades das poliamidas de interesse comercial são apresentadas na Tabela 1 (WIEBECK; HARADA, 2005).

Tabela 1 – Propriedades das poliamidas 6, 6.6, 6.10, 6.12, 11 e 12.

Tipo de poliamida	Temperatura fusão (°C)	Massa específica (g.cm⁻³)	Resistência à tração (MPa)	Módulo de flexão (MPa)	Absorção de água (%) em 24 h de imersão
6	215	1,14	83	2758	1,7
6.6	252	1,15	83	2826	1,5
6.10	215	1,08	62	2413	0,5
6.12	210	1,07	59	1999	0,4
11	185	1,04	55	1241	0,3
12	177	1,02	52	1172	0,25

Fonte: Adaptado de Wiebeck; Harada (2005).

A combinação do grau superior de cristalinidade e o maior número de ligações de hidrogênio nas poliamidas 6 e 6.6, conduzem a uma superior atração intermolecular e, conseqüentemente, no aumento da resistência mecânica e térmica dessas poliamidas em relação às poliamidas 6.10, 11, 12 e outras de unidades repetitivas mais longas. No entanto, estas últimas poliamidas são mais resistentes à absorção de água (WIEBECK; HARADA, 2005).

As poliamidas 6 e 6.6 possuem a máxima rigidez, força e resistência ao calor de todos os tipos de poliamida. O tipo 6.6 tem uma temperatura de fusão mais alta, enquanto o tipo 6 tem uma maior resistência ao impacto e melhor processabilidade (SPEIGHT, 2005).

É relevante citar que esse tipo de fibra é hidrocópico, ou seja, absorventes de água e influenciam na cinética de cristalização do material, resultando na variação do grau de cristalinidade de acordo com o teor de umidade durante o processamento da poliamida (ALVES, 2017).

2.1.1.3 Importância da poliamida na área têxtil

O comportamento térmico do polímero e fibra de poliamida é de fundamental importância como condição determinante de fabricação e conversão em tecido de uso (MCINTYRE, 2004).

Como alguns motivos que tornam as poliamidas bastante aplicáveis na área têxtil, pode-se citar, a elevada retenção de aparência devido à excelente resiliência, a alta resistência a sujeira, desgaste, produtos químicos e a facilidade de limpeza.

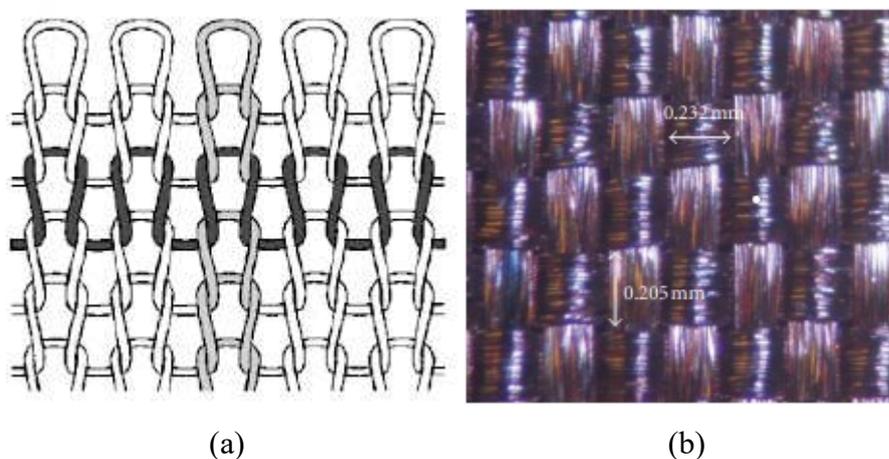
Uma tendência da moda para roupas de vestuário elástico, explorou as características da poliamida em combinação com fibras de elastano, como a Lycra®, produzido pela DuPont

(MCINTYRE, 2004). A poliamida é amplamente usada em meias e *lingerie* para mulheres, devido seu alto alongamento e excelente qualidade de recuperação elástica. Também é usada como roupas esportivas, jaquetas, saias, capas de chuva, roupas de esqui e neve, blusões e roupas infantis (DEOPURA *et al.*, 2008).

As aplicações mencionadas, estão diretamente relacionadas a fibra que corresponde a matéria prima utilizada na elaboração das estruturas têxteis, que podem ser de tecido plano, malha ou não tecido.

Malharia e tecelagem são as etapas de entrelaçamento dos fios para compor tecidos e malhas, respectivamente (Figura 7). As malhas são feitas por pontos laçados de um ou vários fios, enquanto os tecidos planos consistem de dois sistemas de fios, trama e urdume, que são perpendiculares entre si (capazes de formar um ângulo reto de 90° C) (WULFHORST; VEIT; GRIES, 2006). Antes, porém, da tecelagem de tecidos planos, os fios de urdume são reforçados com agentes de colagem (engomagem), para que adquiram uma resistência mínima à abrasão e não quebrem durante as flutuações de tensão no tear (FAASEN; VAN HARTEN, 1966).

Figura 7 - Ilustração simplificada das estruturas (a) Tecido de malha (tipo Jersey) (b) Tecido plano (tipo Tafetá).



Fonte: (a) Adaptado de Wulforth; Veit; Gries (2006) (b) Mantash *et al.* (2012).

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

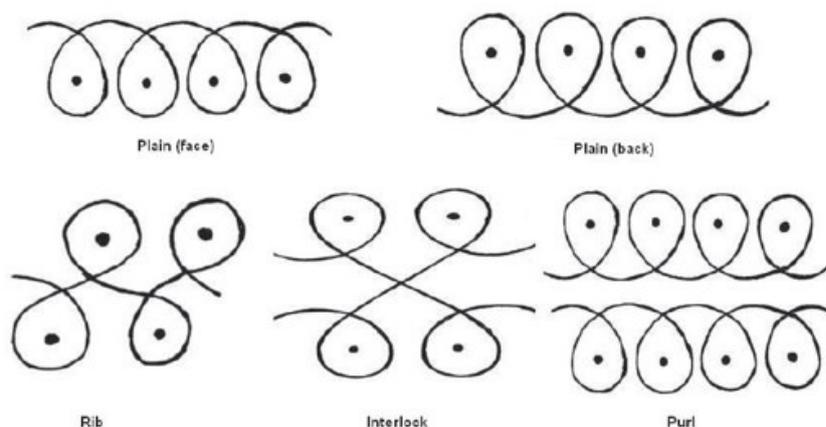
No processo de tricotagem, com o auxílio de agulhas, o fio é convertido em laçadas entrelaçadas no sentido vertical. A direção do movimento do fio durante a formação da laçada

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

A malharia por trama é o tipo mais empregado, sendo utilizado na produção de substratos destinados para a confecção de vestuário em geral, especialmente camisetas, calças etc., inclusive roupas de cama. As malhas por urdume tem sua importância na produção de rendas e meias calças, por exemplo (SPENCER, 2001).

No setor da malharia por trama, encontram-se quatro estruturas básicas, delas originam-se seus derivados. Segundo Spencer (2001), as quatro estruturas são: *jersey*, *rib*, *interlock* e ponto esquerdo (*purl*), conforme Figura 8.

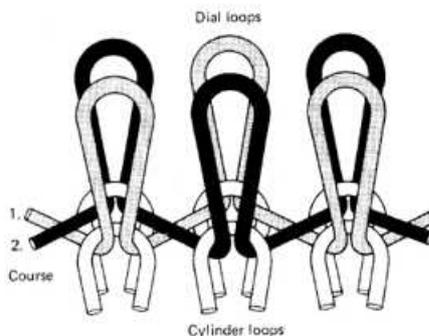
Figura 8 - Representação da laçada de estruturas de malharia de acordo com seus pontos.



Fonte: Ray (2011).

A malha *interlock*, que é a estrutura de malha que foi utilizada neste trabalho experimental, é definida por possuir as duas faces iguais (Figura 9). Da mesma forma que o *rib* é produzido por teares duplafrentura, podendo ser retilínea ou circular, mas geralmente circular. Nesse sistema cada frontura possui dois jogos de cames e uma de agulhas. A diferença entre *rib* e *interlock* é dada pelas disposições das agulhas no cilindro e no disco, sendo localizadas frente a frente, onde para trabalhar devem ser ativadas de forma intercalada (RAY, 2011).

Figura 9 - Esquema de malha *interlock*.



Fonte: Ray (2011).

A malha, por conta do entrelaçamento de fios, possui a maleabilidade necessária que permite seu uso em peças confortáveis e despojadas. O vestuário esportivo e a moda praia são dois segmentos que mais utilizam esta base devido ao conforto e flexibilidade que ela oferece. A poliamida, por outro lado, possui excelentes propriedades de recuperação, o que a torna o material ideal para roupas de malha, nas quais é importante uma melhor adaptação e retenção de formas (DEOPURA *et al.*, 2008). A poliamida é uma fibra versátil que pode ser usada em uma ampla gama de aplicações: roupas de moda, esportes funcionais e roupas de lazer, meias femininas, *lingeries* (DEOPURA *et al.*, 2008).

2.1.1.4 Aplicações

As fibras de poliamida são extrudadas com uma variedade de formas de seção transversal. O mais comum é a seção transversal redonda convencional a partir de um furo circular de feira. Isso é preferido por força em aplicações industriais e vestuário onde o brilho pode ser modificado pela adição de dióxido de titânio ao polímero antes da extrusão. A adição do dióxido de titânio reduz o brilho inerente das fibras de poliamida, bem como reduz sua transparência (MCINTYRE, 2004).

O processo de fabricação da fibra, em combinação com o processamento e o acabamento adicionais, resulta em uma estrutura de fibra definitiva em relação à estrutura e ordem molecular, da qual surgem as propriedades da fibra e, finalmente, a sua capacidade de uso. Dessa maneira, as propriedades finais do produto acabado são determinadas em termos de propriedades da fibra. A forma e constituição externas das fibras conferem à fibra certas propriedades que são vantajosas para certos produtos. Características das poliamidas para o vestuário, são apresentadas no Quadro 2 (DEOPURA *et al.*, 2008).

Quadro 2 – Atributos das fibras de poliamida.

Características das poliamidas
Leve e resistente
Elástica
Durável
Fácil de limpar, pois a sujeira não impregna, seca rapidamente
Resistente à abrasão e produtos químicos
Baixa absorção de umidade
Os fios de filamentos fornecem tecidos suaves, macios e duradouros
Fios emprestam tecidos leves e térmicos

Fonte: Adaptado de Deopura *et al.* (2008).

No setor de vestuário, o mercado básico de poliamida permaneceu meia-calça, *lingerie* e moda praia, mas as mudanças na moda e a maior importância das roupas de lazer abriram novas áreas para as poliamidas. Estas, por sua vez, também foram utilizadas em outras aplicações como *leggings*, roupas esportivas e de esqui (MCINTYRE, 2004). Devido a estes atributos, a fibra de poliamida é amplamente utilizada em roupas como meias, blusas, vestidos, forros de peças de vestuário, roupas íntimas, capas de chuva, corta-vento, roupas de banho e de ciclismo (LEWIN, 1998).

Excelentes propriedades mecânicas, força, resistência à fadiga e boa adesão à borracha são razões para a predominância de fibras de poliamida para aplicações industriais e para uso em carcaças de pneus de caminhões e aviões. Outras aplicações incluem tecidos para estofamento, assento, cintos, paraquedas, cordas, linhas de pesca, redes, sacos de dormir, lonas, tendas, fios, linhas de pesca monofilamento e fio dental. Sua alta resistência, tenacidade e resistência à abrasão, são principais fatores para a seleção de fibras de poliamida para uma ampla gama de aplicações militares (LEWIN, 1998).

As fibras de poliamida têm aplicações em diversos segmentos como, automotivos, engenharia civil e mecânica, aeronáutica e aeroespacial, eletrônica, utensílios domésticos, moveleira e de eletrodomésticos, substituindo peças confeccionadas em metais, por possuir elevada resistência mecânica e ao desgaste, ser mais leve e não enferrujar, além de não necessitar de lubrificação com graxas e óleos, por exemplo. Sendo as poliamidas 6 altamente utilizadas no segmento automotivo, elétrico e têxtil para produzir uma variedade de produtos de uso diário. Devido a essas propriedades de adequação, são altamente utilizadas no segmento de roupas, equipamentos, tapetes.

Das fibras sintéticas, a poliamida é bastante suscetível à fotodegradação pela luz do sol, o que limita o seu uso em aplicações externas. É provável que cisão da ligação amida ocorra em um estágio inicial, seguido por reação dos radicais carbonila e amina com os grupos metileno, em reações possivelmente envolvendo oxigênio. O resultado da degradação é perda de resistência à tração e amarelecimento significativo. As fibras de poliamida destinadas para uso externo contém estabilizadores de luz, que são adicionados na etapa de polimerização (MATHER; WARDMAN, 2011). O efeito é particularmente pronunciado em fibras finas com uma área de superfície alta. A extensão da fotodegradação depende da intensidade e a distribuição espectral da luz. A umidade, a qualidade do ar e a presença de substâncias, sobre ou na fibra, que podem fotobilizá-la, também são fatores. Luz com comprimento de onda inferior a 300 nm, possui uma energia mais alta e é particularmente eficaz na promoção da degradação (MCINTYRE, 2004).

As fibras de poliamida estão disponíveis em uma ampla gama de densidades lineares e seções transversais: microfibras ultrafinas de menos de 1,0 dtex para artigos leves como, meias e *lingeries*, e fibras grossas de até 2100 dtex para artigos robustos como, malas, mochilas e sapatos (DEOPURA *et al.*, 2008).

2.1.1.5 Beneficiamento têxtil

O processo de beneficiamento têxtil, compreende um conjunto de operações a que um material têxtil é submetido após a sua fabricação, até ficar pronto para a confecção ou para o uso pelo consumidor. Tem como objetivo melhorar características visuais e de toque do material e transformá-lo a partir do estado cru em artigos brancos, tintos, estampados e acabados, e pode ser dividido em três etapas: Preparação, Tingimento e Acabamento.

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

Comparados com lã e algodão, os procedimentos de lavagem de fibras sintéticas são relativamente simples, pois essas fibras contêm menos impurezas. As fibras de poliamida e poliéster geralmente são lavadas usando um poli (oxietileno) alquil sulfato e carbonato de sódio (SHORE, 2002).

O tingimento é etapa característica do beneficiamento secundário. A intenção é conferir cor aos substratos, diferente da coloração natural, de modo a produzir artigos únicos e diferenciados, como forma de design da superfície têxtil (DAMASCENO; SILVA; FRANCISCO, 2010) e agregar valor ao produto (CHATAIGNIER, 2006). A indústria tem por objetivo tornar a coloração do tecido diferente do natural, realizando-a de uma forma integral (CHATAIGNIER, 2006). Para que tal efeito seja possível, o processo de tingimento necessita de corantes, químicos auxiliares e equipamentos que proporcionem um ambiente adequado (agitação e temperatura), para que ocorra a coloração (BOARD, 2017).

O acabamento tem como objetivo proporcionar ao material têxtil as características finais próprias para o mercado consumidor. É possível obter tecidos com características como: encorpamento, brilho, impermeabilidade, repelência, rigidez, toque mais macio, resistência, entre outros. Estas características são incorporadas ao substrato têxtil, de acordo com as necessidades exigidas pelo seu uso final.

Em relação ao meio ambiente, as organizações utilizam recursos naturais para produzir seus artefatos ou prestar serviços. Nesses processos os recursos não são totalmente aproveitados: há a geração de resíduos e emissões, porque “100% de conversão ou transferência de recursos raramente é possível” (UNIDO/UNEP, 2004). E são esses resíduos e/ou emissões que, quando dispostos no ambiente, geram a poluição. Segundo Vilela Jr; Demajorovic (2006), esse sistema aberto (em que uma extremidade – *input* – entram insumos como, matérias-primas, água e energia, enquanto da outra extremidade – *output* – saem produtos, bens, serviços e rejeitos), só pode funcionar indefinidamente se não houver limitações nas entradas e saídas e/ou se a produção for estacionária. Como a realidade não é essa, pois o planeta é um sistema fechado (excetuando a luz solar), os processos industriais carecem de reestruturação em face da escassez de recursos e da deterioração ambiental (PEREIRA; SANT’ANNA, 2018).

A cadeia têxtil, tem como uma das principais características o emprego de grandes volumes de água em seus processos, com diferentes temperaturas e com vasta variabilidade de agentes químicos (MUTHU, 2017). No entanto, o setor vem buscando por alternativas com o objetivo de preservar energia e água, e minimizar a geração de resíduos. Neste sentido, bioprocessos vem sendo estudados como opção para diminuição de danos e do impacto ambiental, além de possíveis novas descobertas para outras aplicações para fios, tecidos e produtos confeccionados.

A biotecnologia industrial tem o potencial de atender a muitos critérios-chave da produção têxtil mais ecológica. Os problemas associados à indústria têxtil são uma das

principais preocupações da comunidade química verde de hoje. A arena global de pesquisa têxtil está ansiosa para encontrar alternativas sustentáveis, para as restrições ambientais e econômicas existentes. Embora as aplicações enzimáticas no processamento têxtil tenham sido iniciadas há muito tempo, recentemente houve um aumento significativo na busca de tecnologias baseadas em enzimas, como alternativas para as técnicas existentes de processamento têxtil. Os pesquisadores estão tentando encontrar as enzimas mais adequadas para as várias etapas do processo têxtil (SHAHID *et al.*, 2016).

2.1.1.5.1 Tingimento da poliamida

Os filamentos de poliamida são relativamente livres de impurezas. A lavagem com um detergente e carbonato de sódio (Na_2CO_3) a 70°C , é capaz de remover os acabamentos rotativos e os lubrificantes presentes nos filamentos (BROADBENT, 2001).

Há vários tipos de poliamida, mas as que podem ser tingidas são a poliamida 6 e a poliamida 6.6. Estas têm uma temperatura de transição vítrea baixa, o que facilita o tingimento e têm grupos terminais amino e carboxílico. Tal como a lã em meio ácido, os grupos amino transformam-se em amônio e os grupos carboxílicos permanecem na forma ácida, sendo portanto, os grupos iônicos disponíveis para formar ligações com o corante (GOMES, 2008).

Em muitos aspectos, o tingimento da poliamida 6 com corantes ácidos se assemelha ao da poliamida 6.6. A lavagem do monômero de caprolactama que não reagiu após a fiação do filamento, fornece uma fibra mais porosa, que é mais fácil de tingir do que a poliamida 6.6. A poliamida 6 é mais amorfa e tem um ponto de fusão mais baixo que a poliamida 6.6. Pode ser ajustado a temperaturas mais baixas. A estrutura da fibra mais aberta e o maior conteúdo do grupo amino resultam em maiores taxas de exaustão do corante, melhor acúmulo de corante e melhor migração durante o tingimento com corantes ácidos (BROADBENT, 2001).

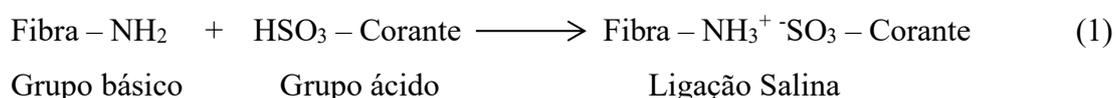
A poliamida 6 pode ser facilmente tingida por corantes ácidos, dispersos, cromados e a cuba, devido aos grupos hidrofílicos presentes nas cadeias moleculares. A poliamida 6.6 pode ser tingida por dispersão, bem como com corantes ácidos (CLARK, 2011). Entretanto, a poliamida 6 é principalmente tingida com corantes ácidos, pois os grupos amino são locais de corantes altamente ativos. O outro grupo funcional, o grupo terminal carboxílico, forma apenas um grupo ácido fraco e, portanto, não pode atrair corantes básicos ou catiônicos na poliamida 6 (DEOPURA *et al.*, 2008).

Muitos dos corantes ácidos utilizados no tingimento de poliamida foram desenvolvidos pela primeira vez para tingir lã e, como os corantes ácidos de lã, também são classificados de acordo com a substantividade da poliamida em um determinado pH de tingimento. Existem três grupos principais (BROADBENT, 2001).

- a. Corantes de baixa massa molecular e baixa substantividade para a poliamida a pH 6 -7. Embora esses corantes tenham uma boa migração durante o tingimento, exigem um banho de corante ácido contendo ácido acético ou fórmico para uma boa exaustão;
- b. Corantes com substantividade moderada para a poliamida e boa exaustão quando aplicados a pH 3 – 5 na presença de ácido acético. Esses corantes têm boa resistência à lavagem de poliamida;
- c. Corantes de maior massa molecular e alta substantividade para a poliamida, mesmo em solução neutra. O tingimento é geralmente de pH 6,5 a 7,0, na presença de acetato de amônio (BROADBENT, 2001).

Tanto a poliamida 6 como a poliamida 6.6, dependem dos grupos amínicos terminais para fixar os corantes aniônicos. Exceto os corantes dispersos, todas as demais classes de corantes usadas para as poliamidas são aniônicas. Corante aniônico é aquele cuja parte colorida tem carga negativa. Entende-se por afinidade tintorial, a propriedade dos corantes de atração para a fibra para com esta estabelecerem ligações químicas (fixação) (GASI, 2010).

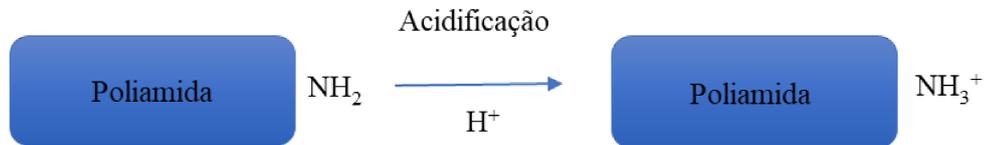
Os corantes ácidos contêm usualmente –SO₃H em sua estrutura e são usados em fibras que contêm grupos básicos que podem interagir com estes agrupamentos ácidos. As fibras que contêm grupos aminos livres (-NH₂) são tingidas com corantes ácidos (REVELLO, 2002). A reação apresentada na Equação 1 demonstra o grupo amino livre da fibra, que na presença do grupo ácido do corante forma a ligação salina.



O mecanismo de tingimento pode ser dividido em quatro fases:

Primeira fase: a passagem do corante do banho de tingimento para a superfície da fibra e consequente acidificação dos grupos NH₂, para a formação dos grupos NH₃⁺, grupos catiônicos. Na Figura 10 é ilustrada esta primeira fase:

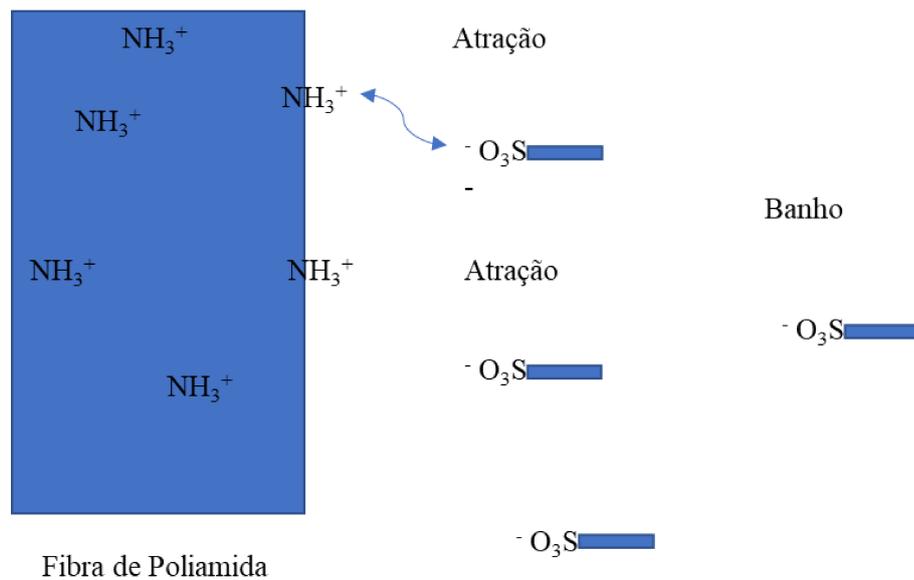
Figura 10 - Acidificação da poliamida.



Fonte: Sánchez; Garrido; Morell (1981).

Segunda fase: adsorção do corante do banho para a superfície da fibra, pelas regiões mais acessíveis da fibra, através do choque das moléculas de corante com a fibra causada pela agitação do banho, pela temperatura e pela atração das cargas negativas do corante com as positivas da fibra. Na Figura 11 é apresentada esta fase.

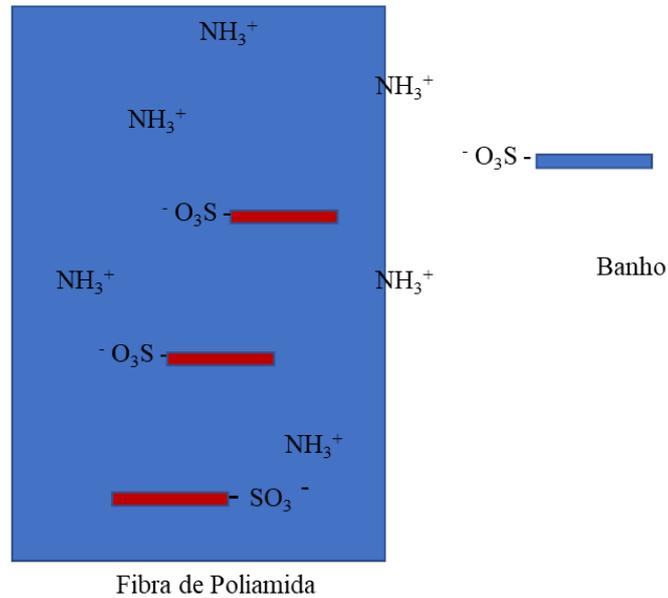
Figura 11 - Adsorção do corante para a fibra.



Fonte: Adaptado de Gasi (2010).

Terceira fase: difusão do corante da superfície da fibra para o seu interior. A difusão dos corantes nas fibras e sua adsorção máxima dependem fortemente da estrutura física e química da fibra e de sua capacidade de ser modificada antes ou durante o tingimento (Figura 12).

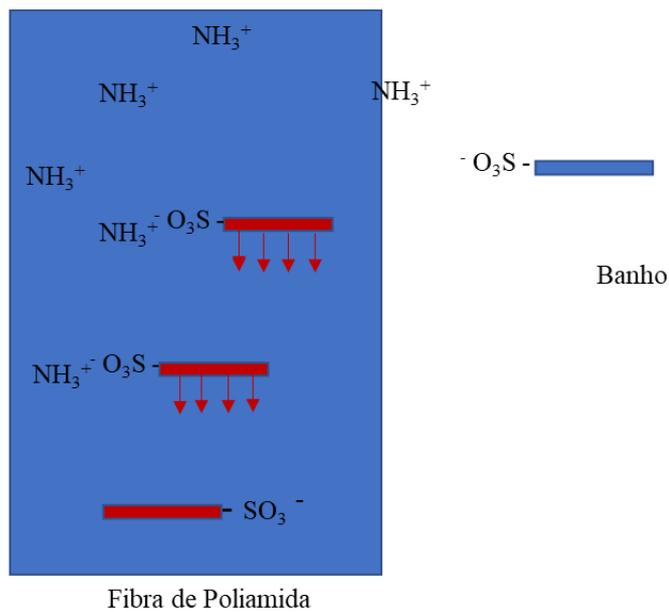
Figura 12 - Difusão do corante da superfície para o interior da fibra.



Fonte: Adaptado de Gasi (2010).

Quarta fase: fixação do corante no interior da fibra (Figura 13). Resultante da atração entre as cargas dos átomos, a positiva e a negativa, que resulta na transferência dos elétrons, isto é, a ligação iônica entre o corante e a fibra de poliamida.

Figura 13 - Fixação do corante no interior da fibra.



Fonte: Adaptado de Gasi (2010).

2.2 PROCESSOS ENZIMÁTICOS APLICADOS A TÊXTIL

A crescente conscientização e regulamentação ambiental, tornam as enzimas uma boa alternativa para substituir processos químicos convencionais, especialmente aqueles que utilizam grandes quantidades de produtos químicos tóxicos e energia. As vantagens dos processos enzimáticos incluem eficiência comprovada, mesmo em condições de processamento suave, pois reduz o consumo de energia e faz uso de produtos biodegradáveis. As enzimas, como biocatalisadores, têm sido amplamente aceitas em várias indústrias devido à especificidade do substrato e o seu uso é especialmente reconhecido no processamento têxtil, por sua capacidade de substituir produtos químicos convencionais agressivos, reduzir o consumo de água e energia, e melhorar a qualidade estética (BESEGATTO *et al.*, 2018).

As enzimas se tornaram parte integrante do processamento têxtil. Existem duas aplicações enzimáticas bem estabelecidas na indústria têxtil. Em primeiro lugar, na área da preparação, as amilases são comumente usadas para o processo de degomagem (remoção de gomas de amido em fibras naturais) e, em segundo lugar, na área do acabamento, as celulases são usadas para amaciamento, biopolimento e redução da propensão a *pilling*, para produtos de algodão (SHAIKH, 2010).

As fibras sintéticas são amplamente utilizadas na indústria têxtil, no entanto, sua alta hidrofobicidade é uma desvantagem que precisa ser considerada. A diminuição da hidrofobicidade pode ser alcançada por meio de uma “raiz verde”, usando-se enzimas como biocatalisadores (KANELLI *et al.*, 2017).

A economia verde é vista como uma forma de gerir os recursos naturais de forma sustentável, com menos impactos ambientais negativos, aumento da eficiência dos recursos e redução do desperdício (PEREIRA; SANT’ANNA, 2018).

Vemos a implementação de políticas de economia verde dos países que procuram aplicá-los para a transição rumo ao desenvolvimento sustentável como um empreendimento comum, e nós reconhecemos que cada país pode escolher uma abordagem adequada em conformidade com planos nacionais de desenvolvimento sustentável, estratégias e prioridades (NAÇÕES UNIDAS, 2012).

As questões ambientais são um assunto bastante discutido e de amplitude global. O consumidor está cada vez mais preocupado em adquirir produtos que tenham sido produzidos de forma mais sustentável e com isso, as empresas também acabam sendo intimadas a integrar os objetivos ambientais aos processos de produção, a fim de reduzir os resíduos e as emissões em termos de quantidade e periculosidade.

O desenvolvimento sustentável, é o desenvolvimento que encontra as necessidades atuais sem comprometer a habilidade das futuras gerações de atender suas próprias necessidades (ONU, 2020).

Quimicamente a fibra de algodão contém celulose e de 4 a 12% de impurezas naturais, que fornecem proteção hidrofóbica e uma superfície lubrificada para processamento (AGRAWAL, 2005; NIAZ *et al.*, 2011). Assim, antes do processo de tingimento, os materiais naturais não celulósicos devem ser removidos. O algodão cru deve ser limpo e convertido em algodão hidrofílico para obter excelente absorção e uniformidade de cor. O processo industrial clássico de preparação compreende uma lavagem alcalina com hidróxido de sódio (NaOH) a altas temperaturas, acompanhada de lavagem e branqueamento com agentes químicos (VARADARAJAN; VENKATACHALAM, 2016). Com a introdução de tratamentos enzimáticos chamados de biopurga e biobranqueamento em fibras vegetais, se deu início a um processamento têxtil mais sustentável, com tecnologia limpa e ganhos ambientais. Em biopurga, pectinases podem ser empregadas para remoção de pectina, proteases para proteínas, lipases para óleos e gorduras, xilanases para hemicelulose etc., de maneira pura ou associada (SHAHID, MOHAMMAD, *et al.*, 2016). Catalase, glicose oxidase e lacase são exemplos de enzimas promissoras para o biobranqueamento. (VARADARAJAN e VENKATACHALAM, 2016). A seleção das linhas enzimáticas baseia-se no pH, temperatura requerida, tempo e qualidade do produto necessária (HOONDAL *et al.*, 2002).

Os produtos jeans têm um significado importante na roupa de todas as gerações e de todos os grupos sociais. Um dos métodos comuns de tratamento é obter uma aparência de roupas lavadas. Para alcançar esse objetivo, a pedra-pomes foi usada por um longo tempo como único agente abrasivo, tem massa específica inferior a 1 g.cm^{-3} , que flutua devido à porosidade. O mecanismo da ação é bastante simples, pois esfrega certas partes do jeans e o atrito constante remove parcialmente as cores e as superfícies polidas (ŠIMIĆ; SOLJAČIĆ; PUŠIĆ, 2015). A introdução de enzimas celulasas, pode reduzir ou substituir completamente o uso de pedra-pomes, uma pequena quantidade de enzima pode substituir vários quilos de pedra (BUNIĆ, 1992). A celulase apresenta muitas vantagens sobre outros agentes, ao finalizar o jeans (ŠIMIĆ; SOLJAČIĆ; PUŠIĆ, 2015):

- a. Reduzir a utilização de pedra e reduzir o pó durante o seu funcionamento;
- b. Menor índice de destruição de máquinas;
- c. Aumentar a capacidade de carga da máquina para 50%;
- d. Reduzir o dano às roupas resultante do atrito com a pedra;

- e. Reduzir o tempo necessário, para remover o pó da roupa e;
- f. Reduzir o problema das águas residuais (ŠIMIĆ; SOLJAČIĆ; PUŠIĆ, 2015).

De fato, o emprego de enzimas tem ganhado notoriedade no tratamento de substratos têxteis. Shaikh (2010), afirma que o pré-tratamento enzimático no beneficiamento, pode ser aplicado durante a desengomagem e ao final, durante o acabamento, com amilases e celulases, respectivamente, com ganhos nas características pretendidas ao material, como maciez, aspectos do biopolimento e redução da quantidade de *pilling* para artigos de algodão, por exemplo. Na Tabela 2 são apresentadas as principais enzimas utilizadas em aplicações têxteis.

Tabela 2 – Enzimas utilizadas em vários processos têxteis.

Categoria de enzimas	Enzimas Específicas	Processo
Hidrolase	Amilase Lipase	Desengomagem
Hidrolase	Pectinase Protease Celulase Cutinase	Limpeza
Oxidoreductase	Catalase Ariesterase Glucose oxidase Lacase	Branqueamento
Hidrolase	Xilanase	Tingimento
Oxidoreductase	Catalase	Tingimento
Hidrolase	Protease Amilase Lipase Diasterase	Tingimento
Oxidoreductase	Catalase	Acabamento
Hidrolase	Celulase Lipase	Acabamento

Fonte: Rahman *et al.* (2020).

Além do uso das enzimas em fibras naturais, muitos estudos também vêm demonstrando resultados promissores em fibras sintéticas.

Usluoglu e Arabaci (2014) combinaram a purga e o bioprocesso de branqueamento de tecidos de algodão / poliamida (CO / PA) em um único banho com enzimas (lipase, protease,

celulase e pectinase) e ácido peracético. Os autores descobriram que o tratamento a 60°C por 45 min a pH 7,5, forneceu ao tecido umidificação de alta qualidade, brancura excepcional e maior resistência à tração num menor período, temperatura mais baixa (de 98 a 60°C) e menor consumo de álcalis do que o habitual (BESEGATTO, COSTA, *et al.*, 2018).

Segundo Parvinzadeh (2009), os resultados para a análise espectrofotométrica UV-visível nas soluções de banho de corante, para a poliamida 6 tratada com soluções de protease de 1%, 2%, 4% e 6% por 80 min, mostraram que o tratamento enzimático aumentou a absorção do corante ácido e dispersou os corantes na fibra. Esses resultados são semelhantes aos obtidos para a recuperação de umidade.

Para Parvinzadeh, Assefipour, Kiumarsi (2009), os resultados mostraram maior exaustão do banho de corante nas amostras de tecidos de poliamida 6.6, tratadas com soluções enzimáticas a 3%, em comparação com as não tratadas. Qualquer aumento nas concentrações de enzima, resultou no aumento da exaustão do banho de corante. Isso confirma que a protease catalisa a ação ocorrida nas regiões amorfas das cadeias de poliamida, produzindo mais grupos funcionais livres na superfície, o que, por sua vez, melhora a suscetibilidade à atração de corantes reativos e ácidos.

2.2.1 Enzimas

As enzimas são proteínas com atividade catalítica, capazes de catalisar uma reação química. Possuem a capacidade de converter uma substância, substrato, em outra, produto. Muitas enzimas são consideradas extremamente específicas, sendo capazes de agir sobre um único tipo de substrato. Para se quantificar uma determinada enzima, é necessário utilizar o substrato específico para esta. Para dosagem da atividade enzimática, os métodos mais amplamente aplicados baseiam-se, principalmente, na liberação de cor (colorimétrico), de fluorescência (fluorescente) ou de luz (quimioluminescente), após a conversão do substrato em produto (SPEROTTO, 2014).

As enzimas têm um pH e temperatura característicos, nos quais a sua atividade é máxima. Geralmente são ativas em temperaturas abaixo de 100°C, sendo que acima de certa temperatura a enzima é desnaturada. Os valores de pH extremos influenciam as interações eletrostáticas no interior da enzima, conduzindo à inativação da enzima (EINSCHLAG, 2011).

Assim, é possível citar como vantagens do processo enzimático (CAVACO-PAULO; GUBITZ, 2003):

- a. As reações catalisadas por enzimas são várias ordens de magnitude mais rápidas que reações quimicamente catalisadas;
- b. As enzimas são altamente específicas em reações químicas e raramente se formam subprodutos;
- c. As enzimas catalisam reações em condições comparativamente mais amenas de temperatura (abaixo de 100°C), pressão (atmosférica) e pH (em torno de neutro);
- d. Conseqüentemente, os tratamentos enzimáticos oferecem economia em produtos químicos e energia, e têm menos ou nenhum impacto ao meio ambiente. As enzimas são totalmente biodegradáveis (CAVACO-PAULO; GUBITZ, 2003).

As enzimas são principalmente classificadas e nomeadas de acordo com a reação que catalisam. Em outras palavras, são nomeadas pelo substrato no qual atuam.

As enzimas são definidas como “químicos verdes”, por serem biodegradáveis e produzidas a partir de recursos renováveis, sendo catalisadores biológicos, com alta massa molecular e formadas a partir de um complexo tridimensional de proteínas. Também são caracterizadas por serem substâncias frágeis, que se inativam a partir da exposição de condições não ideais como, a temperatura, luz, ácidos, bases e radiação (MUTHU, 2017).

Outros fatores importantes que influenciam o efeito dos processos enzimáticos, são a concentração da enzima, o tempo de tratamento, aditivos como surfactantes e quelantes, e o estresse mecânico (TAVČER, 2011).

A maioria das enzimas é altamente específica, catalisam apenas uma única reação em um número limitado de substratos. As enzimas são distinguidas de acordo com a forma da molécula e a distribuição de carga do lado ativo. O lado ativo é uma área onde ocorre o catalisador e é apenas uma pequena parte da enzima, e deve fornecer um ambiente em que o substrato possa se ligar e outras moléculas não interfiram nos catalisadores. A ação específica da enzima ficou conhecida como modelo de “chave e fechadura”. O lado ativo da enzima, a fechadura, com uma estrutura rígida definida com precisão, pode atender apenas a um substrato, a chave, que é adaptada apenas a ela (TAVČER, 2011).

2.2.2 Uso de enzimas em poliamida

Segundo Gashti *et al.* (2013), propriedades como capacidade de tingimento, hidrofilidade e solidez da fibra de poliamida, podem ser melhoradas pelas enzimas protease e lipase.

O objetivo da modificação da poliamida é um aumento da hidrofiliidade e uma introdução de grupos funcionais (por exemplo, grupos iônicos), para outras modificações químicas ou enzimáticas. Em geral, as enzimas hidrolíticas podem atuar na superfície do polímero, resultando em uma quantidade aumentada de grupos terminais amino e carboxilato livres. Outra possibilidade é a modificação da superfície da poliamida por enzimas oxidativas, resultando na introdução de grupos funcionais por clivagem ou retenção da espinha dorsal (FISCHER-COLBRIE; HEUMANN; GUEBITZ, 2006).

O tecido de poliamida possui excelentes vantagens, como alta estrutura e estabilidade dimensional, uma superfície altamente específica e boa elasticidade. Os tratamentos enzimáticos são conduzidos sob condições leves e podem produzir resultados similares ou até melhores para a modificação superficial de materiais sintéticos. Por hidrólise enzimática, o aminoácido NH_2 e grupos carboxila COOH , são criados na fibra de poliamida pela clivagem da ligação amida (- CONH -). A hidrólise da fibra de poliamida por protease introduz algumas funções de grupos reativos, como aminas primárias (NH_2) e sulfidrilas sobre o tecido de poliamida, sem a perda da força mecânica (SONG; KIM; LEE, 2019).

A hidrofiliidade das fibras de poliamida pode ser melhorada sem diminuir suas resistências, modificando suas superfícies (MIETTINEN-OINONEN; BUCHERT; PUOLAKKA, 2008; SILVA *et al.*, 2005). A hidrólise enzimática de tecidos de poliamida permite a modificação da hidrofobicidade da fibra e a melhora da hidrofiliidade (HEUMANN *et al.*, 2006; MIETTINEN-OINONEN; BUCHERT; PUOLAKKA, 2008). Uma vez que as enzimas hidrolisam as ligações amida (-CONH-), grupos hidrofílicos, como grupos amino e carboxila, são formados na superfície dos tecidos de poliamida (DEGUCHI *et al.*, 1998; ROUETTE, 2002).

Segundo Parvinzadeh (2009), a hidrólise enzimática pode ser alcançada em oligômeros de poliamida. Outras experiências mostraram que a superfície das poliamidas 6.6 e 6, pode ser modificada por enzimas oxidativas sem reduzir o diâmetro da fibra. Além disso, diferentes classes de enzimas podem hidrolisar a superfície das fibras de poliamida.

Os estudos de Parvinzadeh (2009), demonstraram a possibilidade da transformação da estrutura da poliamida 6, a partir do tratamento enzimático com protease, resultando no aumento da absorção de umidade do substrato. Assim como as investigações de Kanelli, Vasilakos, *et al.* (2016), que também avaliaram a modificação superficial do material têxtil, empregando também, protease no aumento das propriedades higroscópicas da poliamida 6.6.

2.2.2.1 *Protease*

Uma enzima protease quebra as proteínas, conduz a proteólise, isto é, inicia o catabolismo da proteína por hidrólise das ligações peptídicas, que ligam aminoácidos na cadeia polipeptídica que forma a proteína. As proteases, também conhecidas como proteinases ou enzimas proteolíticas, ocorrem naturalmente em todos os organismos e pertencem à classe de enzimas hidrolase, classificada com base na fonte da qual é extraída. As proteases atuam com precisão nas ligações peptídicas, formadas por aminoácidos específicos para hidrolisá-las (SHAIKH, 2010).

Estão disponíveis proteases comerciais, que podem funcionar em diferentes faixas de pH e temperatura. Na tripsina (pancreática), a base de papaína e nas proteases alcalinas, são encontradas aplicações industriais em têxteis. A enzima proteolítica modificada permite que a reação da enzima com a lã seja controlada, de modo que ocorra menos degradação da lã do que em tratamentos semelhantes com a protease nativa (SHAIKH, 2010).

As proteases, são as enzimas mais amplamente usadas na indústria de detergentes, pois removem manchas de proteína como, sangue, ovo e suor humano. Essas manchas orgânicas tendem a aderir fortemente às fibras têxteis. Proteases hidrolisam proteínas e as decompõem em polipeptídios mais solúveis ou aminoácidos livres. Como resultado do efeito combinado de surfactantes e enzimas, as manchas mais difíceis podem ser removidas das fibras (SHAIKH, 2010).

As proteases podem ser divididas em exopeptidases e endopeptidases, são assim divididas de acordo com o local do substrato de hidrólise.

Exopeptidases: atuam nas extremidades da cadeia polipeptídica. Estas podem ser subdivididas ainda em: aminopeptidases, que agem na extremidade N – terminal e liberam aminoácidos livres, dipeptídeos e tripeptídeos ou carboxipeptidases que agem na extremidade C – terminal e liberam aminoácidos livres ou dipeptídeos.

Endopeptidases: atuam no interior da cadeia polipeptídica.

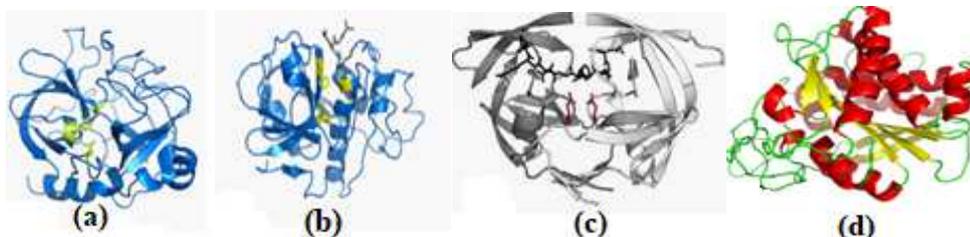
De acordo com a natureza, as proteases são classificadas em quatro classes (Figura 14), que são:

- a. Serina-proteases: possuem aminoácido serina em seu sítio ativo. Além da serina, como várias endopeptidases secretadas pelo pâncreas e várias proteases associadas à coagulação sanguínea, fibras hemolíticas e sistemas complementares (CREATIVE, 2020). O mecanismo de reação comum está na forma de um centro catalítico contendo

serina como nucleófilo, aspartato como eletrólito e histidina como base (NOVOZYMES, 2016). Atuam em pH de 7 a 11.

- b. Cisteína-proteases: possuem aminoácido cisteína conjugado com histidina em seu sítio ativo. São mais ativas em pH neutro.
- c. Proteases aspárticas ou ácidas: possuem aminoácido ácido aspártico em seu sítio ativo. Seus centros ativos são compostos de dois resíduos de ácido aspártico, como pepsina secretada pela membrana gástrica, enzima liberadora de angiotensina no rim e certas catepsinas no lisossomo celular (CREATIVE, 2020). Atuam em pH ácido.
- d. Metalo-proteases: são enzimas que dependem de metais divalentes para sua atividade. Além dos íons metálicos, o centro ativo precisa participar de outros resíduos de aminoácidos. Por exemplo, o centro ativo da carboxipeptidase pancreática A inclui íons de zinco (Zn^{2+}) e resíduos de ácido glutâmico e tirosina (CREATIVE, 2020). Podem ser neutras ou alcalinas.

Figura 14 – Classificação das proteases (a) Serina-protease (b) Cisteína-protease (c) Protease aspártica (d) Estrutura proteica da carboxipeptidase.



Fonte: (a) Macedo, Freite (2011). (b) Red (2018). (c) (d) Creative (2020).

As proteases são enzimas que catalisam reações em que proteínas são o substrato. A síntese e a degradação de proteínas, são processos interdependentes e essenciais ao metabolismo celular. Esses processos estão envolvidos na reciclagem e em todas as mudanças quantitativas e qualitativas das proteínas nas células (DALLING, 1986).

A quantidade de proteases na solução ou no extrato de um tecido, pode ser quantificada por meio de ensaios em que se determina sua atividade catalítica. A atividade das proteases é dependente da concentração das enzimas e do substrato, do pH, da temperatura e do tempo de reação (DALLING, 1986; LEHNINGER; NELSON; COX, 1995) e, em tecidos vegetais, pode ser determinada utilizando-se a azocaseína como substrato (DALLING, 1986).

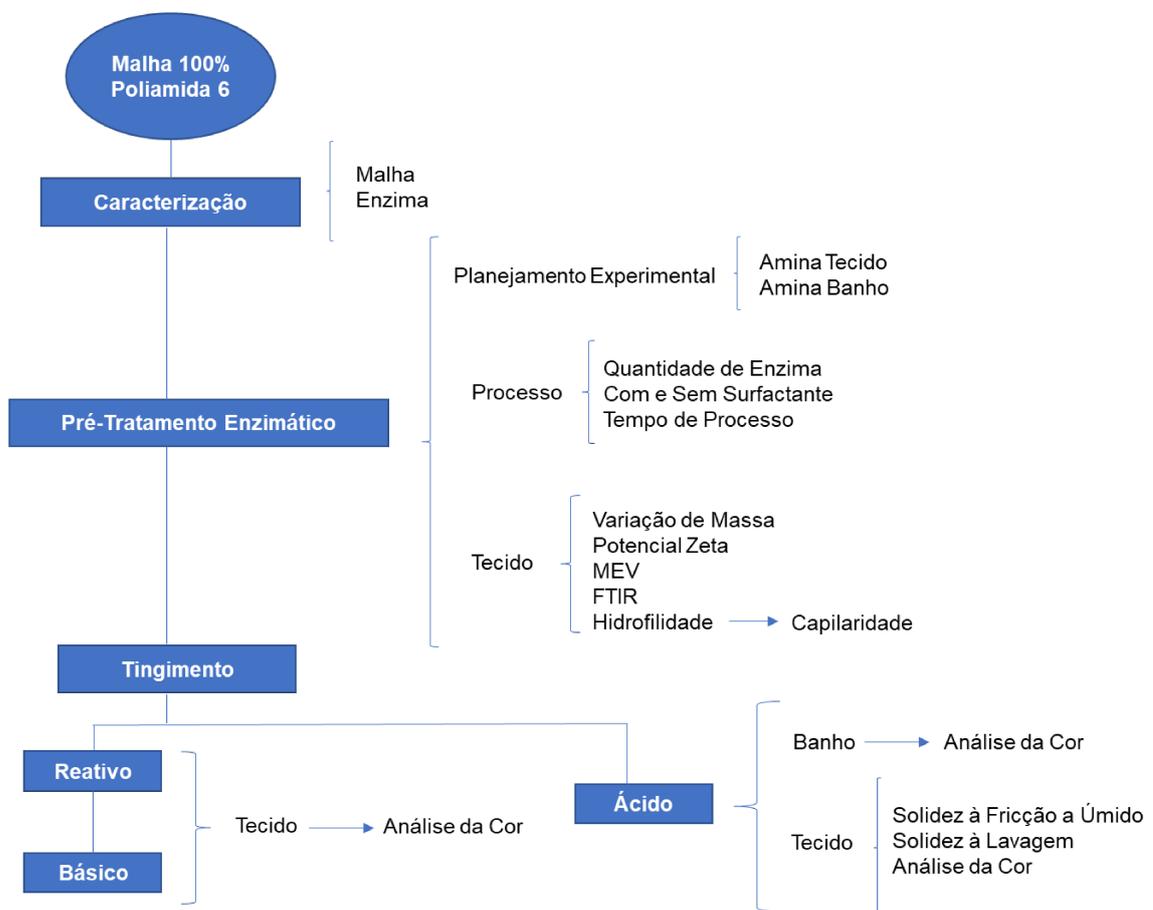
O método para determinação da atividade proteolítica de enzimas que utiliza a azocaseína, foi inicialmente desenvolvido por Charney & Tomarelli (CHARNEY; TOMARELLI, 1947).

A azocaseína é um derivado da caseína, ao qual foi adicionado um grupo sulfonilamida, que tem coloração alaranjada. A digestão de uma solução de azocaseína por enzimas proteolíticas, resulta na formação de componentes coloridos solúveis em ácido tricloroacético. A intensidade da cor desenvolvida no sobrenadante, resultante da centrifugação do substrato digerido após a adição do ácido tricloroacético, é função da atividade proteolítica da enzima na solução (SANTOS; PROVAZI; SOUZA, 2005).

3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentadas as etapas de um pré-tratamento enzimático na poliamida, bem como a metodologia para a realização do pré-tratamento enzimático e do tingimento. Estão apresentadas as metodologias das análises de atividade enzimática frente ao pH, temperatura e concentração de surfactante, e todas as análises da malha pré-tratada, comparativamente com amostras de malha de poliamida sem o pré-tratamento enzimático. As análises apresentadas são hidrofiliidade, MEV, FTIR, quantidade de amins, potencial zeta, variação de massa. Também estão descritas as análises realizadas após o tingimento das amostras de malha com pré-tratamento enzimático, as quais são: análise de cor e solidez à fricção a úmido e à lavagem e a caracterização do banho por meio da análise de cor. Na Figura 15 está apresentado o esquema global com a metodologia experimental realizada.

Figura 15 - Esquema global da metodologia experimental com o detalhamento dos ensaios de análise para malha e enzima, o pré-tratamento enzimático e o tingimento.



Fonte: Autor (2021).

Para a realização das atividades práticas foi utilizada a infraestrutura disponível na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Campus Blumenau e Campus Florianópolis. Os ensaios experimentais foram desenvolvidos nos Laboratórios de Cuidados Têxteis (LABCT), de Meio Ambiente (LABMAM) e de Beneficiamento Têxtil (LABENE) do Departamento de Engenharia Têxtil da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Campus Blumenau. Também foi utilizada a estrutura de análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA) e os ensaios de microscopia eletrônica foram realizados no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC, campus Florianópolis.

3.1 PRINCIPAIS MATERIAIS

Os ensaios foram realizados com malha 100% poliamida 6 de estrutura *interlock* (Figura 16), doada pela empresa Texneo. O pré-tratamento foi realizado com enzima protease alcalina (E.C.3.4.21.62) subtilisina de *Bacillus subtilis*, enzima Novozymes doada pela empresa Akmey Biotecnologia Têxtil e surfactante não iônico álcool etoxilado com C12-C16 90% (Berol® 175), doado pela empresa Macler Produtos Químicos.

Figura 16 – Fotografia da malha 100% poliamida 6 de estrutura *interlock*.



Fonte: Autor (2021).

3.2 ANÁLISES DA MALHA E ENZIMA

A malha foi caracterizada com respeito à sua gramatura, preparada por meio de lavagem doméstica para remoção das impurezas e avaliada com respeito à sua coloração.

A enzima foi caracterizada por meio da atividade enzimática, para confirmar se ainda se encontrava ativa ou não, e se poderia então ser utilizada nos ensaios subsequentes.

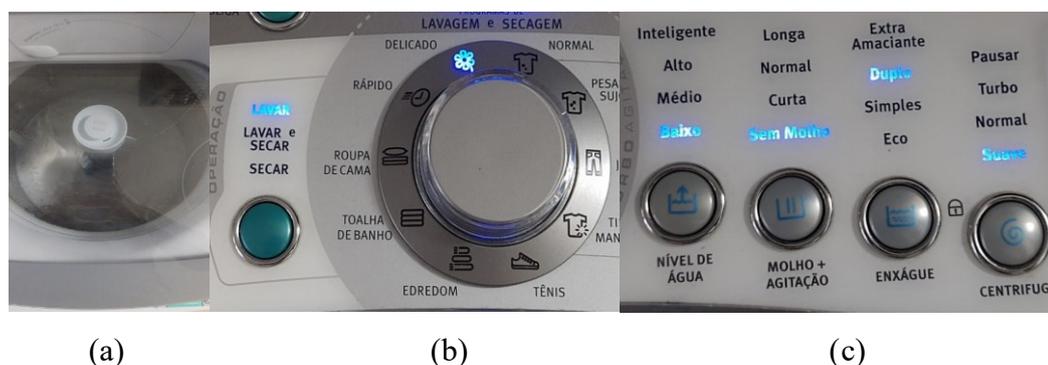
3.2.1 Caracterização e preparação da malha de poliamida

A gramatura da malha foi determinada conforme norma ABNT NBR 10591 (2008), que define a relação de massa por unidade de área. Para a execução do ensaio, foram cortadas e pesadas três amostras de malha em formato quadrado de 10 x 10 cm.

Antes do pré-tratamento enzimático, foi realizada a remoção das impurezas da superfície da malha de poliamida por meio de lavagem em máquina de lavar tipo lava e seca doméstica (Electrolux) demonstrado na Figura 17 (a), em banho contendo 2 mL.L⁻¹ de detergente não iônico (álcool etoxilado), utilizando programa de lavagem delicado (Figura 17 (b)), nível baixo de água, sem molho e centrifugação suave (Figura 17 (c)). O material recebeu três enxágues com água, no programa da máquina de lavar foi programado enxague duplo e realizado o terceiro enxague na sequência de forma manual. Em seguida, a malha foi seca em varal à temperatura ambiente e armazenada em ambiente seco. Após a lavagem e secagem da malha, foi realizada avaliação visual da cor.

Definido o tamanho da amostra para o ensaio do pré-tratamento enzimático, de forma que já atendesse também os ensaios subsequentes, e para isso foi pesada inicialmente uma amostra teste de 5 x 20 cm (100 cm²), que apresentou 1,76 g. Como forma de avaliar o volume de banho ideal no Erlenmeyer, de forma que cobrisse toda a amostra de malha, alguns testes de volumes também foram realizados e, a partir disto, chegou-se ao volume ideal de 50 mL. Assim, considerando uma relação de banho de 1:30, o peso da amostra teste, a partir de regras de três, chegou-se ao peso e tamanho ideais da amostra.

Figura 17 – Lavação da malha de poliamida 6 com surfactante para remoção das impurezas (a) Máquina de lavar do tipo lava e seca doméstica (Electrolux) (b) Programa de lavação utilizado (c) Detalhes da lavação realizada.



Fonte Autor (2021).

3.2.2 Caracterização da enzima

Com base nos parâmetros comerciais da enzima (NOVOZYMES, 2016), o seu pH e temperatura ideais são conhecidos, cujos valores são 8 e 60°C, respectivamente. Ainda assim, o ensaio da atividade enzimática da protease foi realizado nas condições citadas e conforme detalhamento descrito no item 3.3.2, de forma a conhecer o tempo ideal de atividade da enzima.

3.3 ENSAIOS DE PRÉ-TRATAMENTO ENZIMÁTICO

Os ensaios enzimáticos foram conduzidos em frascos Erlenmeyer (125 mL), com relação de banho de 1:30, peso médio de amostra de 1,667 g, volume de banho de 50 mL, tamponado no valor de pH 8 e temperatura de 60°C, conforme descrito na caracterização da enzima, e agitação de 120 rpm (Figura 18). Nos ensaios foram variadas as concentrações de tensoativo, enzima e tempo de processo, conforme descrito no planejamento experimental apresentado na Tabela 3.

Figura 18 – Fotografia das amostras de poliamida nos Erlenmeyers, imersas no banho de pré-tratamento enzimático em agitador orbital.



Fonte: Autor (2021).

Tabela 3 – Níveis reais e codificados das variáveis estudadas no planejamento fatorial 3^{3-1} .

Variáveis	Nível (-1)	Nível (0)	Nível (+1)
(X ₁) Concentração de enzima (g.L ⁻¹)	1,0	3,0	5,0
(X ₂) Tempo de processo (min)	60	120	180
(X ₃) Concentração de surfactante (g.L ⁻¹)	0,5	1,5	2,5
Tratamentos	x ₁	x ₂	x ₃
1	-1	-1	-1
2	-1	0	+1
3	-1	+1	0
4	0	-1	+1
5	0	0	0
6	0	+1	-1
7	+1	-1	0
8	+1	0	-1
9	+1	+1	+1

Fonte: Autor (2020).

A enzima foi utilizada pura, e foram calculadas as quantidades de enzima a serem adicionadas para as concentrações correspondentes, a partir de regras de três. Assim, para a concentração de 1 g.L⁻¹ de enzima, por exemplo, tem-se 1 g para 1.000 mL, que para 50 mL é x. Então, x é igual a 0,05 mL, que equivale a 50 µL de enzima adicionada. Da mesma forma, foram calculadas as quantidades para as demais concentrações de 3 e 5 g.L⁻¹ de enzima.

Para o tensoativo, foi preparada uma solução mãe de 25 g.L⁻¹ em solução tampão Fosfato composta por Fosfato de Sódio Monobásico Anidro e Fosfato de Sódio Dibásico Anidro de concentração 0,05 M pH 8, e as quantidades correspondentes às concentrações que foram adicionadas, foram calculadas a partir da Equação 2. Para completar o volume total de banho de 50 mL, foi utilizada solução tampão Fosfato.

$$C_1.V_1 = C_2.V_2 \quad (2)$$

Onde:

C₁ = corresponde a concentração de tensoativo utilizada (0,5; 1,5 e 2,5 g.L⁻¹);

V₁ = corresponde ao volume de banho utilizado (50 mL);

C_2 = corresponde a concentração da solução mãe preparada (25 g.L^{-1});

V_2 = corresponde ao volume retirado da solução mãe equivalente a concentração de tensoativo utilizada.

Os ensaios foram realizados em triplicata, no agitador orbital com controle de temperatura (marca New Lab, modelo NL – 343-01). As amostras foram identificadas de 1 a 9 para o primeiro ensaio, de 10 a 18 para o segundo ensaio e de 19 a 27 para o terceiro ensaio. Para avaliar os efeitos do tensoativo e da temperatura, um ensaio foi conduzido nas condições de maior concentração do tensoativo Berol® 175 90%, $2,5 \text{ g.L}^{-1}$, no maior tempo de 180 min, identificado com a letra “S”, e um ensaio somente com solução tampão, no maior tempo de 180 min, identificado com a letra “T”, esses foram considerados os ensaios em branco. As quantidades adicionadas para cada um dos ensaios, estão apresentadas na Tabela 4. As quantidades de enzima, surfactante e solução tampão somam $50.000 \mu\text{L}$, que corresponde ao volume total de banho utilizado no tratamento enzimático.

Tabela 4 – Volumes de enzima, surfactante e solução tampão.

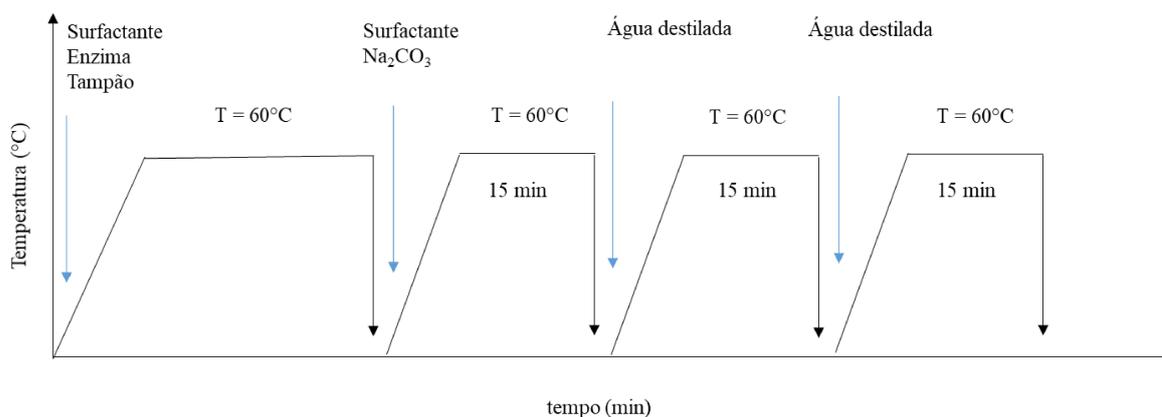
Amostras	Volumes adicionados		
	Enzima (μL)	Surfactante (μL)	Tampão (μL)
1	50	1000	48950
2	50	5000	44950
3	50	3000	46950
4	150	5000	44850
5	150	3000	46850
6	150	1000	48850
7	250	3000	46750
8	250	1000	48750
9	250	5000	44750
T			50000
S		5000	45000

Fonte: Autor (2021).

Os Erlenmeyers foram colocados no agitador orbital com as quantidades correspondentes de solução tampão e tensoativo, deixados para aquecer até 60°C , ao alcançar a temperatura foram cronometrados 5 min de aquecimento. Alcançado o tempo, foi adicionada a quantidade correspondente de enzima e realizada agitação do Erlenmeyer. Na sequência,

colocada a amostra de malha e neste instante disparado o cronômetro. Após cada tempo de tratamento, as amostras foram lavadas com 200 mL de uma solução contendo 2 mL.L⁻¹ de Berol e 2 g.L⁻¹ de Na₂CO₃ a 60°C por 15 min e enxaguadas mais duas vezes com água destilada à 60°C por 15 min (Figura 19). As amostras foram secas à temperatura ambiente (JORDANOV *et al.*, 2019).

Figura 19 - Processo de pré-tratamento enzimático com protease em malha de poliamida.



Fonte: Autor (2020).

Ainda como forma de conhecer o processo enzimático ao longo do tempo, a condição que apresentou o melhor resultado do ensaio de pré-tratamento enzimático, foi conduzido a um ensaio de cinética, sendo uma amostra por Erlenmeyer e conduzidos nos seguintes tempos: 1, 2, 3, 5, 7, 10 e 21 h. Os banhos do ensaio ao longo do tempo foram reservados para determinação da concentração de amina no banho, cujos resultados estão descritos no item 4.3.1.3. As amostras foram tingidas com corante ácido e os resultados das análises de cor dos banhos e tecidos, estão descritos nos itens 4.3.1.1 e 4.3.1.2, respectivamente. O detalhamento do tratamento do ensaio ao longo do tempo está apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 – Condições do pré-tratamento enzimático que foi conduzido ao ensaio ao longo do tempo.

Enzima (g.L ⁻¹)	Surfactante (g.L ⁻¹)	Volumes adicionados		
		Enzima (μL)	Surfactante (μL)	Tampão (μL)
5	1,5	250	3000	46750

Fonte: Autor (2021).

Todas as amostras do pré-tratamento enzimático foram avaliadas por meio dos ensaios de hidrofiliidade por capilaridade, FTIR, quantidade de amins e variação de massa, comparativamente a uma amostra sem tratamento enzimático. Já os ensaios de MEV e potencial zeta, foram realizados somente com a amostra cuja condição apresentou melhor resultado no ensaio de pré-tratamento enzimático e uma amostra de malha sem tratamento enzimático. Sendo o ensaio de MEV, também realizado com a amostra do ensaio de cinética no maior tempo, isto é, de 21 h. A descrição dos ensaios mencionados está apresentada no item 3.4.

As amostras do ensaio do pré-tratamento enzimático foram tingidas de acordo com os processos de tingimento descritos no item 3.5. E as análises de cor dos banhos e tecidos, solidez à fricção a úmido e à lavagem e teste de uniformidade de tingimento foram realizadas, conforme descritas no item 3.6.

3.3.1 Planejamento experimental

Para estabelecer a melhor condição de processo de pré-tratamento de poliamida com protease, foi proposto um planejamento estatístico multivariado com três fatores e três níveis, resultando em um desenho de experimento do tipo 3^{3-1} , perfazendo 9 tratamentos realizados em triplicata, totalizando 27 ensaios. Os três fatores foram: concentração de enzima, tempo de tratamento e concentração de surfactante. Como resposta, foram considerados os valores obtidos nas análises de grupos amina tanto no tecido quanto nos banhos do pré-tratamento enzimático.

Para o cálculo estatístico, as variáveis X_i foram codificadas como x_i de acordo com a seguinte transformação (Equação 3).

$$x_i = \frac{X_i - \bar{X}}{\frac{1}{2}(X_{i1} - X_{i0})} \quad (3)$$

Onde:

x_i = é o valor adimensional da variável codificada;

X_{i1} e X_{i0} = níveis baixo e alto do i -ésimo fator, respectivamente; ficando os níveis baixo e alto tornam-se $x_{i0} = -1$ e $x_{i1} = +1$.

Na Tabela 3 estão apresentados os níveis de cada fator e a combinação dos níveis de cada fator e forma codificada (+1, 0, -1). Um tratamento somente com solução tampão foi realizado e outro com surfactante na concentração de 2,5 g.L⁻¹, ambos por 180 min, para verificar o efeito do tempo de exposição da poliamida à solução tampão e ao surfactante, respectivamente.

Os tratamentos foram conduzidos de forma aleatória de forma a garantir que não há tendência na execução dos tratamentos.

O comportamento da malha frente aos fatores estudados no tratamento enzimático foi avaliado por meio de um modelo estatístico preditivo quadrático, conforme Equação 4.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j \quad (4)$$

Onde:

Y = é o valor predito da resposta;

β_0 , β_i , β_{ii} e β_{ij} = são os coeficientes de regressão para interceptação, linear, quadrático e de interação, respectivamente;

x_i e x_j = são as variáveis independentes codificadas (fatores), e;

k = é o número de fatores estudados.

As análises estatísticas foram conduzidas por meio de ANOVA com 5% de significância utilizando o software Statistica.

3.3.2 Atividade enzimática

A atividade da enzima protease foi determinada por método espectrofotométrico, realizada de acordo com El-Bendary, El-Ola, Moharam (2012), que utilizaram a azocaseína como substrato enzimático e tampão Fosfato 0,05 M pH 8. A solução de enzima foi preparada com diluição 1:500 e a solução de azocaseína com concentração de 0,2%, ambas foram diluídas em solução tampão Fosfato composta por Fosfato de Sódio Monobásico Anidro e Fosfato de Sódio Dibásico Anidro de concentração 0,05 M. O ensaio foi realizado na temperatura de 60°C e em dez tempos diferentes, mais o ensaio em branco. Os tempos foram de: 1, 3, 5, 7, 10, 13, 15 e 25 min.

A partir da solução de azocaseína diluída em solução tampão, foi retirado 1 mL e transferido para os tubos de ensaio identificados, conforme os tempos executados. Os tubos de ensaio foram colocados no shaker, já pré-aquecido à temperatura de 60°C. Os tubos de ensaio foram mantidos no shaker por 5 min para aquecer. Este tempo foi respeitado para todos os ensaios. Em seguida, foram adicionados 25 µL da solução enzimática a cada tubo de ensaio aquecido. No ensaio em branco foi adicionada água ao invés da solução enzimática. Assim que a solução enzimática foi adicionada ao tubo de ensaio, foi iniciado o cronômetro e dado o tempo, acrescentado 1 mL de solução de tricloroacético 0,1 M. Na sequência os tubos de ensaio foram retirados do controle de temperatura e colocados em banho de gelo, até resfriarem. Após resfriados, foram transferidos para a centrífuga, por 15 min, à 4.500 rpm. Após centrifugação, foi retirado 1 mL do sobrenadante e transferido para um outro tubo de ensaio, no qual foi acrescido 1 mL de NaOH 0,5 M. Então, foi realizada a leitura da absorbância das amostras no espectrofotômetro a 440 nm.

O cálculo para a determinação da atividade da enzima, para conhecer o seu melhor tempo de ação, foi realizado por meio da absorbância, cuja fórmula está apresentada na Equação 5. Como o ensaio foi realizado em triplicata, foram considerados os valores médios para absorbância final e absorbância inicial.

$$\text{Atividade enzimática} = \frac{(\text{AbsFinal} - \text{AbsInicial}) * 10 * \text{Fator de Diluição}}{5} \quad (5)$$

O resultado da Equação 5 foi multiplicado por 1.000, para transformar em mL e dividido por 25, devido terem sido utilizados 25 µL de solução enzimática, conforme demonstrado na Equação 6.

$$\text{Atividade enzimática} = \frac{\text{Resultado} * 1000}{25} = \frac{\text{unidades}}{\text{mL}} \text{ por minuto} \quad (6)$$

3.3.3 Quantidade de amina no banho

Os produtos de hidrólise, grupos amino, liberados no líquido do pré-tratamento enzimático foram avaliados por mudança de cor usando ácido trinitrobenzenossulfônico (TNBS) (GOLDSTEIN; FREEMAN; SOKOLOVSKY, 1974; HEUMANN *et al.*, 2006;

MIETTINEN-OINONEN; BUCHERT; PUOLAKKA, 2008; RONKVIST *et al.*, 2009; SILVA *et al.*, 2005; SILVA; CAVACO-PAULO, 2004).

O número de grupos amino liberados no líquido de tratamento, foi avaliado pela atividade relativa dos banhos que é medida utilizando-se o método TNBS. Este método é baseado na reação que ocorre entre as amins primárias e o TNBS (ADLER-NISSEN, 1979; GARCIA CASTINEIRAS; MIRANDA RIVERA, 1983; HEUMANN *et al.*, 2006; SILVA; CAVACO-PAULO, 2004; SILVA *et al.*, 2005). O produto desta reação é um complexo da amina e o TNBS pode ser monitorado espectrofotometricamente a 340 nm. O método TNBS envolveu as seguintes etapas (ADLER-NISSEN, 1979; GARCIA CASTINEIRAS; MIRANDA RIVERA, 1983). Após realizado o pré-tratamento enzimático, todos os banhos dos tratamentos foram reservados. Para a condição que apresentou o melhor resultado no ensaio de pré-tratamento enzimático, foi realizado um ensaio ao longo do tempo, cujos banhos também foram reservados. Destes banhos, 250 µL foram retirados e misturados com 2 mL de tampão Fosfato de Sódio Monobásico Anidro e Fosfato de Sódio Bibásico Anidro 0,2 M pH 8,2 e 2 mL de TNBS 0,1%. A solução de TNBS foi preparada com água deionizada imediatamente antes de ser usada e foi mantida no escuro. Esta mistura foi colocada em tubo de ensaio e este por sua vez colocado em Erlenmeyer com água, para realizar a incubação em banho maria, à 50°C durante 60 min, com agitação de 80 rpm. Durante a incubação, o agitador orbital com controle de temperatura (marca New Lab, modelo NL – 343-01) foi coberto por uma manta escura, assim também os Erlenmeyers foram revestidos com papel alumínio, para evitar a entrada de luminosidade (Figura 20). Após a incubação, 4 mL de HCl 0,1 M foram adicionados e a mistura foi resfriada à temperatura ambiente por 30 min. A formação do complexo amina-TNBS foi monitorada medindo a absorbância a 340 nm em espectrofotômetro UV-Visível (marca BEL ENGINEERING UV-Visível, modelo UV – M51). Um controle foi preparado nas mesmas condições, porém ao invés de utilizar o líquido do tratamento, foi usado água. A atividade relativa foi calculada conforme Equação 7 (ONYEZILI, 1987; WALT; AGAYN, 1994):

$$\text{Atividade Relativa (\%)} = \frac{A_1}{A_0} * 100 \quad (7)$$

Onde:

A_0 = é o valor da absorbância do ensaio em branco (com água);

A_1 = é o valor da absorbância do ensaio de cada tratamento (ONYEZILI, 1987; WALT; AGAYN, 1994).

Figura 20 – Incubação dos banhos dos tratamentos enzimáticos com tampão Fosfato 0,2 M pH 8,2 e Ácido Trinitrobenzenossulfônico 0,1% em agitador orbital.



Fonte: Autor (2021).

3.4 ENSAIOS ANALÍTICOS DO PRÉ-TRATAMENTO ENZIMÁTICO

As amostras pré-tratadas enzimaticamente foram submetidas a ensaios analíticos para avaliar as variações causadas pelo pré-tratamento enzimático ocorridas no substrato têxtil sob os aspectos físicos e químicos.

3.4.1 Quantidade de amina no tecido

A determinação da quantidade de grupos amino, baseia-se no fato do corante ácido *Metil Orange* se ligar aos grupos amino em meio ácido, os quais podem ser removidos em solução de pH alcalino (GURR, 1971). O corante *Metil Orange* é carregado negativamente e pode-se combinar com a carga positiva dos grupos amino do substrato têxtil sob condições ácidas. Na sequência as moléculas de *Metil Orange* podem ser dissolvidas em solução básica ou solvente orgânico. Então, a quantidade de *Metil Orange* pode ser determinada na solução de remoção por meio de absorção óptica. Este comportamento pode ser usado para determinar o número de grupos amino em superfícies de polímero. A quantidade determinada é dada em nano-mol por centímetro quadrado (nmol.cm^{-2}) (HARTWIG; MULDER; SMOLDERS, 1994).

Adaptado de Hartwig; Mulder; Smolders (1994); Seo; Kim; Ko (2010) foi utilizado o corante ácido Marinho Colornylon A-RN com *Colour Index* igual a 113. As amostras de tamanho 2 x 2 cm foram colocadas em Erlenmeyer e imersas em 5 mL de solução de corante Marinho Colornylon A-RN 0,05%, por 60 min à 40°C, com agitação de 120 rpm. O ensaio foi realizado no agitador orbital com controle de temperatura (Figura 21). A solução de corante Marinho Colornylon A-RN foi preparada com solução de Fosfato de Sódio Monobásico desidratado 0,1 M, com pH 4,22, garantindo o meio ácido para a combinação entre o corante que apresenta carga negativa e o grupo amino que apresenta carga positiva.

Para remoção do corante, foram realizados três enxagues com água deionizada dentro do próprio Erlenmeyer e por fim, as amostras foram colocadas em um bécker com água deionizada para uma última lavagem. Para remoção do excesso de água, as amostras foram cuidadosamente pressionadas entre lenços de papel higiênico suave de folha dupla e colocadas para secar à temperatura ambiente (Figura 22) (HARTWIG; MULDER; SMOLDERS, 1994; SEO; KIM; KO, 2010).

Após secas, as amostras foram imersas em 5 mL de solução alcalina de Carbonato de Sódio 0,1 M, devido a indisponibilidade do Carbonato de Potássio, cujo pH da solução foi ajustado com Hidróxido de Sódio 1 M para 12, e permaneceram imersas por 15 min.

O ensaio foi realizado em triplicata e a identificação das amostras utilizada, é a mesma já utilizada para o pré-tratamento enzimático, isto é, de 1 a 9 para o primeiro ensaio, de 10 a 18 para o segundo ensaio e de 19 a 27 para o terceiro ensaio.

A concentração de corante foi determinada fotometricamente em espectrofotômetro (marca BEL ENGINNERING UV-Visível, modelo UV – M51) no comprimento de onda de 535 nm. O comprimento de onda foi obtido a partir da análise de varredura da solução de corante Marinho Colornylon A-RN, concentração 30 mg.L⁻¹, em Carbonato de Sódio 0,1 M pH 12. O zero foi ajustado com a solução alcalina de Carbonato de Sódio.

O número de grupos amino na superfície do tecido foi determinado a partir da constante C' [1.nm⁻²], considerando a superfície F [cm²] e a absorção real medida, conforme apresentado na Equação 8 (HARTWIG; MULDER; SMOLDERS, 1994; SEO; KIM; KO, 2010).

$$C' = \frac{1300 * Abs}{F} \quad (8)$$

Onde:

C' = número de grupos amino ($1.nm^{-2}$)

Abs = absorbância

F = área (cm^2)

Figura 21 – Tingimento das amostras com corante ácido Marinho Colornylon A-RN em agitador orbital à 40°C.



Fonte: Autor (2021).

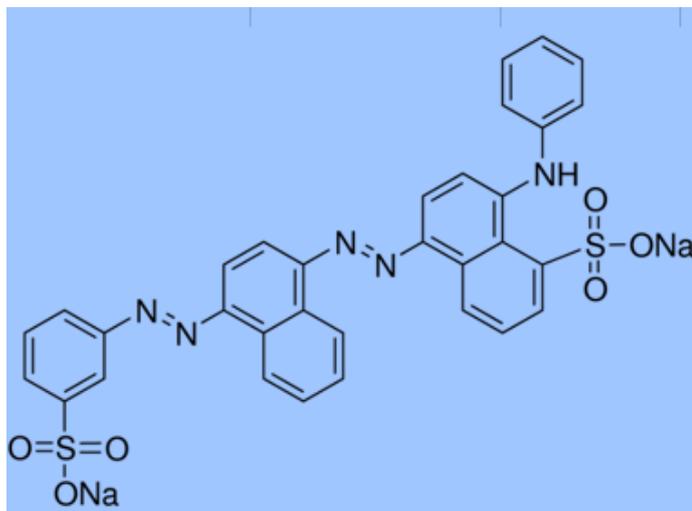
Figura 22 – Secagem das amostras de poliamida à temperatura ambiente.



Fonte: Autor (2021).

Na Figura 23 está representada a estrutura da molécula do corante ácido Marinho Colornylon A-RN.

Figura 23 - Estrutura da molécula do corante Marinho Colornylon A-RN.



Fonte: Merck (2021).

3.4.2 Variação de massa

Para a determinação da massa das amostras antes e depois do tratamento enzimático, estas foram mantidas em dessecador com sílica por 24 h para o equilíbrio do residual de umidade. A secagem das amostras após o tratamento enzimático foi realizada em estufa desligada, ou seja, à temperatura ambiente. O uso da estufa se deu somente para evitar uma possível contaminação das amostras. Na Figura 24 estão expostas as amostras no dessecador e na Figura 25 a secagem realizada em estufa desligada, à temperatura ambiente, para evitar a contaminação das amostras.

Figura 24 – Amostras de malha de poliamida no dessecador para remoção da umidade residual.



Fonte: Autor (2021).

Figura 25 – Secagem das amostras de poliamida, após o pré-tratamento enzimático, à temperatura ambiente.



Fonte: Autor (2021).

A variação de massa foi calculada de acordo com a Equação 9.

$$\% \text{ Massa} = \frac{\text{Peso Inicial} - \text{Peso Final}}{\text{Peso Inicial}} * 100 \quad (9)$$

3.4.3 Potencial zeta

A interação eletrostática da superfície de um substrato em uma solução aquosa desempenha um importante papel em muitos processos têxteis, como tingimento, acabamento. O conhecimento da carga superficial é possível através da análise de potencial zeta da superfície, que é avaliada pela medição do potencial de fluxo (LUXBACHER *et al.*, 2017).

Foi utilizada solução de KCl 0,01 M (Cloreto de Potássio), cujo pH da solução foi ajustado com HCl 0,1 M (Ácido Clorídrico) para os pH's ácidos e KOH 0,1 M (Hidróxido de Potássio) para os pH's básicos. A dependência do pH do potencial zeta revela o ponto isoelétrico da interface material-água (KIM; SEO, 2013; LUXBACHER *et al.*, 2017).

O potencial zeta foi realizado na amostra cujo tratamento apresentou melhor resultado do ensaio de pré-tratamento enzimático e uma amostra de malha sem tratamento enzimático.

As medições do potencial de fluxo foram realizadas com um analisador eletrocinético (SurPASS, Anton Paar GmbH, Áustria), utilizando uma célula de medição para amostras sólidas (célula de cilindro de vidro com disco de filtro de 25 μm). Para cada medida, foram utilizados 500 mg de algodão. Antes de iniciar a medição, as amostras foram cuidadosamente lavadas com o eletrólito de medição.

3.4.4 MEV

Na microscopia eletrônica de varredura, um feixe de elétrons atravessa a amostra sofrendo diversos tipos de espalhamento que dependem das características do material. Devido a maneira com que as imagens são criadas, imagens de MEV tem uma aparência tridimensional característica e são úteis para avaliar a estrutura superficial ou seção transversal de uma dada amostra.

A análise morfológica das amostras foi realizada no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica – LCME (UFSC), utilizando um microscópio de varredura convencional com filamento de tungstênio, com voltagem de aceleração: 0.5 a 30 kV e magnificação entre 25x e 300.000x. A amostra foi coberta por ouro para realização da análise e foi utilizada a ampliação necessária para a visualização dos efeitos do tratamento enzimático sobre a fibra de poliamida. Foram utilizadas emissão de feixes de potência de 15 kV e nas ampliações de: 40x, 120x, 400x e 1200x.

O ensaio foi realizado na amostra do ensaio de pré-tratamento enzimático que correspondeu ao tratamento que apresentou melhor resultado, na amostra do ensaio de cinética de maior tempo, isto é, 21 h e uma amostra de malha sem tratamento enzimático.

3.4.5 FTIR

A espectroscopia no infravermelho fornece evidências da presença de vários grupos funcionais na estrutura dos materiais, devido à interação das moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética em um processo de vibração molecular.

O efeito do tratamento enzimático no substrato têxtil de poliamida 6 foi examinada pelo ensaio de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier FTIR, Agilent,

modelo Carry 660, com um acessório de refletância total atenuada (cristal de ZnSe (Seleneto de Zinco)) e método KBr (Brometo de Potássio), no Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Compósitos da UFSC, campus Florianópolis. As amostras foram colocadas diretamente sobre o cristal e executada a média de 28 varreduras no intervalo de $4.000 - 650 \text{ cm}^{-1}$ e resolução de 4 cm^{-1} para cada amostra. As medidas das amostras foram divididas pelo Background do ar, isto é, sem nada sobre o cristal.

3.4.6 Hidrofilidade

A hidrofilidade é a capacidade que a fibra tem de absorver e reter água. Para a caracterização da hidrofilidade da fibra, foi realizado o ensaio de Hidrofilidade por Capilaridade.

3.4.6.1 Hidrofilidade por capilaridade

O ensaio de hidrofilidade por capilaridade foi adaptado da norma JIS L 1907 (2004). É um indicativo para avaliar a absorvência vertical de artigos têxteis. Consiste em prender uma tira de amostra com dimensões de 2,5 por 20 cm por uma das extremidades no sentido vertical, enquanto a outra extremidade de borda inferior ($\leq 3 \text{ cm}$) entra em contato com uma solução de corante, que facilita a visualização da quantidade de solução eventualmente absorvida e percorrida pelo tecido.

O ensaio foi adaptado utilizando-se uma proveta de 250 mL, solução 1 g.L^{-1} de corante ácido Marinho Colornylon A-RN, régua e cronômetro, conforme demonstrado na Figura 26. Na tira de amostra de 2,5 por 20 cm, fez-se uma escala de 0 a 15 cm e deixou-se 3 cm antes de marcar o zero. Colocou-se a amostra no suporte e marcou-se na proveta onde estaria a posição zero da escala. Retirou-se a tira de tecido da proveta. Colocou-se a solução de corante na proveta até a posição marcada para o zero da tira. Posicionou-se o zero da amostra na superfície do líquido e disparou-se o cronômetro. O tempo permitido para os fluidos subirem foi estabelecido em 10 min, sendo a altura e a regularidade de expansão medidas nos tempos de 5 e 10 min (PICCOLI, 2017).

Figura 26 – Ensaio de hidrofiliidade por capilaridade das amostras de poliamida, adaptado com uma proveta de 250 mL.



Fonte: Autor (2021).

3.5 ENSAIOS DE TINGIMENTO

3.5.1 Tingimento com corante reativo de algodão

Adaptado de Kisner, Thaise, Ferrari *et al.* (2013), o tingimento com corante reativo de algodão foi realizado em agitador orbital com controle de temperatura (marca New Lab, modelo NL – 343-01), com uma amostra de tamanho aproximado 5 x 7 cm e peso médio de 0,5 g. As amostras foram incubadas à 50°C por 1 h, com agitação de 120 rpm, volume de banho 25 mL e RB de 1:50.

A solução de corante foi preparada com 1 g de corante para 100 mL de água deionizada, isto é, RB 1:100 e conforme artigo, utilizado 0,5% de corante em relação ao peso do material. Para a determinação da quantidade de corante, foi utilizada a fórmula conforme Equação 10. Além do corante, o banho de tingimento continha também Na₂CO₃ e NaCl. Então foi preparada uma solução mãe contendo 5 mg.L⁻¹ de Na₂CO₃ e 25 mg.L⁻¹ de NaCl. Aplicando os valores na Equação 10, foram 0,25 mL da solução de corante e 24,75 mL da solução mãe de Na₂CO₃ e NaCl, que somam 25 mL de volume de banho total. O tingimento foi realizado em duplicata (Figura 27).

$$V = \% \text{ Cor} * \text{PM} * \text{RB} \quad (10)$$

Onde:

V => volume da solução mãe de corante (1 g.100 mL⁻¹);

% Cor => percentual de corante, conforme receita;

PM => massa do material;

RB => relação de banho do corante (nesse caso a relação de banho é 1:100).

O enxágue foi adaptado com 250 mL da solução de Berol 175 90%, 2 g.L⁻¹, à 90°C por 30 min em bécker, com agitação periódica com bastão de vidro, em seguida foram realizados três enxágues em bécker com 250 mL de água da torneira cada um, e por fim em água corrente. As amostras foram colocadas para secar à temperatura ambiente (Figura 28). O Lutensol AT 25 mencionado no artigo, é um surfactante não-iônico álcool etoxilado, assim como o Berol® 175 90%, por isso foi realizada a adaptação.

Figura 27 – Tingimento com corante reativo de algodão Vermelho Colorsupra AC-5BL em agitador orbital à 50°C.



Fonte: Autor (2021).

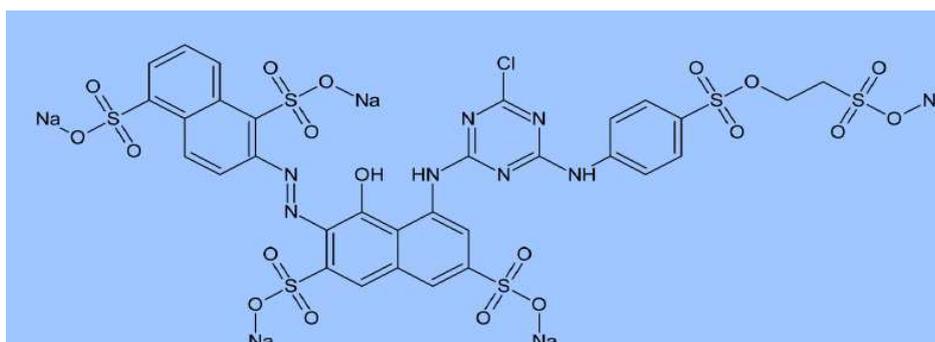
Figura 28 – Secagem das amostras de malha de poliamida, após o tingimento com corante reativo de algodão, à temperatura ambiente.



Fonte: Autor (2021).

O corante utilizado foi o Reativo Vermelho com *Colour Index* igual a 195, com nome comercial Vermelho Colorsupra AC-5BL. A estrutura química do corante está representada na Figura 29.

Figura 29 – Estrutura química do corante Reativo Vermelho 195.



Fonte: Adaptado de Shah; Patel (2014).

3.5.2 Tingimento com corante básico

Adaptado de Kisner, Thaise, Ferrari *et al* (2013), o tingimento com corante básico foi realizado em agitador orbital com controle de temperatura (marca New Lab, modelo NL – 343-01), com uma amostra de tamanho aproximado 5 x 7 cm e peso médio de 0,5 g. As amostras

foram incubadas à 50°C por 1 h, com agitação de 120 rpm, volume de banho de 25 mL e RB 1:50.

O corante utilizado foi o Azul de Metileno, cujo *Colour Index* é igual a 52015, sua estrutura química está apresentada na Figura 30. A solução de corante foi preparada com 1 g de corante para 100 mL de água deionizada, isto é, RB 1:100 e conforme artigo, utilizado o percentual de 0,5% de corante em relação ao peso do material. Para a determinação da quantidade de corante, foi utilizada a fórmula conforme Equação 11. Além do corante, a solução de tingimento também continha Na₂CO₃. Assim, realizada a preparação de uma solução mãe contendo 1 mg.L⁻¹ de Na₂CO₃. Aplicando os valores na Equação 11, foram 0,25 mL da solução de corante e 24,75 mL da solução mãe de Na₂CO₃, que somam 25 mL de volume de banho total. O tingimento foi realizado em duplicata (Figura 31).

$$V = \% \text{ Cor} * \text{PM} * \text{RB} \quad (11)$$

Onde:

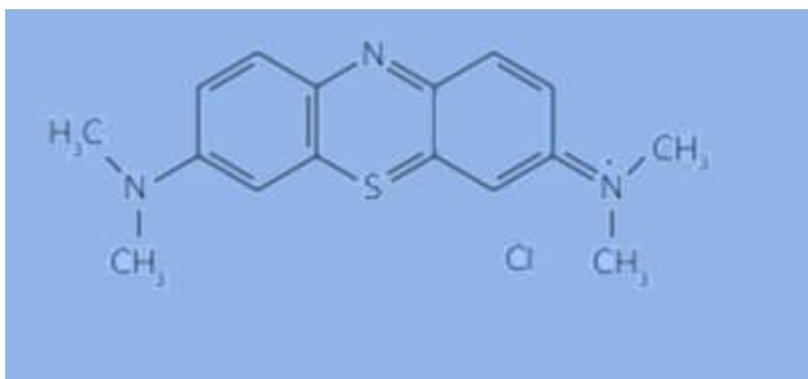
V => volume da solução mãe de corante (1 g.100 mL⁻¹);

% Cor => percentual de corante, conforme receita;

PM => massa do material;

RB => relação de banho do corante (nesse caso a relação de banho é 1:100).

Figura 30 – Estrutura química do corante Azul de Metileno 52015.



Fonte: Paulino; Araújo; Salgado (2015).

Figura 31 - Tingimento com corante básico Azul de Metileno em agitador orbital à 50°C.



Fonte: Autor (2021).

Os enxágues foram adaptados com 250 mL da solução de dispersante não-iônico da Hanier, 2 g.L⁻¹ à frio por 2 min e com 250 mL da solução de surfactante não-iônico álcool etoxilado Berol® 175 90%, 2 g.L⁻¹ a 90°C por 30 min, e agitados periodicamente com bastão de vidro, em seguida foram realizados três enxágues em bécker com 250 mL de água da torneira cada um, e por fim em água corrente.

Além disto, foram realizados enxágues teste com outros dispersantes não-iônicos disponíveis, em amostras sem tratamento enzimático para comparação. Optou-se pela realização destes enxágues, devido ao corante do tingimento das amostras com tratamento enzimático, ter permanecido praticamente todo no banho de enxágue, conforme Figura 32.

Figura 32 – Corante Azul de Metileno presente no banho de enxágue realizado com dispersante e surfactante, após o tingimento das amostras com tratamento enzimático.



Fonte: Autor (2021).

As combinações dos dispersantes e surfactantes utilizados estão apresentadas na Tabela 6. Os enxágues foram agitados periodicamente com bastão de vidro, na sequência foram realizados mais três enxágues em bécker com 250 mL de água da torneira, e por fim em água corrente. As amostras foram secas à temperatura ambiente (Figura 33).

Após secas, foi realizada análise das propriedades colorimétricas de todas as amostras tingidas, utilizado o equipamento DATACOLOR 500, do Laboratório de Cuidados Têxteis (LABCT) da UFSC, campus Blumenau, utilizado sistema CIELAB, iluminante D65 (que imita a luz do dia), com observador de 10° para a luz incidida e abertura de 9 mm.

A força tintorial (K/S) foi avaliada pelo somatório dos comprimentos de onda de cada amostra.

Tabela 6 – Combinação dos produtos utilizados para realização de enxágues de teste em amostras sem tratamento enzimático.

Ensaio	Identificação das Amostras	Combinação de produtos usados
1° ensaio	Amostra com um corte (ST)	2 g.L ⁻¹ Dispersante Colorquímica Colorsperse C 500% a frio por 2 min 2 g.L ⁻¹ Surfactante Berol 175 90% a 90°C por 30 min
2° ensaio	Amostra com dois cortes (ST)	2 g.L ⁻¹ Dispersante Colorquímica Colorsperse DSP 1098 a frio por 2 min 2 g.L ⁻¹ Surfactante Berol 175 90% a 90°C por 30 min
3° ensaio	Amostra sem corte (ST)	Somente 2 g.L ⁻¹ Surfactante Berol 175 90% a 90°C por 30 min

Fonte: Autor (2021).

Figura 33 – Secagem das amostras de malha de poliamida, após o tingimento com corante básico, à temperatura ambiente.



Fonte: Autor (2021).

O Lutensol AT 25 mencionado no artigo, é um surfactante não-iônico álcool etoxilado assim como o Berol® 175 90%, por isso realizada a adaptação. As amostras identificadas como “ST” na Tabela 6, correspondem as amostras sem tratamento enzimático.

3.5.3 Tingimento ácido

As amostras pré-tratadas enzimaticamente e as amostras do ensaio ao longo do tempo, conduzido com a condição do ensaio do pré-tratamento enzimático que apresentou melhor resultado, foram tingidas com corante ácido em máquina de tingimento de laboratório (marca Texcontrol, modelo TC-2200) (Figura 34), com o corante Marinho Colornylon A-RN, que pertence ao *Colour Index International* (CI) e o seu código CI é 113.

Figura 34 – Máquina de tingimento marca Texcontrol, modelo TC-2200.



Fonte: Autor (2021).

Inicialmente foi preparada uma solução mãe do corante 1%, 1 g para 100 mL de água deionizada. Na sequência, foi preparada uma solução de Ácido Acético 80%. A partir desta solução, foi retirado 1 mL para 1.000 mL de água, que foi denominada solução de tingimento ácido com pH 4,0.

Para a determinação da quantidade de corante, foi utilizada a fórmula conforme Equação 12.

$$V = \% \text{ Cor} * PM * RB \quad (12)$$

Onde:

V ⇒ volume da solução mãe de corante (1 g.100 mL⁻¹);

% Cor ⇒ percentual de corante, conforme receita;

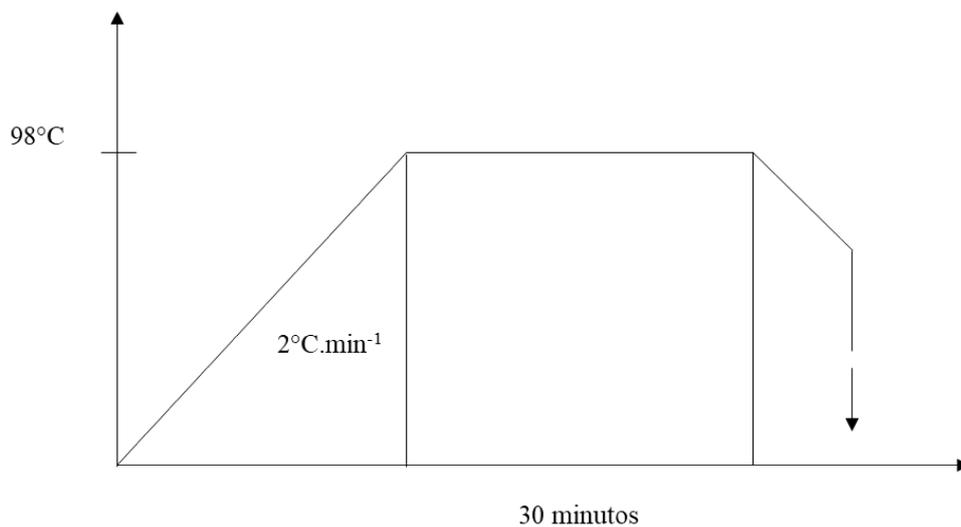
PM ⇒ massa do material;

RB ⇒ relação de banho do corante (nesse caso a relação de banho é 1:100).

Os tingimentos foram realizados em duplicata, com RB de 1:60, 1% de corante e as amostras tinham em média 1,667 g. Aplicando os valores na Equação 12, foram 2 mL da solução de corante e 98 mL da solução de tingimento ácido, que somam 100 mL de volume de banho total.

O processo de tingimento iniciou em temperatura ambiente e foi aquecido à 98°C, com um gradiente de 2°C.min⁻¹. Permaneceu por 30 min, foi resfriado e na sequência finalizado. Na Figura 35 está apresentada a curva de tingimento.

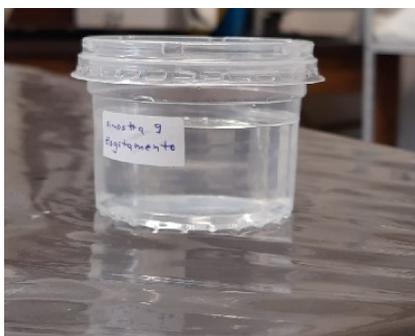
Figura 35 - Curva de tingimento de malha 100% poliamida com corante ácido Marinho Colornylon A-RN.



Fonte: Autor (2020).

Após o tingimento, o banho foi reservado (Figura 36), assim também como as águas dos três enxágues a frio que foram realizados. Para cada enxague foram utilizados 100 mL de água sob agitação por 1 min.

Figura 36 – Reserva do banho de esgotamento, após o tingimento ácido com corante Marinho Colornylon A-RN.



Fonte: Autor (2021).

As amostras foram secas em estufa com circulação de ar a 40°C por 1 h (Figura 37). Até a análise de cor, os tecidos tingidos foram mantidos em dessecador com agente dessecante (sílica) para controle de umidade. Foram realizadas medições de cor dos banhos de tingimento e enxágues, por absorvância no espectrofotômetro.

Figura 37 – Secagem das amostras em estufa com circulação de ar a 40°C.



Fonte: Autor (2021).

3.6 ENSAIOS ANALÍTICOS DO TINGIMENTO

As amostras tratadas enzimaticamente que foram tingidas, foram submetidas a ensaios analíticos como forma de avaliar as variações causadas pelo tratamento enzimático ocorridas no substrato têxtil sob os aspectos físicos e químicos.

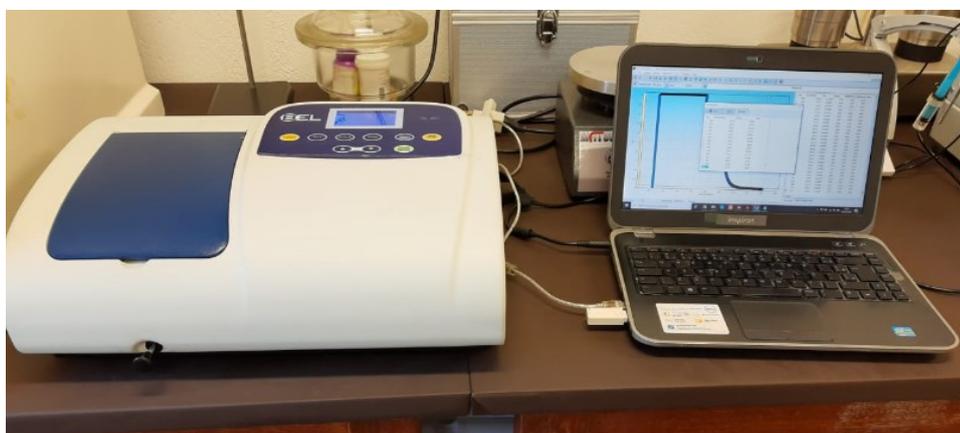
3.6.1 Cor do banho

Para a análise dos banhos de esgotamento e enxágues, das amostras com tratamento enzimático e do ensaio ao longo do tempo, foi utilizada a medida de absorbância no espectrofotômetro.

A espectrofotometria é a medida de luz que é absorvida ou emitida por uma espécie química. A espectroscopia UV-VIS envolve a absorção da radiação Ultravioleta/Visível, pela espécie química, que compreende a faixa de 180 a 780 nm.

Os banhos de esgotamento e enxágues que foram reservados, foram submetidos às medidas de absorbância no comprimento de onda de 560 nm, usando espectrofotômetro (marca BEL ENGINEERING UV-Visível, modelo UV – M51). O comprimento de onda foi obtido a partir da análise de varredura da solução do corante Marinho Colornylon A-RN de concentração 30 mg.L^{-1} , e para isso foi utilizado o equipamento do Laboratório de Beneficiamento (LABENE), da UFSC, campus Blumenau (Figura 38).

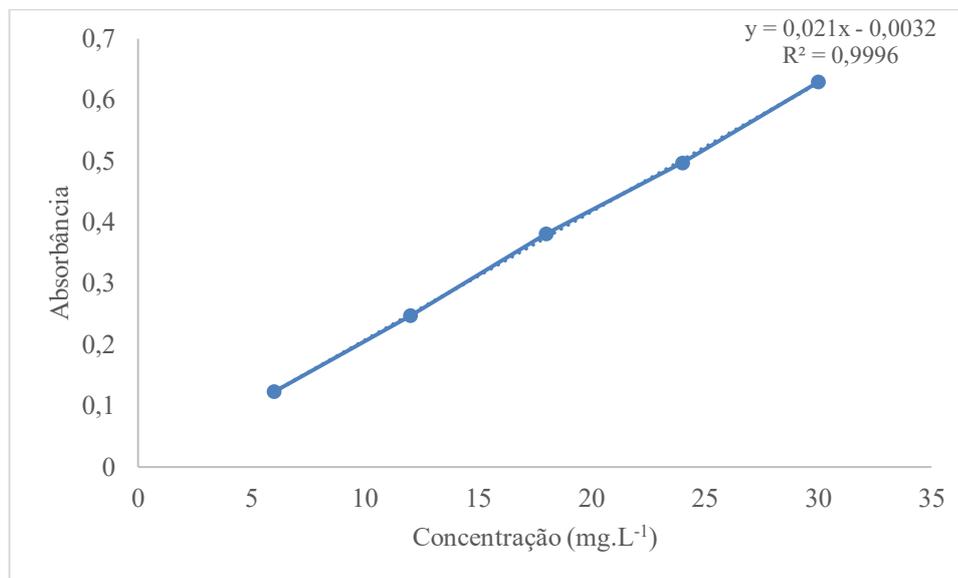
Figura 38 – Espectrofotômetro UV-Visível conectado ao software para varredura da solução do corante ácido Marinho Colornylon A-RN.



Fonte: Autor (2021).

Foi realizada uma curva de calibração, com soluções de concentrações: 6, 12, 18, 24 e 30 mg.L^{-1} , do corante ácido Marinho Colornylon A-RN, que correlaciona a concentração do corante com a absorbância estabelecida. A partir da equação obtida, foi possível realizar a conversão da absorbância dos banhos, em concentração de corante residual, conforme demonstrado na Figura 39.

Figura 39 – Curva de calibração para o corante ácido Marinho Colornylon A-RN.



Fonte: Autor (2021).

3.6.2 Cor do tecido

Para a análise das propriedades colorimétricas da malha tingida, das amostras que fizeram parte dos ensaios de pré-tratamento enzimático e ao longo do tempo, foi utilizado o equipamento DATACOLOR 500, do Laboratório de Cuidados Têxteis (LABCT) da UFSC, campus Blumenau, utilizado sistema CIELAB, iluminante D65 (que imita a luz do dia), com observador de 10° para a luz incidida e abertura de 9 mm. A partir desta análise, foram avaliadas as características de uniformidade e intensidade de cor das amostras tingidas.

A cor de um substrato têxtil pode ser medida a partir das suas propriedades de absorção e dispersão da luz visível. A dispersão modifica a direção dos raios luminosos e a absorção converte-os em calor. A força tintorial (K/S) foi avaliada pelo somatório dos comprimentos de onda de cada amostra.

3.6.3 Solidez à fricção a úmido

Para a análise da solidez à fricção a úmido, foi utilizado o equipamento Crockmeter (modelo CA – 11, da marca Kimak), localizado no Laboratório de Beneficiamento Têxtil (LABENE) da UFSC, campus Blumenau. O ensaio foi realizado conforme a norma ABNT NBR ISO 105 X12 (2019). A fricção foi realizada com um tecido testemunha 5 x 5 cm, 100%

algodão alvejado, que foi preso por uma presilha e apoiado sobre as amostras tintas de poliamida com dimensões 4,7 x 20 cm. As amostras tintas ficaram em contato com a lixa e foram fixadas pela placa metálica. A fricção foi realizada em 10 ciclos (20 movimentos lineares). Os tecidos testemunha foram umedecidos até obterem uma absorção de água entre 95 e 100%.

Para avaliação da transferência de cor, os tecidos testemunha utilizados no ensaio foram colocados ao lado de um tecido 100% algodão alvejado e os resultados foram avaliados utilizando escala de cinza, da marca James Heal, código 766-201, de acordo com a norma ABNT NBR ISO 105 A03 (2006). Por meio da escala de cinza é possível avaliar o quanto de cor foi transferida ou não para o tecido testemunha.

3.6.4 Solidez à lavagem

O ensaio de solidez à lavagem foi adaptado da norma ABNT NBR ISO 105 C06 (2010). Os corpos de prova com 4 x 10 cm foram costurados a dois tecidos testemunha de mesma dimensão, sendo um de 100% algodão alvejado e o outro de 100% poliamida 6. O corpo de prova tinto ficou entre os dois tecidos testemunha. Foi preparada solução de 4 g.L⁻¹ de detergente padrão IEC, da Testfabrics Inc., West Pittston, USA e foram utilizados 150 mL da solução de detergente com 10 esferas de aço inox em cada caneco. O ensaio foi realizado na máquina de tingimento (marca Texcontrol, modelo TC-2200), à 40°C, por 30 min. No processo de lavagem, foram realizados dois enxágues, de 1 min cada, com 100 mL de água à 40°C. Após os enxágues, as amostras foram penduradas para secar à temperatura ambiente.

Após a secagem, as amostras foram avaliadas utilizando a escala de cinza, da marca James Heal, código 766-200, baseada na norma ABNT NBR ISO 105 A03 (2006). A avaliação foi realizada tanto para a transferência quanto para a alteração da cor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados das análises realizadas com as amostras de malha 100% poliamida 6.

Inicialmente, a malha e a enzima foram caracterizadas, e a malha de poliamida foi preparada para receber o pré-tratamento enzimático. As amostras de poliamida que receberam o pré-tratamento enzimático foram analisadas comparativamente com amostras de malha de poliamida sem pré-tratamento enzimático.

O pré-tratamento enzimático foi avaliado com base nos resultados do planejamento experimental para os ensaios de quantidade de amina nos tecidos e nos banhos, e sem planejamento experimental, para os ensaios de hidrofiliidade por capilaridade, tingimento com corantes reativo de algodão e básico e avaliação da cor dos tecidos, tingimento com corante ácido e avaliação da cor dos banhos e dos tecidos, solidez à fricção a úmido e à lavagem, e os ensaios de variação de massa, FTIR e potencial zeta. As análises foram realizadas comparativamente entre os tratamentos enzimáticos e amostra não tratada. A avaliação do pré-tratamento enzimático, evidenciou resultados para um tratamento específico, cuja condição foi submetida a um ensaio ao longo do tempo, para análise da tingibilidade e quantidade de amina nos banhos. As amostras que receberam o pré-tratamento enzimático foram identificadas de 1 a 9 (Tabela 3) e as amostras dos ensaios em branco foram identificadas como “S” para o ensaio conduzido na maior concentração de surfactante, e “T” somente com solução tampão. As amostras sem tratamento enzimático foram identificadas como “ST”.

O efeito da tingibilidade ao longo do tempo, foi avaliado com base no tingimento ácido e análise da cor dos banhos e dos tecidos, na determinação da quantidade de amina nos banhos e no ensaio de MEV. Estas amostras foram identificadas de acordo com os tempos: 1, 2, 3, 5, 7, 10 e 21 h.

4.1 ANÁLISES DA MALHA E ENZIMA

4.1.1 Caracterização da malha

O substrato têxtil utilizado foi malha 100% poliamida 6 de estrutura *interlock*, que apresentou gramatura média de 170,24 g.m⁻². Para expressar o resultado em g.m⁻², foi utilizada

a média aritmética dos pesos das três amostras com dimensão 10 x 10 cm (1,6875 g, 1,7279 g e 1,6918 g) multiplicado por 100.

Para a realização dos ensaios, estabeleceu-se como tamanho e peso ideais da amostra, 4,7 x 20 cm e aproximadamente 1,667 g, respectivamente.

4.1.2 Preparação da malha

A malha de poliamida após a lavagem doméstica apresentou aparência limpa e com coloração branca, conforme demonstrado na Figura 40.

Figura 40 - Coloração da malha de poliamida após a lavação doméstica.

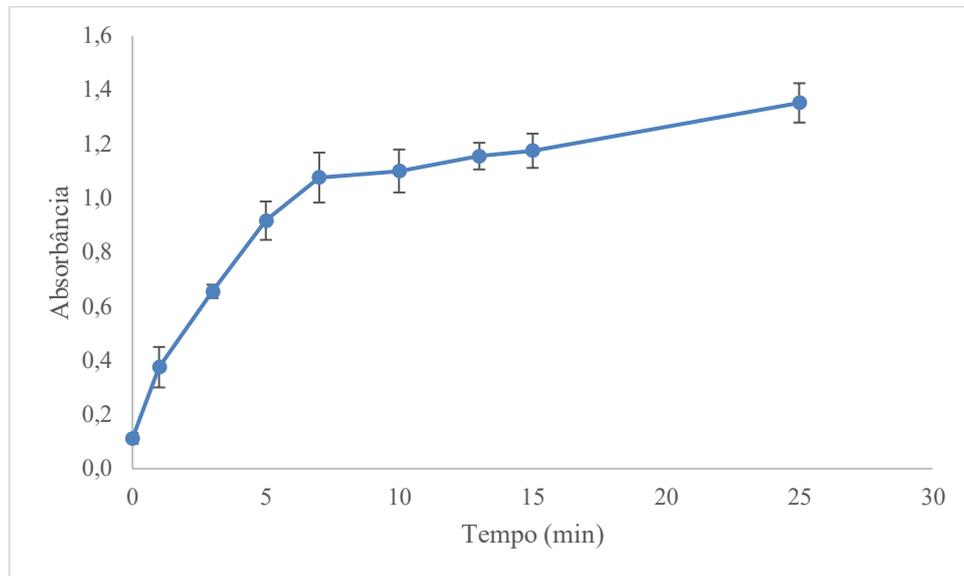


Fonte: Autor (2021).

4.1.3 Atividade enzimática

A enzima protease alcalina foi caracterizada por meio da atividade enzimática, a 60°C e pH 8. O ensaio da atividade enzimática foi realizado em triplicata, o tempo zero correspondeu ao ensaio em branco, onde ao invés de ser utilizada a solução enzimática, foi utilizada água. A partir dos valores médios de absorbância, nos tempos de reação executados, foi realizado o gráfico conforme demonstrado na Figura 41. Os valores de absorbância lidos para cada um dos ensaios, o valor médio de absorbância calculado, e o desvio padrão, nos tempos executados, estão apresentados no material suplementar (Apêndice B – Tabelas Suplementares).

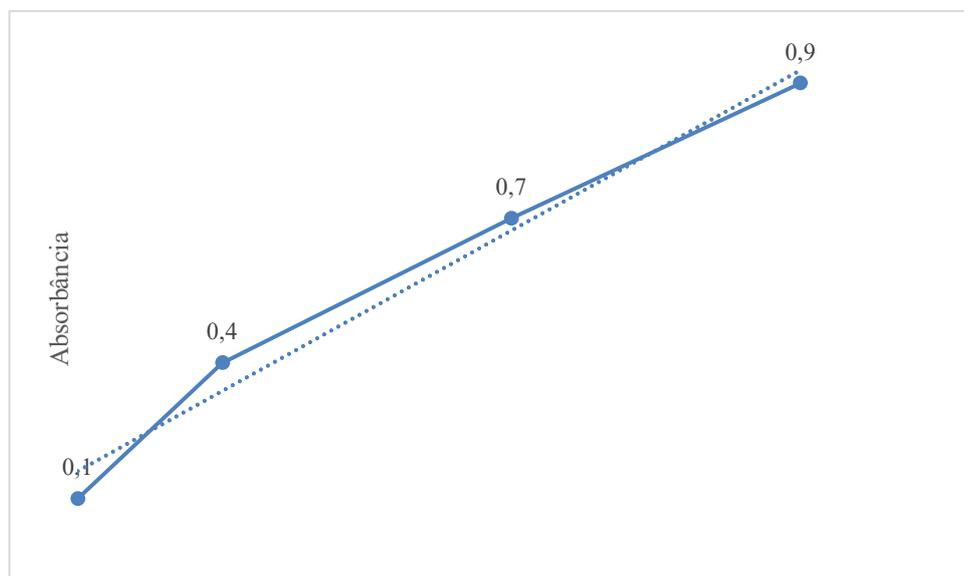
Figura 41 – Gráfico da atividade enzimática, valores médios de absorvância x tempos de reação (min).



Fonte: Autor (2021).

Considerando os primeiros pontos, é possível notar um comportamento de linearidade até o tempo de 5 min. Assim, pelo método das velocidades iniciais, a atividade enzimática foi calculada para o tempo de 5 min de reação. Na Figura 42 está demonstrado o gráfico com os primeiros quatro pontos de reação da enzima.

Figura 42 - Gráfico da atividade da enzima Savinase considerando os primeiros quatro pontos que apresentaram linearidade.



Fonte: Autor (2021).

Conforme as equações 5 e 6, para cálculo da atividade enzimática, o valor obtido é de 32.200 UA.mL⁻¹.min⁻¹.

A atividade da enzima Savinase foi realizada para identificar o tempo ideal de reação da enzima e confirmar se a enzima ainda estava ativa. Os valores encontrados indicaram que a enzima está ativa e, portanto, pôde ser utilizada nos ensaios subsequentes.

A atividade é igual a quantidade de enzima capaz de aumentar a absorvância em uma unidade por minuto sob as condições de análise. Portanto, são 32.200 unidades de atividade amilolítica por mL por minuto, considerando o substrato caseína utilizado no ensaio. El-Bendary, El-Ola, Moharam (2012), defiram uma unidade de atividade da enzima, como um aumento de 0,1 na absorvância sob as condições específicas de reação do ensaio, neste caso, a leitura da absorvância foi realizada no comprimento de onda de 440 nm.

4.2 PRÉ-TRATAMENTO ENZIMÁTICO

Para a análise do pré-tratamento enzimático, inicialmente são apresentados os resultados do planejamento experimental para os ensaios de determinação da quantidade de grupos amina, tanto no tecido quanto no banho. O ensaio de determinação da quantidade de amina no banho, foi realizado para verificar se a ação da enzima promoveria remoção de amins da superfície do tecido para o banho enzimático.

A análise então é continuada com base nos resultados dos ensaios de hidrofildade por capilaridade, tingimentos com os corantes reativo de algodão e básico com avaliação da cor dos tecidos, e para tingimento ácido com avaliação da cor dos banhos e dos tecidos, solidez à fricção a úmido e à lavagem, e os resultados dos ensaios de variação de massa, FTIR e potencial zeta.

4.2.1 Quantidade de amina no tecido e no banho

A análise estatística realizada tanto para o ensaio da concentração de amina no tecido, quanto no banho, permitiu verificar efetivamente a resposta do fator enzima, que está diretamente ligada a quantidade de amina, já que a protease age sobre a superfície da fibra de poliamida promovendo a formação de grupos amina. Realizando a análise estatística e preliminar dos resultados do planejamento experimental fatorial fracionário 3³⁻¹, que corresponde aos nove ensaios realizados (Tabela 3), e que realizado em triplicata totalizaram

27 ensaios, observou-se que um dos fatores não é significativo, o fator surfactante, com nível de significância de 5%. Nas Tabelas 7 e 8, estão demonstrados os efeitos dos parâmetros estudados e os resultados da análise de variância, para as quantidades de amina no tecido e no banho, respectivamente.

Tabela 7 - Efeitos dos parâmetros estudados e resultado da análise de variância, para concentração de amina no tecido, planejamento experimental fatorial fracionário 3^{3-1} .

Fator	Efeito	P Valor	Erro	SS	MS
Valores Médios	8,54028	0,000000	0,269627		
(1) enzima (L)	4,92917	0,000038	0,660448		
enzima (Q)	-0,62292	0,304419	0,571965		
(2) surfactante (L)	1,3	0,080554	0,660448		
surfactante (Q)	-0,21667	0,71361	0,571965		
(3) tempo (L)	0,59583	0,390474	0,660448		
tempo (Q)	-2,24792	0,003457	0,571965		
(1) enzima (L)				72,8901	72,89005
tempo (Q)				20,2125	20,21252

Fonte: Autor (2021).

Onde:

SS = Soma dos quadrados;

MS = Soma das médias.

Os valores em vermelho na Tabela 7 indicam fatores significativos ao nível de significância de 5%.

Tabela 8 – Efeitos dos parâmetros estudados e resultado da análise de variância, para concentração de amina no banho, planejamento experimental fatorial fracionário 3^{3-1} .

Fator	Efeito	P Valor	Erro	SS	MS
Valores Médios	106,0606	0,000202	1,507437		
(1) enzima (L)	13,0781	0,071295	3,692452		
enzima (Q)	-4,3062	0,310407	3,197757		
(2) surfactante (L)	-4,3062	0,363781	3,692452		
surfactante (Q)	-3,1100	0,433353	3,197757		
(3) tempo (L)	11,3238	0,091905	3,692452		
tempo (Q)	-0,2392	0,947173	3,197757		
(1) enzima (L)				256,5570	256,5570
(3) tempo (L)				192,3414	192,3414

Fonte: Autor (2021).

Onde:

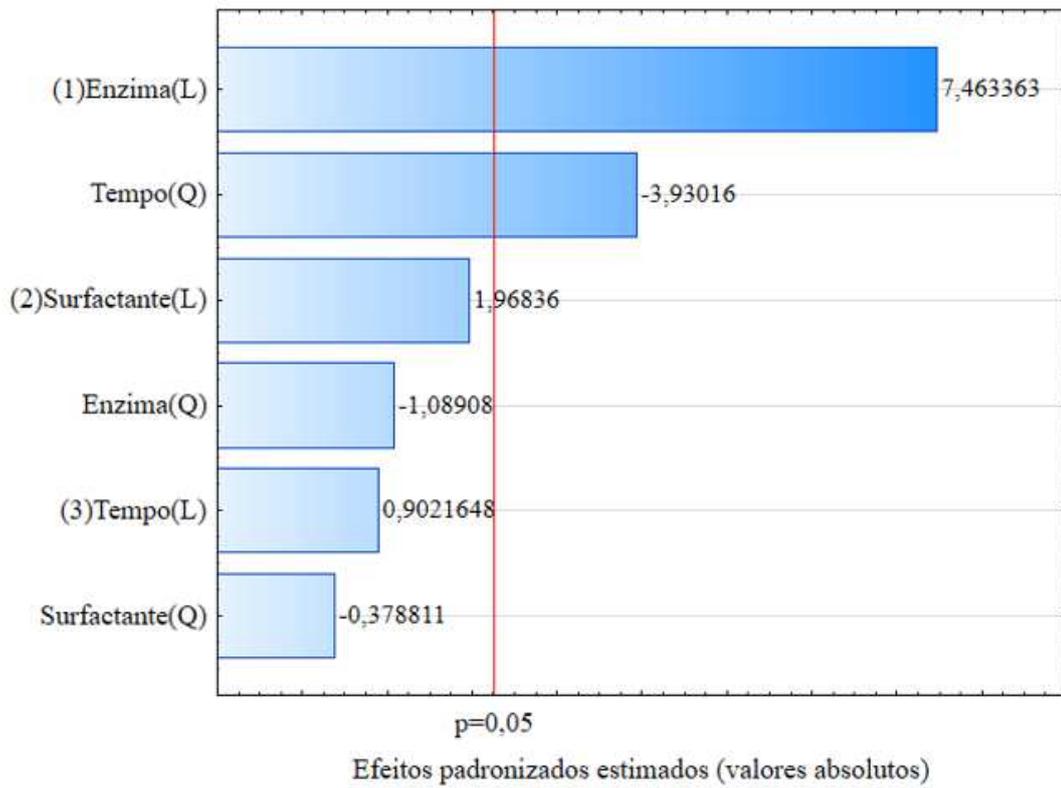
SS = Soma dos quadrados;

MS = Soma das médias.

Os valores em vermelho na Tabela 8 indicam fatores significativos ao nível de significância de 10%.

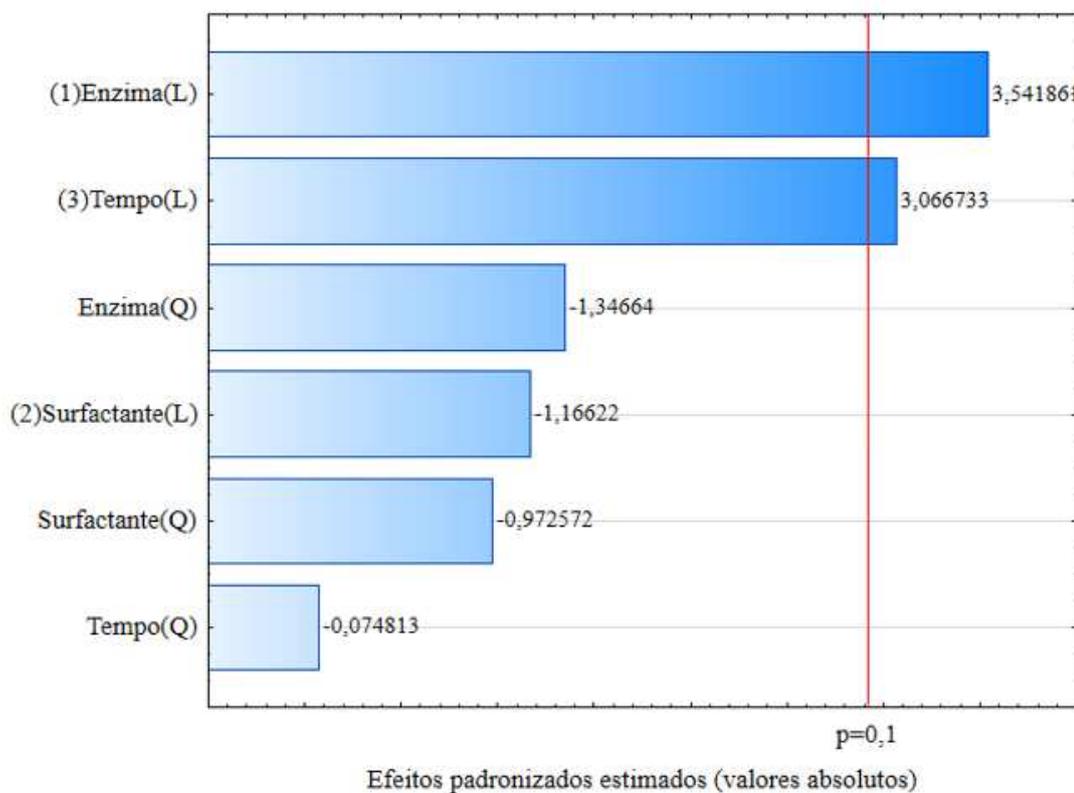
Para ambas as avaliações, os fatores concentração de enzima e tempo de tratamento tem significância estatística, apresentando-se significante para a formação de amina tanto na superfície do tecido, quanto no banho. Nas Figuras 43 e 44 estão demonstrados os gráficos de Pareto, com a indicação de nível de significância $p = 0,05$ e $0,1$, para as análises de concentração de amina no tecido e no banho, respectivamente. Foi considerado o nível de significância de 10% para amina no banho, pois essa análise foi realizada sem replicação e o erro calculado estatisticamente. Essas análises permitem visualizar o grau de importância do efeito concentração de enzima (L) e tempo (Q) de tratamento, e demonstram que concentração de surfactante (L e Q), termo quadrático da concentração de enzima (Q) e tempo (L) não são significativos para amina no tecido. Já para o banho a concentração de enzima (L) e o tempo (L) são os fatores significativos.

Figura 43 – Gráfico de Pareto dos efeitos principais padronizados dos parâmetros para a concentração de amina no tecido. A linha vermelha indicou o nível de significância em $p=0,05$.



Fonte: Autor (2021).

Figura 44 – Gráfico de Pareto dos efeitos principais padronizados dos parâmetros para a concentração de amina no banho. A linha vermelha indicou o nível de significância em $p=0,1$.



Fonte: Autor (2021).

O fato de um dos fatores, que corresponde a concentração de surfactante, não se apresentar significativo, indica que esse fator não altera a resposta da concentração de amina no tecido e no banho nos níveis estudados. Três situações podem estar ocorrendo em relação às concentrações de surfactante estudadas:

- a. As concentrações utilizadas foram suficientes para promover o efeito de umectância, inclusive em baixas concentrações ($0,5 \text{ g.L}^{-1}$);
- b. Os efeitos de camada limite para melhor atuação da enzima foram superados pela agitação, parâmetro que não foi estudado;
- c. A presença do surfactante não iônico álcool etoxilado (Berol ® 175), não causou inibição e interação química negativa com a enzima protease proposta.

De acordo com Begum, Wu, Takawira, *et al.* (2016), os surfactantes são capazes de reduzir a tensão superficial da água e auxiliar no umedecimento dos tecidos, e a introdução de surfactantes nos banhos de tratamento enzimático pode aumentar a hidrólise dos tecidos de poliamida. Poucas enzimas são instáveis na presença de surfactantes não-iônicos, enquanto a

estabilidade é geralmente muito menor em surfactantes aniônicos. E para Begum, Wu, Takawira, *et al.* (2016), a melhor condição de tratamento foi com concentração de 10% de surfactante não-iônico, indicando que mais estudos podem ser realizados variando-se ainda mais as concentrações de surfactante, ou variando os surfactantes, ou ainda trabalhando com duas enzimas, uma oxidase e uma protease em conjunto com o surfactante.

Como o fator concentração de surfactante não se apresentou significativo para a resposta amina no tecido e no banho, foi realizada uma nova análise estatística considerando então somente os fatores significativos, isto é, concentração de enzima e tempo. Para esta nova análise tem-se um desenho de experimento do tipo fatorial completo 3^2 . Com o planejamento experimental fatorial completo 3^2 , é possível realizar outras análises estatísticas, pois quando se retira um dos fatores é aumentado o grau de liberdade da análise, isto é, todos os fatores podem ser cruzados em todos os níveis, o que quer dizer que é possível utilizar o gráfico de superfície de resposta, que no fatorial fracionário 3^{3-1} não é possível utilizar. O planejamento fatorial fracionado se torna interessante, pois por meio dele pôde-se verificar que a concentração de surfactante estudada não exerce influência na resposta. E com um número reduzido de tratamentos pode-se refazer análises estatísticas num desenho experimental completo e obter respostas mais precisas sobre o sistema.

O ensaio da quantidade de amina no tecido foi realizado em triplicata, aumentando-se ainda mais o grau de liberdade, devido as repetições que foram realizadas, permitindo o uso de um modelo de interação. Já as análises estatísticas para o ensaio de quantidade de amina no banho, foram realizadas considerando erro estatístico de 10%. Essa alteração é devido à falta de repetição do ensaio e entendeu-se que a falta de repetição dos ensaios reduz o grau de liberdade, com isso elegeu-se um modelo sem interação, uma vez que não foi verificada interações significativas na determinação de amina.

Assim, nas Tabelas 9 e 10, estão demonstrados os resultados das análises do planejamento fatorial completo 3^2 para as quantidades de amina no tecido e no banho, respectivamente, considerando os fatores que tiveram maior significância, isto é, concentração de enzima e tempo de tratamento. Com esta análise é possível verificar os principais efeitos lineares e quadráticos, e produzir um modelo estatístico que representa o processo e a contribuição de cada variável estudada.

Tabela 9 – Análise planejamento fatorial completo 3^2 para quantidade de amina no tecido.

Fator	Efeito	P Valor	Erro	SS	MS
Valores Médios	8,54028	0,000000	0,269627		
(1) enzima (L)	4,92917	0,000038	0,660448		
enzima (Q)	-0,62292	0,304419	0,571965		
(2) tempo (L)	0,59583	0,390474	0,660448		
tempo (Q)	-2,24792	0,003457	0,571965		
(1) enzima (L)				72,8901	72,89005
tempo (Q)				20,2125	20,21252

Fonte: Autor (2021).

A análise estatística multivariada da determinação de amina no tecido demonstrou que as interações entre os fatores estudados não são significativas, ou seja, não há interdependência entre a concentração de enzima e o tempo de processo.

Para a determinação de amina no banho não foi possível a análise dos efeitos de interação.

Tabela 10 – Análise planejamento fatorial completo 3^2 para quantidade de amina no banho.

Fator	Efeito	P Valor	Erro	SS	MS
Valores Médios	106,0606	0,000000	1,564029		
(1) enzima (L)	13,0781	0,026935	3,831072		
enzima (Q)	-4,3062	0,264101	3,317806		
(3) tempo (L)	11,3238	0,041729	3,831072		
tempo (Q)	-0,2392	0,945979	3,317806		
(1) enzima (L)				256,5570	256,5570
(2) tempo (L)				192,3414	192,3414

Fonte: Autor (2021).

Na Figura 45 (a) se verifica o aumento da presença de aminas na superfície do tecido de poliamida, independente do tempo de processo. O efeito da enzima apresenta maior ordem de grandeza, o que indica que apresenta maior variação na resposta. O sinal positivo informa que ao variar o fator do nível (-1) para o nível (+1), o valor da resposta aumenta. Assim, quanto maior a concentração de enzima, maior será a quantidade de amina no tecido. A variável tempo favorece o aumento da concentração de amina no banho, entretanto tem-se o tempo como um efeito negativo e significativo para a resposta concentração de amina no tecido. Não há uma

explicação evidente para o efeito negativo do tempo, uma vez que a expectativa é de que o aumento do tempo leve a uma maior atuação da enzima. Uma possível explicação para esse resultado pode ser atribuída às diferenças nos métodos, sendo o método utilizado da determinação no tecido indireto que envolve tingimento e remoção de corante, ambas etapas com possibilidade de ocorrência de erro, e a variação dos resultados tenham criado indicadores equivocados no cálculo dos efeitos na análise estatística.

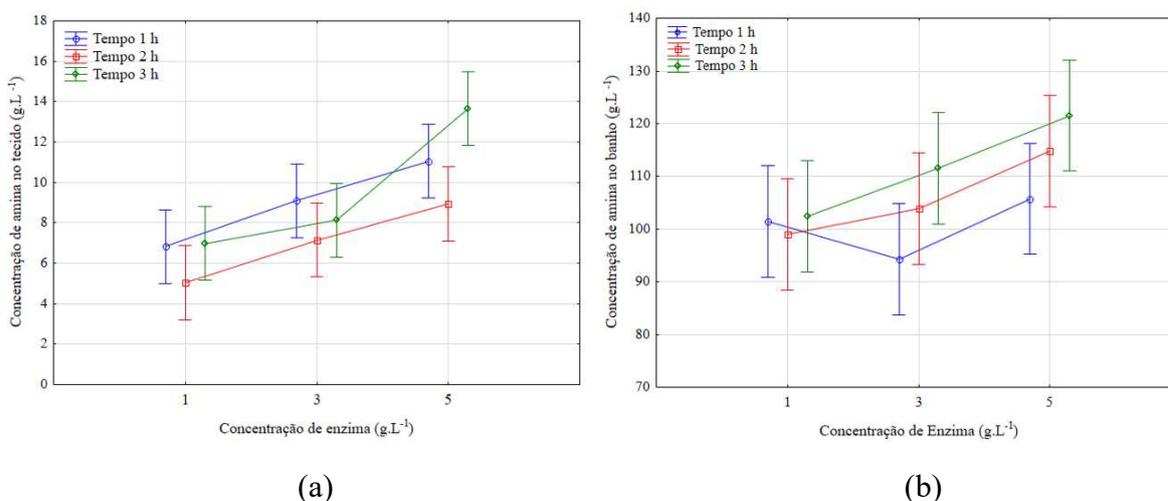
Observando a Figura 45 (a), vê-se que na concentração de enzima de 5 g.L^{-1} a maior concentração de amina no tecido foi verificada quando o processo de pré-tratamento se deu no tempo máximo de 3 h. No gráfico também se visualiza que o fator tempo é significativo quando se tem concentrações mais altas de enzima. Esse resultado pode indicar que a ação da enzima em substratos heterogêneos necessita de um maior tempo de ação, o que pode estar relacionado à acessibilidade da enzima ao substrato e à falta de homogeneidade própria de sistemas de processamento de substratos têxteis.

Na Figura 45 (b), novamente percebe-se que para os tempos até 2 h, a resposta se altera pouco para os níveis de concentração de enzima. A partir de 3 h de tratamento para concentrações mais altas de enzima, há uma elevação na concentração de amina no banho, que pode indicar remoção de amina da superfície da fibra de poliamida para o banho enzimático.

Figura 45 – Análise dos fatores significativos: concentração de enzima e tempo de tratamento.

(a) Para a quantidade de amina no tecido (b) Para a quantidade de amina no banho.

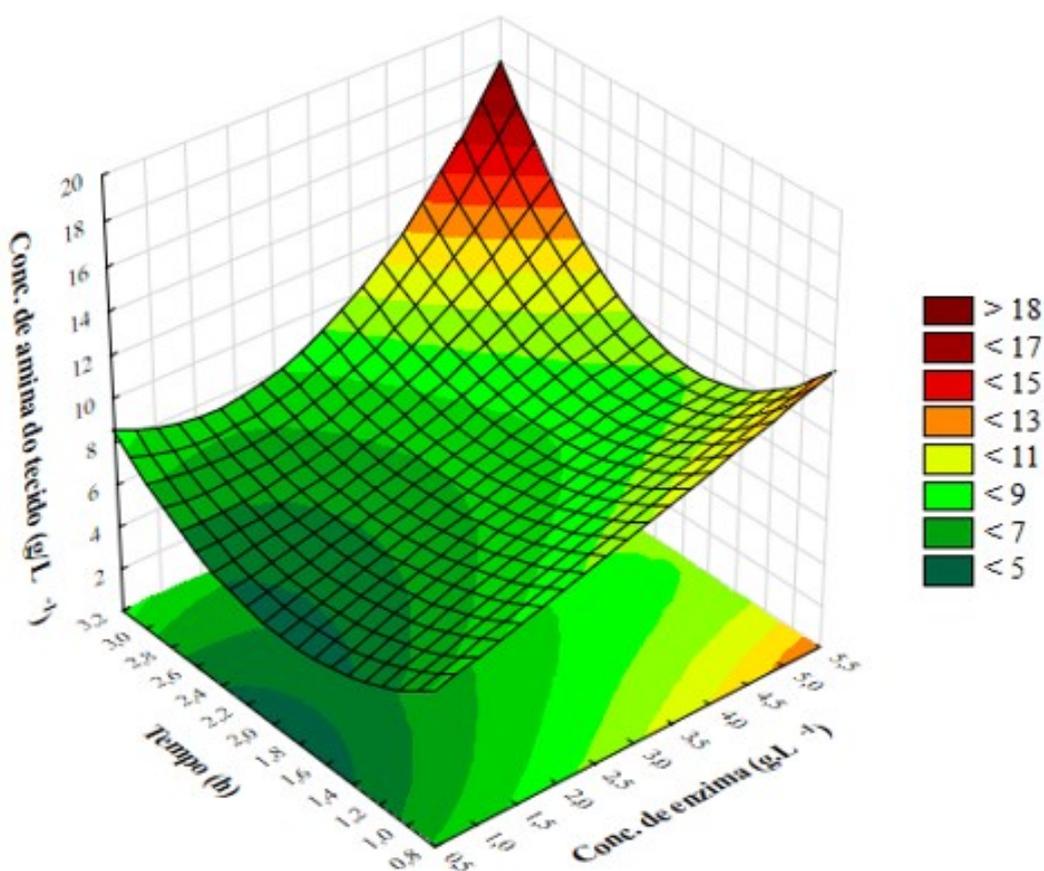
As barras indicam o intervalo de confiança.



Fonte: Autor (2021).

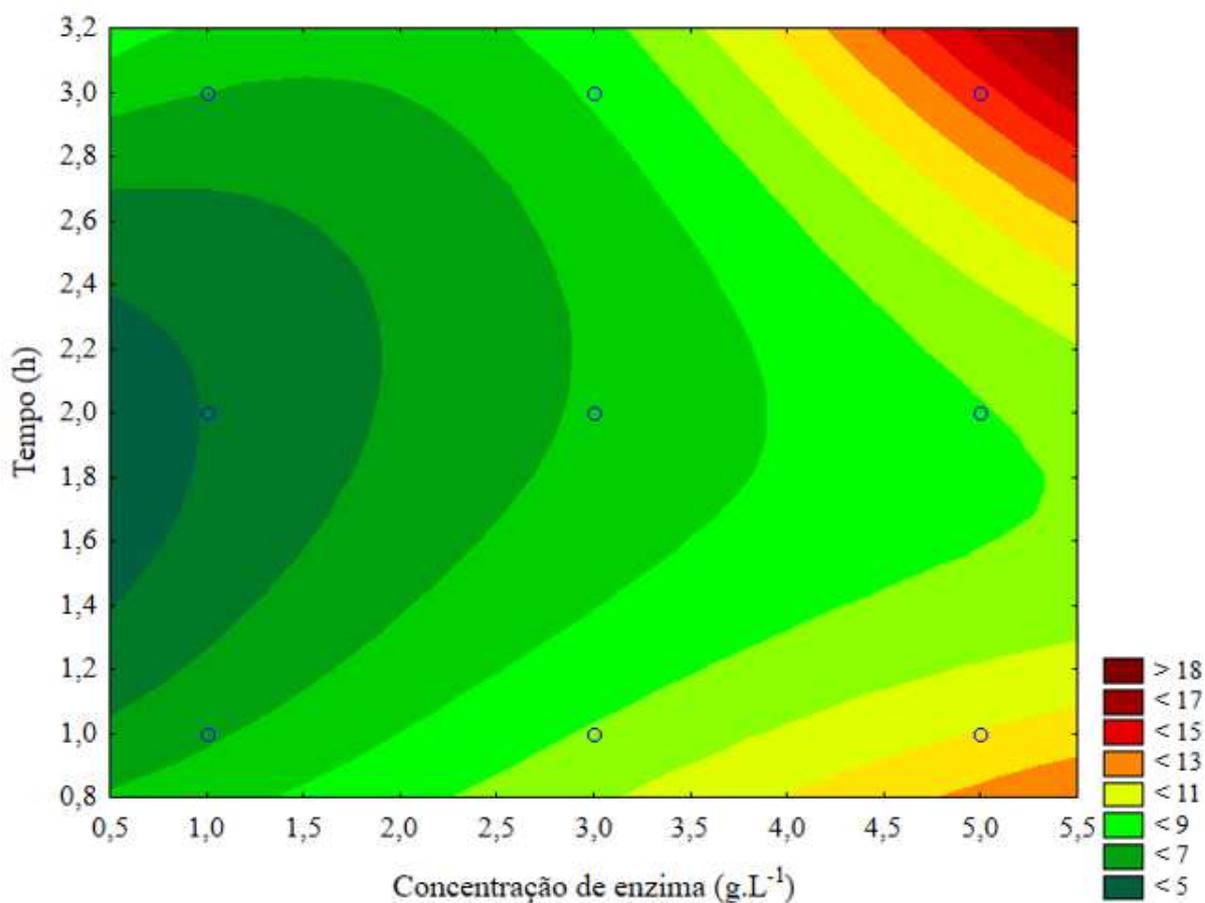
Observando a superfície de resposta da concentração de amina na malha de poliamida (Figura 46), em função do tempo e concentração de enzima, verifica-se que existem dois pontos que tendem ao máximo. Na Figura 47 é apresentado o gráfico de curva de nível da concentração de amina no tecido, com valores maiores de amina para concentração de enzima alta e tempos de 1 e 3 h. Isso se deve ao efeito positivo e maior do fator concentração de enzima, já observado nas Tabelas 9 e 10, com valores da ordem de +4,9. Entretanto, para os tempos maiores, houve melhores resultados, indicando que o processo deve ser conduzido em maiores tempos e concentrações de enzima mais elevadas, indicando a necessidade de estudo cinético e de concentrações mais adequadas de enzima, para que a concentração de amina na superfície de poliamida 6, seja maior para um incremento no processo de tingimento.

Figura 46 – Gráfico de superfície de resposta para o efeito da concentração de enzima e do tempo de tratamento na concentração de amina no tecido.



Fonte: Autor (2021).

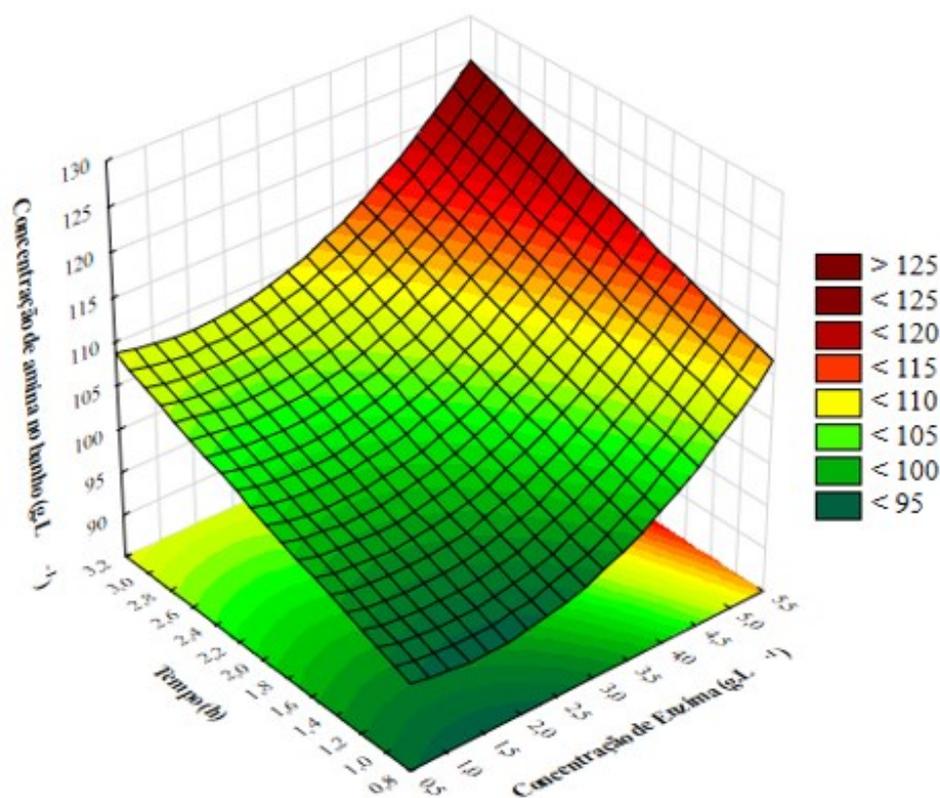
Figura 47 – Curva de nível da relação entre concentração de enzima e tempo de tratamento para a concentração de amina no tecido.



Fonte: Autor (2021).

Analisando a superfície de resposta da concentração de amina no banho (Figura 48), em função do tempo e da concentração de enzima, verifica-se que as maiores concentrações de amina no banho estão diretamente relacionadas aos pré-tratamentos com maiores concentrações de enzima e maiores tempos de tratamento, confirmando a hipótese feita na análise de amino no tecido.

Figura 48 – Gráfico de superfície de resposta para o efeito da concentração de enzima e do tempo de tratamento na concentração de amina no banho.



Fonte: Autor (2021).

Com a análise estatística dos dados, considerando um planejamento completo 3^2 , obteve-se o modelo. Ao eliminar o parâmetro não significativo, concentração de surfactante, do planejamento fatorial fracionário, é possível apresentar o modelo estatístico que gerou a curva de superfície de resposta e permite visualizar a tendência do comportamento de maior concentração de amina tanto na superfície do tecido quanto no banho. As equações y_1 e y_2 são os modelos codificados completos, gerados para a concentração de amina no tecido e no banho, respectivamente, e estão apresentadas nas Equações 13 e 14.

$$y_1 = 8,54 + 2,46x_1 - 0,31x_1^2 + 0,30x_2 - 1,12x_2^2 + 0,61x_1 \cdot x_2 - 0,39x_1 \cdot x_2^2 - 0,60x_1^2 \cdot x_2 + 0,30x_1^2 + x_2^2 \quad (13)$$

Com $R^2 = 0,8993$.

$$y_2 = 106,06 + 6,54x_1 - 2,15x_1^2 + 5,66x_2 - 0,12x_2^2 \quad (14)$$

Com $R^2 = 0,8466$.

Onde:

y_1 = valor predito da variável resposta concentração de amina no tecido;

y_2 = valor predito da variável resposta concentração de amina no banho;

x_1 = fator independente concentração de enzima protease;

x_2 = fator independente do tempo.

O uso de planejamento fatorial $3^{(k-p)}$, está na realização de tratamentos em que no conjunto, há um cruzamento dos três níveis de todos os fatores, o que permite a geração de modelos de segunda ordem. Quando se tem replicação como ocorre na determinação de amina no tecido, o modelo obtido consegue predizer os coeficientes (β_{ij}) tanto dos efeitos principais quanto dos efeitos de interação. No caso da determinação de amina no banho, a predição só ocorre com avaliação da significância nos efeitos principais, como apresentado na equação de y_2 (Equação 14). Mesmo que seja possível a determinação da ordem de grandeza dos coeficientes de interação, optou-se aqui por apresentar os coeficientes dos efeitos principais que possuem as avaliações estatísticas quanto à significância de cada um por análise de variância (ANOVA).

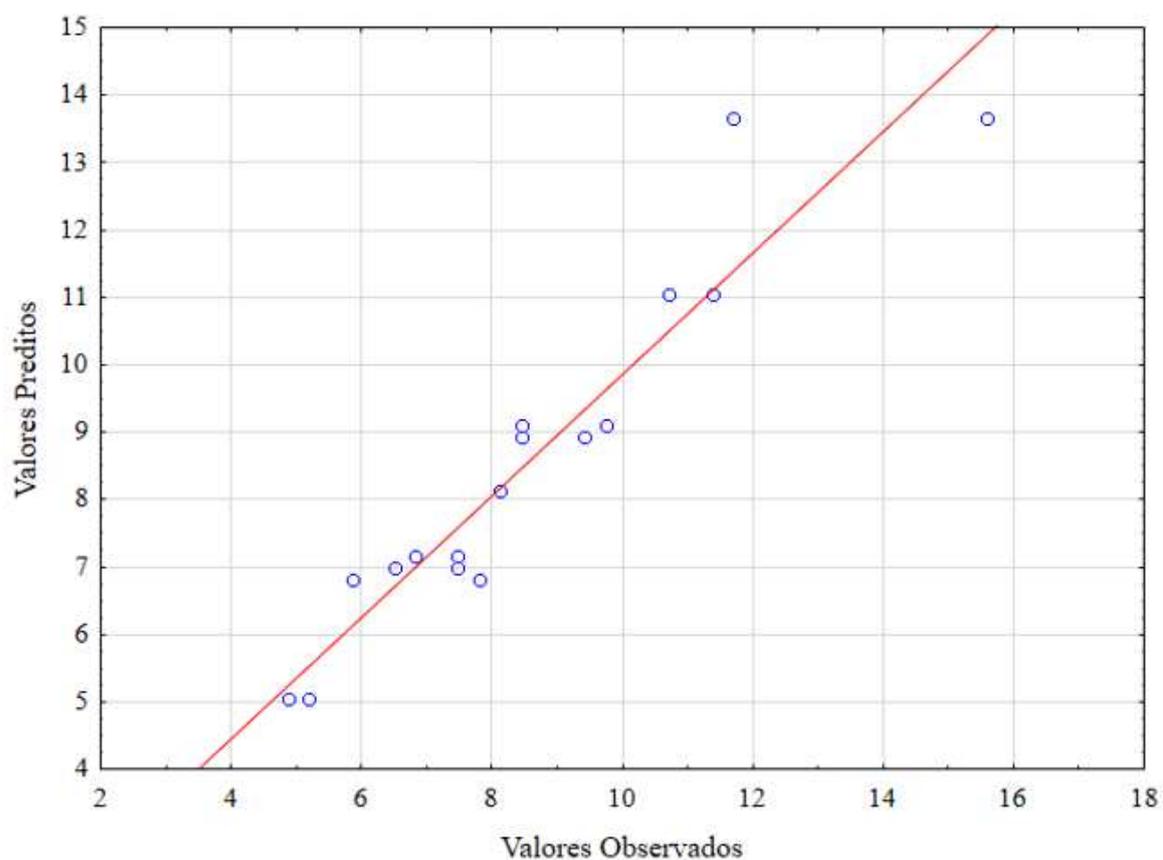
A significância do modelo obtido foi avaliada por meio da análise de variância (ANOVA). A falta de ajuste (*Lack of Fit*) é a variação dos dados em torno do modelo. Trata-se de um teste investigativo para examinar a adequação do modelo. No estudo da formação de amina na superfície da poliamida a *Lack of Fit* não apresentou significância ($p=0,25087$) para confiança de 95% em relação ao erro puro (calculado sobre as repetições), o que indica boa resposta ao modelo. Para a análise de amina no banho, por não ter repetição verdadeira, não há erro puro, sendo o erro calculado estatisticamente e nos permitindo avaliar estatisticamente a falta de ajuste do modelo.

O ajuste de modelo também pode ser visualizado por meio dos gráficos, que relacionam as variáveis observadas e as preditas pelo modelo, que nas Figuras 49 e 50 estão representadas pela reta. Os modelos para a concentração de amina na poliamida e para a concentração de amina no banho, expressam um coeficiente de determinação (R^2) de 0,8993 e de 0,8466, respectivamente. Esses valores indicam que 89,9% e 84,7% da variabilidade pode

ser revelada pelo modelo e que 10,1% e 15,3% se devem à variabilidade residual de cada método.

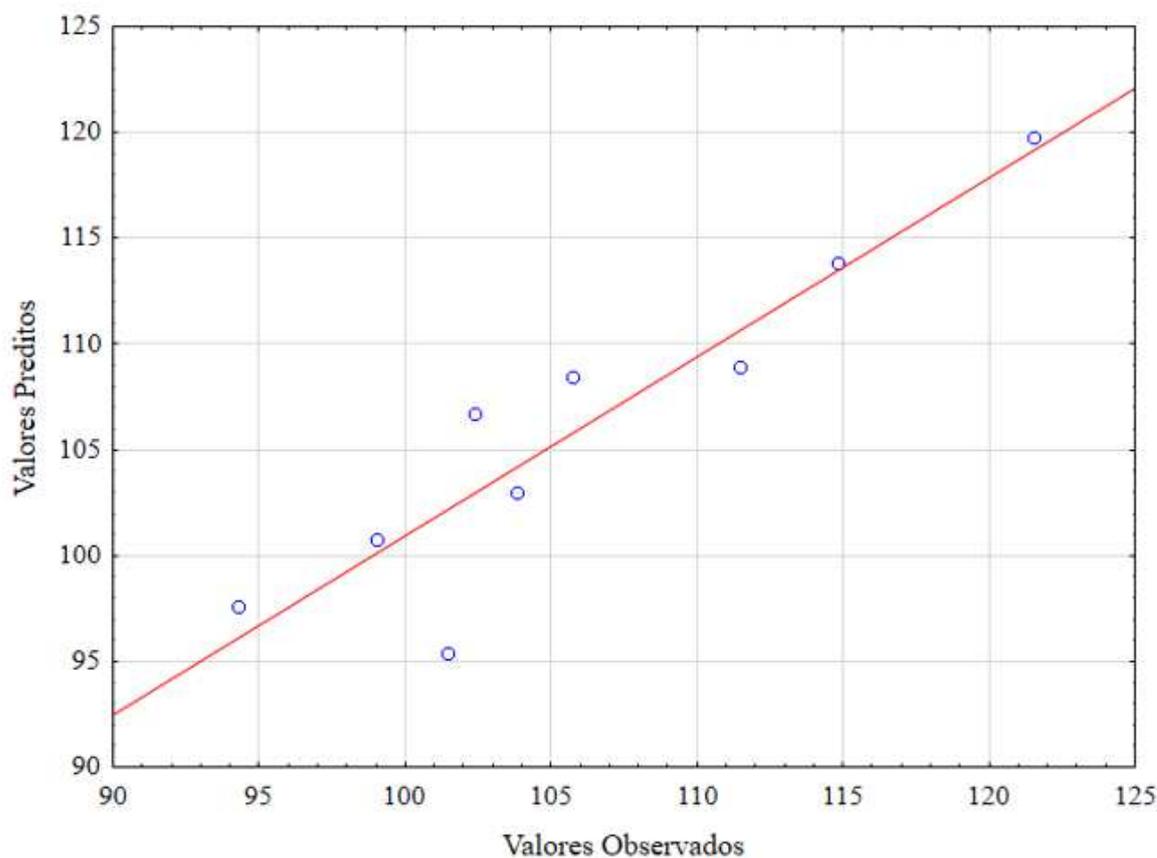
Os valores de R^2 de 0,8993 e de 0,8466 são considerados bastante interessantes, haja visto o número reduzido de ensaios realizados e a coerência observados entre ambas as análises. Além disso, parte dos erros estão relacionados aos possíveis erros da própria metodologia de análise que consta de um tingimento, seguido de uma remoção de corante de um substrato poroso, que pode ter ficado aderido à superfície, para o ensaio do tecido. No caso da amina no banho, o ajuste poderia ter sido maior, com um aumento da repetição dos tratamentos.

Figura 49 – Relação entre os valores observados e os valores preditos pelo modelo para concentração de amina no tecido.



Fonte: Autor (2021).

Figura 50 – Relação entre os valores observados e os valores preditos pelo modelo para concentração de amina no banho.



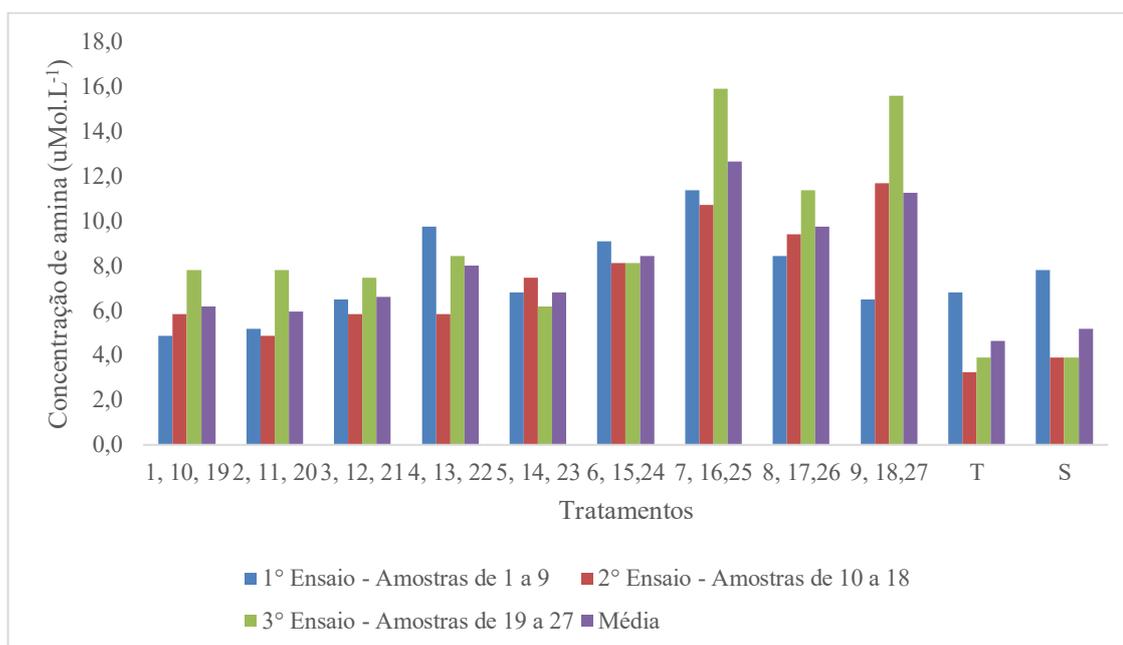
Fonte: Autor (2021).

As análises do planejamento experimental para as quantidades de amina, tanto no tecido quanto no banho, dão indícios efetivos do efeito da enzima protease sobre a poliamida, que é justamente promover a formação de grupos amina, e corroboram com os resultados encontrados para os ensaios realizados de determinação das concentrações de amina no tecido e no banho.

De acordo com Hartwig; Mulder; Smolders (1994), o número de grupos amina na superfície C' [$1.nm^{-2}$], foi determinado considerando a superfície do tecido F (cm^2), que neste caso era de $4 cm^2$ (amostra de $2 x 2 cm$), e a absorção real medida. Assim, assumindo o valor determinado pelo autor para o corante ácido *Metil Orange*, aplicando os valores de absorbância encontrados, tem-se os valores de número de grupos amina. O ensaio foi realizado em triplicata. Os valores médios de absorbância, o número de grupos amina calculado, com o desvio padrão estão apresentados no material suplementar (Apêndice B – Tabelas Suplementares).

Na Figura 51 estão apresentados os resultados dos três ensaios realizados e a média dos valores obtidos, para um comparativo. As amostras de 1 a 9 estão definidos na Tabela 3 e as amostras dos ensaios em branco foram identificados como “S”, ensaio conduzido na maior concentração de surfactante, e “T” somente com solução tampão. A amostra 10 é a repetição da 1 e a 19 é o ensaio em triplicata, e assim respectivamente para as outras amostras.

Figura 51 – Análise da concentração de amina no tecido ($\mu\text{Mol.L}^{-1}$).



Fonte: Autor (2021).

Analisando a Figura 51, é possível fazer uma correlação direta destes resultados com os resultados do planejamento experimental, pois os tratamentos que utilizaram maior concentração de enzima são os que apresentaram maior destaque no gráfico, são estes: 7, 16 e 25 (triplicata), 8, 17 e 26 (triplicata) e 9, 18 e 27 (triplicata), cuja concentração de enzima utilizada corresponde a $5,0 \text{ g.L}^{-1}$, nos tempos de tratamento de 1, 2 e 3 h, respectivamente. Já as amostras dos tratamentos brancos, tratamento com somente solução tampão, e tratamento com surfactante na maior concentração, apresentaram os menores valores para quantidade de amina no tecido, o que é coerente já que não foi utilizada enzima nestes tratamentos.

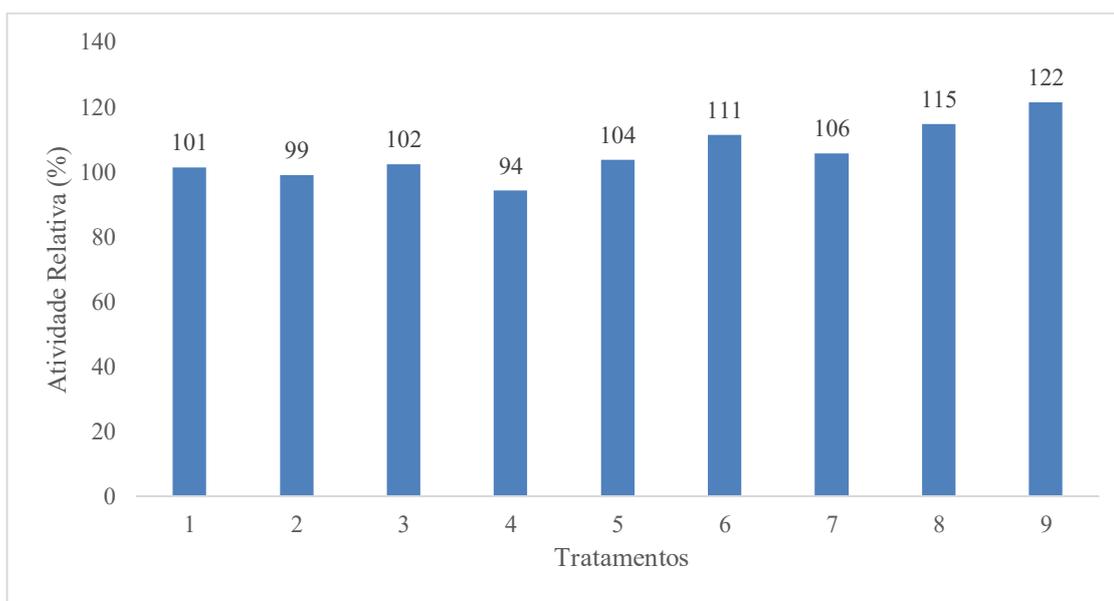
O método de concentração de amina no tecido tem uma relação de interação entre corante e fibra, onde o corante ácido com sinal negativo é quem irá se ligar de forma iônica ao sinal positivo do grupo amino disponível na fibra, sendo que uma parte do corante poderá ser liberado quando realizada a remoção com solução de pH alcalino, mas outra parte não, pois

ainda poderá permanecer interligado na fibra. Então, o método é indireto, pois não é realizada a medição direta da concentração de amina, mas sim a quantidade que eventualmente é liberada para o banho após a remoção do corante.

Referente ao número de grupos amino liberado para o líquido de tratamento, os valores das leituras das absorvâncias e a atividade relativa (%) calculada, estão apresentados no material suplementar (Apêndice B – Tabelas Suplementares).

Na Figura 52 está demonstrado o gráfico para os resultados encontrados de atividade relativa (%), que corresponde ao número de grupos amino presente nos banhos do pré-tratamento enzimático.

Figura 52 – Atividade relativa (%) que corresponde ao número de grupos amino presente nos banhos do pré-tratamento enzimático.



Fonte: Autor (2021).

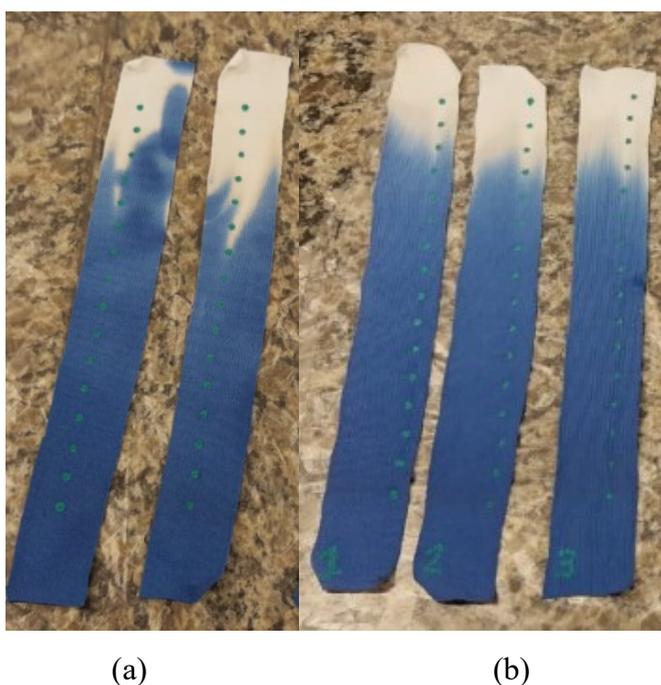
Avaliando os resultados do ensaio de quantidade de amina nos banhos, os tratamentos que utilizaram maiores concentrações de enzima e maiores tempos de tratamento, também apresentaram maiores valores de quantidade de grupos amino, coincidindo com os resultados do planejamento experimental e do ensaio de quantidade de amina no tecido. O que inclui também o tratamento 6, que utilizou $3,0 \text{ g.L}^{-1}$ de enzima por 3 h de tratamento. E novamente os tratamentos 7, 8 e 9, que utilizaram $5,0 \text{ g.L}^{-1}$ de enzima nos tempos de 1, 2 e 3 h, respectivamente, com destaque para o tratamento 9, que corresponde a condição máxima de concentração de enzima e tempo de tratamento.

De acordo com Silva e Cavaco-Paulo (2004), o tratamento de poliamida com enzimas, produz grupos amino primários resultantes da clivagem das ligações amida. Esses grupos podem ser encontrados no banho ou como grupos terminais amino na superfície da fibra. Os resultados dos ensaios de quantidade de amina confirmam a presença de grupos amino tanto nos tecidos, quanto nos banhos do pré-tratamento enzimático.

4.2.2 Hidrofilidade por capilaridade

Na análise da hidrofilidade por capilaridade das amostras com tratamento enzimático comparativamente com amostra sem tratamento, é possível visualizar uma capilaridade maior nas amostras que receberam o tratamento enzimático, ainda que a amostra sem o tratamento enzimático também tenha apresentado uma boa capilaridade, com um valor de 9,1 cm para o tempo de 5 min. Mas, um comportamento que fica muito evidente é a forma com que a solução de corante é absorvida. A capilaridade das amostras sem o tratamento enzimático, ocorre pelas laterais inicialmente, de uma forma desigual (Figura 53 (a)). Enquanto para as amostras que receberam o tratamento enzimático, a capilaridade ocorre de forma mais regular, uniforme, ao longo de toda a amostra (Figura 53 (b)).

Figura 53 – Capilaridade das amostras (a) Amostras sem tratamento enzimático (b) Amostras com tratamento enzimático.



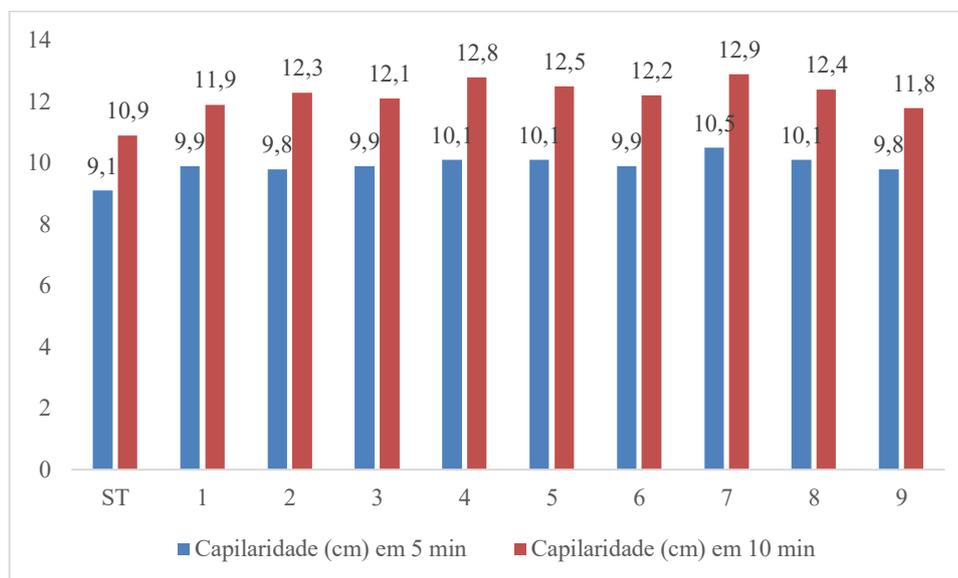
Fonte: Autor (2021).

O cronômetro foi disparado quando o ponto zero da amostra entrou em contato com a superfície do líquido, o tempo para o fluido subir estabelecido foi de 10 min e a altura foi medida nos tempos de 5 e 10 min. As alturas (cm) medidas para os tempos de 5 e 10 min estão apresentadas no material suplementar (Apêndice B – Tabelas Suplementares).

Na Figura 54 está demonstrado o gráfico com as leituras de capilaridade realizadas para os tempos de 5 e 10 min.

Inicialmente, para ambos os tempos, já é possível notar um destaque para o tratamento 7, que apresenta os maiores valores, tanto para a capilaridade em 5 min quanto em 10 min. Estes valores podem ser visualizados, conforme demonstrado na Figura 54.

Figura 54 – Comparativo de capilaridade (cm) entre os tempos de 5 e 10 min.



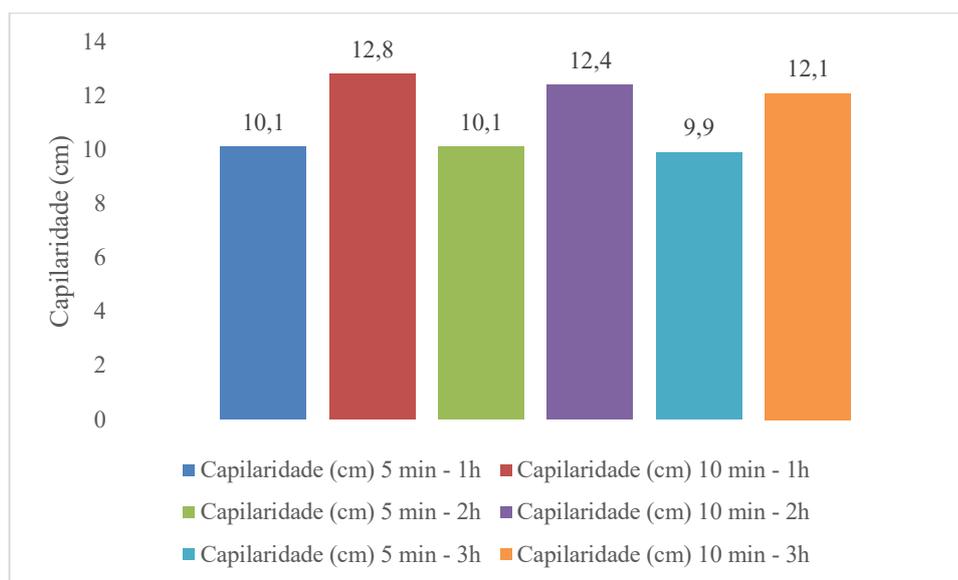
Fonte: Autor (2021).

A partir dos resultados de capilaridade, é possível notar, que a amostra sem tratamento enzimático apresentou uma boa hidrofiliidade. No entanto, quando comparada as amostras que receberam tratamento enzimático, apresentou valores menores e um comportamento de absorção irregular, não-uniforme de capilaridade. Mas ainda assim a fibra de poliamida se mostrou hidrofílica. De acordo com McIntyre (2004), a fibra de poliamida na prática, é significativamente hidrofílica e pode absorver um pouco de água dentro da sua estrutura. Pois a água é capaz de penetrar nas regiões amorfas e se ligar ao hidrogênio nos grupos amida.

Outras análises comparativas foram realizadas, entre os tempos de tratamento enzimático executados e as concentrações de surfactante utilizadas. Na Figura 55 está demonstrada a relação de capilaridade (cm) em 5 e 10 min, com os tempos dos tratamentos

enzimáticos: 1, 2 e 3 h. Por se tratar de análise de tempo de tratamento, considerou-se a média das leituras das três amostras pertencentes a cada tempo.

Figura 55 – Capilaridade (cm) nos tempos de 5 e 10 min para os tempos de 1, 2 e 3 h de tratamento enzimático.

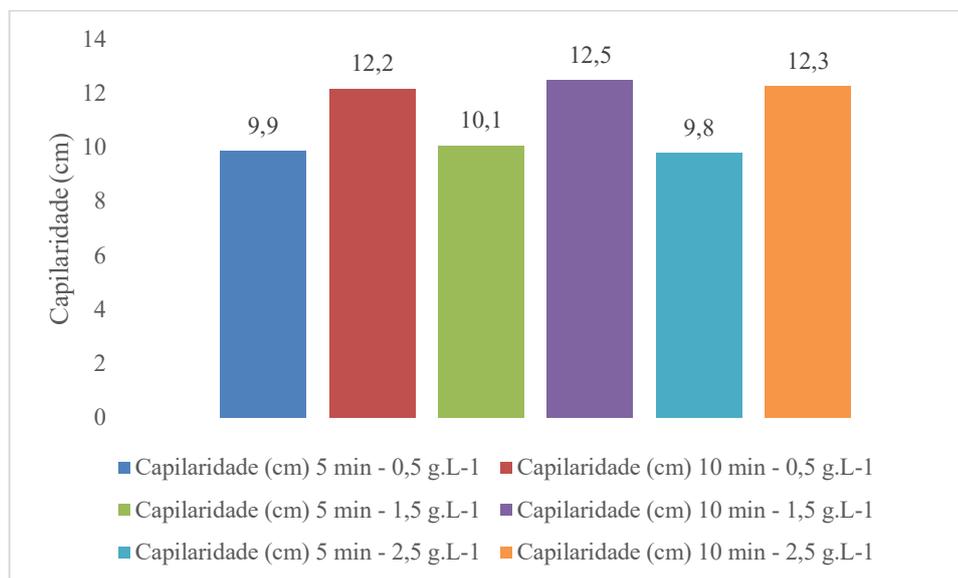


Fonte: Autor (2021).

Analisando a Figura 55, a capilaridade lida em 5 min, não apresenta tanta variação em função do tempo de tratamento, que correspondem aos valores 10,1, 10,1 e 9,9 cm, para os tempos de 1, 2 e 3 h, respectivamente. Mas pode-se considerar que as amostras apresentaram valores altos de absorção já nos primeiros 5 min em contato com a solução de corante. Para a capilaridade lida em 10 min, o tempo de tratamento de 1 h apresenta destaque, com valor de 12,8 cm. Para os tempos de 2 e 3 h, têm-se 12,4 e 12,1 cm, respectivamente. Analisando as amostras de 1 h de tratamento enzimático, estão as amostras identificadas como 1, 4 e 7 e observando a avaliação individual, a amostra 7 se destaca tanto para a capilaridade lida em 5 min, quanto em 10 min. A condição da amostra 7 corresponde a 5 g.L^{-1} de enzima e $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ de surfactante.

A análise comparativa demonstrada na Figura 56, é em relação às concentrações de surfactante utilizadas nos tratamentos enzimáticos, que são: $0,5$, $1,5$ e $2,5 \text{ g.L}^{-1}$. Novamente estão sendo considerados os valores médios das três amostras de cada condição.

Figura 56 – Capilaridade (cm) nos tempos de 5 e 10 min para as concentrações de 0,5, 1,5 e 2,5 g.L⁻¹ de surfactante.



Fonte: Autor (2021).

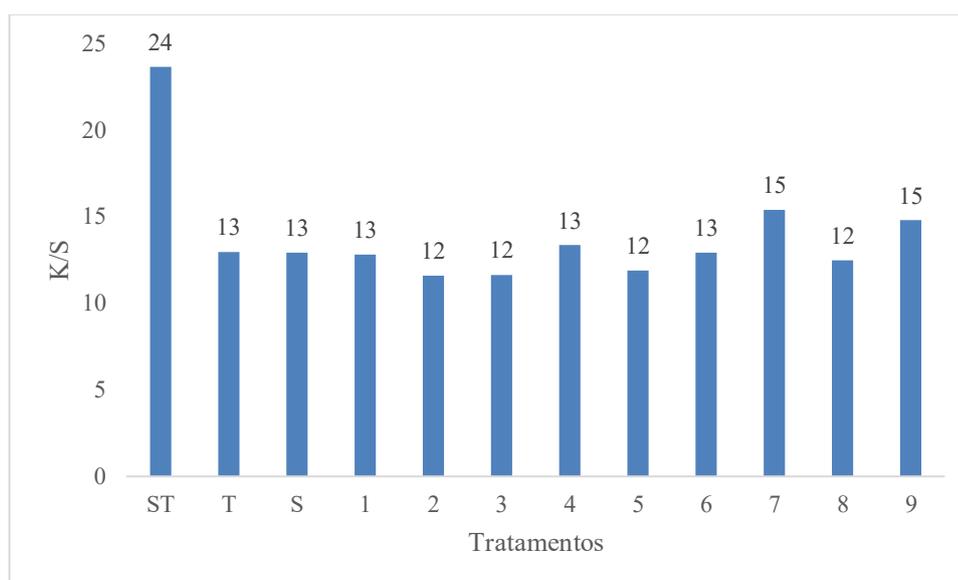
Analisando a Figura 56, é possível notar que a concentração de surfactante não causa muita interferência na capilaridade, pois os valores de capilaridade em 5 min, para as três concentrações de surfactante estudadas, são 9,9, 10,1 e 9,8 cm, e em 10 min tem-se valores de capilaridade de 12,2, 12,5 e 12,3 cm, portanto, os valores ficaram muito próximos entre si. No entanto, se observarmos o maior valor, corresponde a capilaridade em 10 min e aos tratamentos que receberam 1,5 g.L⁻¹ de surfactante, isto é, as amostras identificadas como 3, 5 e 7. E novamente o tratamento número 7 se destaca. Os resultados dos comparativos entre as concentrações de surfactante e os tempos dos tratamentos enzimáticos realizados, assim como as avaliações individuais de capilaridade para 5 e 10 min, fornecem fortes indícios de que a melhor condição de tratamento enzimático é o tratamento número 7.

Analisando os resultados de capilaridade para os tempos de 5 e 10 min de uma forma geral, assim como Silva *et al.* (2007) relataram, os resultados indicam que a quantidade de grupos hidrofílicos na superfície da poliamida, após hidrólise enzimática com protease, aumentou, devido os valores elevados de absorção já para o primeiro tempo de 5 min e o comportamento regular de capilaridade, ao longo de toda a amostra.

4.2.3 Tingimento com corante reativo de algodão

Após o tratamento enzimático, foi realizado tingimento com corante reativo de algodão em agitador orbital a baixa temperatura, e os tecidos tingidos foram avaliados pela variável força colorística (K/S), medida pela espectroscopia de refletância. O tingimento foi realizado em duplicata e a média dos somatórios dos valores de K/S para os dois ensaios de tingimento estão apresentados na Figura 57. As amostras foram identificadas de 1 a 9 conforme Tabela 3, e as amostras dos ensaios em branco identificadas como “S”, ensaio conduzido na maior concentração de surfactante, e “T” somente com solução tampão. As amostras sem tratamento enzimático foram identificadas como “ST”.

Figura 57 – Análise somatório de K/S para o tingimento com corante reativo de algodão Vermelho Colorsupra AC-5BL.



Fonte: Autor (2021).

Na Tabela 11, está demonstrado um comparativo entre as amostras sem tratamento enzimático e o tratamento número 9, que corresponde a condição de maior concentração de enzima no maior tempo de tratamento, e a razão K/S entre as amostras.

Tabela 11 – Amostras tingidas com corante reativo de algodão com e sem tratamento enzimático e razão de K/S (K/S amostra com tratamento enzimático / K/S amostra sem tratamento).

Amostra sem tratamento enzimático	Amostra tratamento 9	Razão K/S
		0,6

Fonte: Autor (2021).

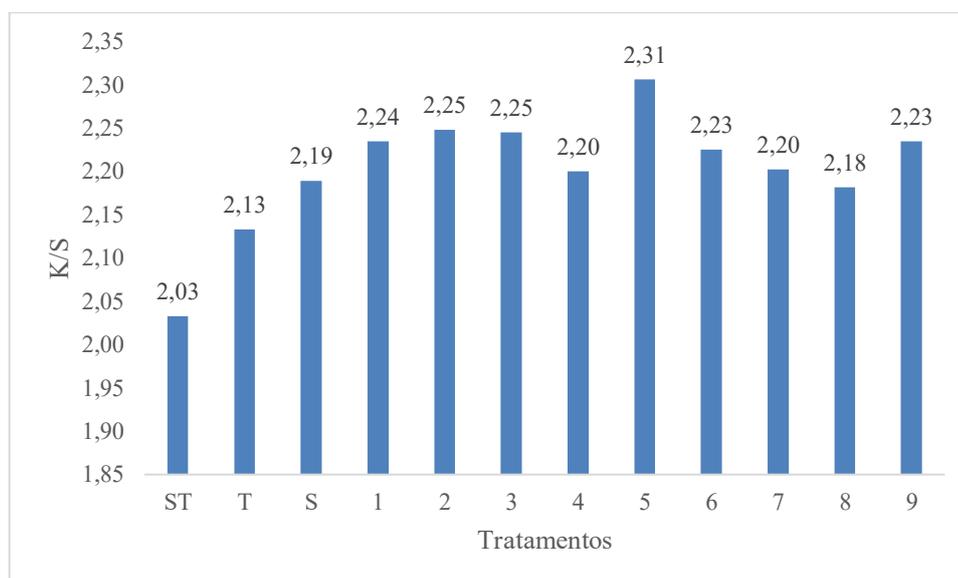
Dentre as amostras que receberam tratamento enzimático, é possível associar maiores valores de intensidade da cor para os tratamentos que utilizaram maiores concentrações de enzima no maior e menor tempos de tratamento, isto é, 5,0 g.L⁻¹ de enzima e 1 e 3 h, que correspondem aos tratamentos 7 e 9. No entanto, a amostra que apresentou o maior valor para intensidade da cor é a amostra sem tratamento enzimático. Com a hidrólise enzimática, grupos NH₂ e grupos carboxila COOH, são criados na fibra de poliamida pela clivagem da ligação amida (-CONH-) (KANELLI *et al.*, 2017; SONG; KIM, 2017). No entanto, os grupos inerentes da própria estrutura da fibra de poliamida já são capazes de tingir com o corante reativo de algodão. E a modificação da superfície da fibra pela ação da enzima, pelos resultados demonstrados, não contribuiu com a ligação covalente entre corante e fibra. Uma possível hipótese para estes resultados, é de que a enzima possa ter comprometida a ligação do grupo funcional da poliamida, responsável pela ligação com o corante. Pois os grupos funcionais que estão na poliamida e que se ligam ao corante reativo, são a base de nitrogênio, e as enzimas realizam a quebra de moléculas maiores em moléculas menores, o que pode ter provocado a quebra da ligação responsável pela interação com o corante reativo, e o que resultou na menor intensidade de cor para as amostras que receberam o tratamento enzimático, com isso, sugere-se que este tingimento seja repetido, para se confirmar a interação do grupo funcional da poliamida com o corante reativo de algodão após o pré-tratamento enzimático.

O corante Reativo Vermelho 195 é um dos azo corantes reativos que são constantemente usados na etapa de tingimento têxtil (BOSE; GLAZE; MADDOX, 1998), portanto, tem a função azo como grupo cromóforo e os grupos clorotriazina e vinil sulfônico como grupos reativos. Por isso, são considerados corantes bifuncionais, que podem ser tingidos tanto a altas quanto a baixas temperaturas.

4.2.4 Tingimento com corante básico

Após o tratamento enzimático, foi realizado tingimento com corante básico em agitador orbital a baixa temperatura, e os tecidos tingidos foram avaliados pela variável força colorística (K/S). O ensaio foi realizado em duplicata e os valores médios dos somatórios de K/S dos tingimentos realizados, estão demonstrados na Figura 58.

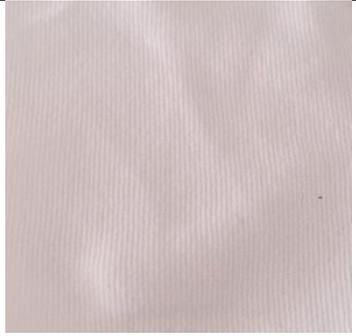
Figura 58 – Análise somatório de K/S para o tingimento com corante básico Azul de Metileno.



Fonte: Autor (2021).

Na Tabela 12, está demonstrado um comparativo entre as amostras sem tratamento e o tratamento número 5, que apresentou o melhor resultado de K/S entre as amostras que receberam o tratamento enzimático. O tratamento 5 corresponde a condição de 3,0 g.L⁻¹ de enzima, 1,5 g.L⁻¹ de surfactante e 2 h de tratamento enzimático.

Tabela 12 - Amostras tingidas com corante básico com e sem tratamento enzimático e razão de K/S (K/S amostra com tratamento enzimático / K/S amostra sem tratamento).

Amostra sem tratamento enzimático	Amostra tratamento 5	Razão K/S
		1,13

Fonte: Autor (2021).

A diferença não é tão perceptível visualmente, mas pelo valor K/S medido, a amostra número 5 apresentou maior valor para intensidade da cor.

Os corantes básicos ou também chamados de catiônicos, foram desenvolvidos quando foram introduzidas as fibras acrílicas e estes corantes são especialmente adaptados as exigências dessas fibras. Os corantes catiônicos, como o próprio nome diz, apresentam cargas positivas e podem ser divididos em dois importantes grupos (SALEM, 2010):

- a. Corantes com a carga positiva não localizada ou mesomérica: a carga positiva nesses corantes está no cromóforo, não está ligada a um exclusivo átomo de N, mas distribuída em todo o corante como uma carga não localizada;
- b. Corantes com uma carga positiva localizada: são corantes azo ou antraquinônicos. São principalmente corantes dispersos que foram convertidos em catiônicos hidrossolúveis pela introdução de grupos de trimetilamônio ou piridina. Essas cargas positivas estão localizadas nas extremidades da molécula e são separadas do grupo cromóforo (azo ou antraquinônico) por uma cadeia alifática, que é caso do corante escolhido para este tingimento, Azul de Metileno.

Então a carga positiva do corante básico interagiu com a carga negativa na fibra, que corresponde aos grupos carboxila formados na poliamida pela ação da enzima. No entanto, avaliando os resultados, é possível notar maiores valores de intensidade da cor para amostras com condições variadas, com destaque para o tratamento número 5 que apresentou o valor mais alto de K/S, não sendo possível associar necessariamente às maiores concentrações de enzima e aos maiores tempos de tratamento. Então, condições variadas de um tratamento enzimático,

já contribuem com o tingimento com o corante básico, e pode ser explicado pelo fato de o corante apresentar as cargas positivas localizadas nas extremidades da molécula, facilitando a ligação ao grupo carboxila na superfície da fibra.

E o fato de o corante ter permanecido no banho dos enxágues realizados com dispersante não-iônico e surfactante, comportamento apresentado para todas as amostras, independente do pré-tratamento enzimático, muito provavelmente está relacionado ao pH do tingimento cuja solução de tingimento continha Na_2CO_3 e aos enxágues realizados à 90°C , conforme orientação do artigo utilizado como referência. Devido esta classe de corantes apresentar certa sensibilidade ao pH e à hidrólise. O recomendado é que o pH dos banhos não seja inferior a 4, nem superior a 6. E embora a maioria dos corantes básicos encontrados no mercado apresente boa estabilidade à hidrólise, deve-se evitar fervura prolongada, caso contrário pode causar perda de rendimento colorístico por eventual hidrólise (SALEM, 2010).

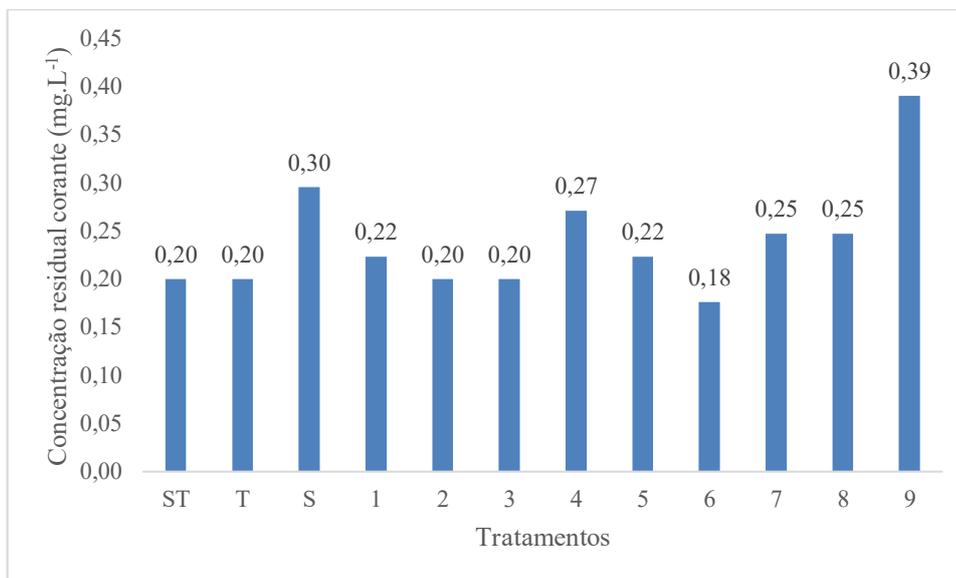
4.2.5 Tingimento ácido

Após o tingimento das amostras do ensaio do pré-tratamento enzimático em máquina de tingimento de laboratório com corante ácido, foram realizadas as análises da cor dos tecidos e do banho e os ensaios de solidez à fricção a úmido e à lavagem. O tingimento foi realizado em duplicata.

4.2.5.1 Cor do banho

A análise da cor dos banhos de esgotamento dos tingimentos das amostras que receberam o pré-tratamento enzimático, está demonstrada na Figura 59. Está sendo considerada a média das concentrações de corante residual calculadas para os banhos de esgotamento.

Figura 59 – Análise da cor dos banhos de esgotamento.

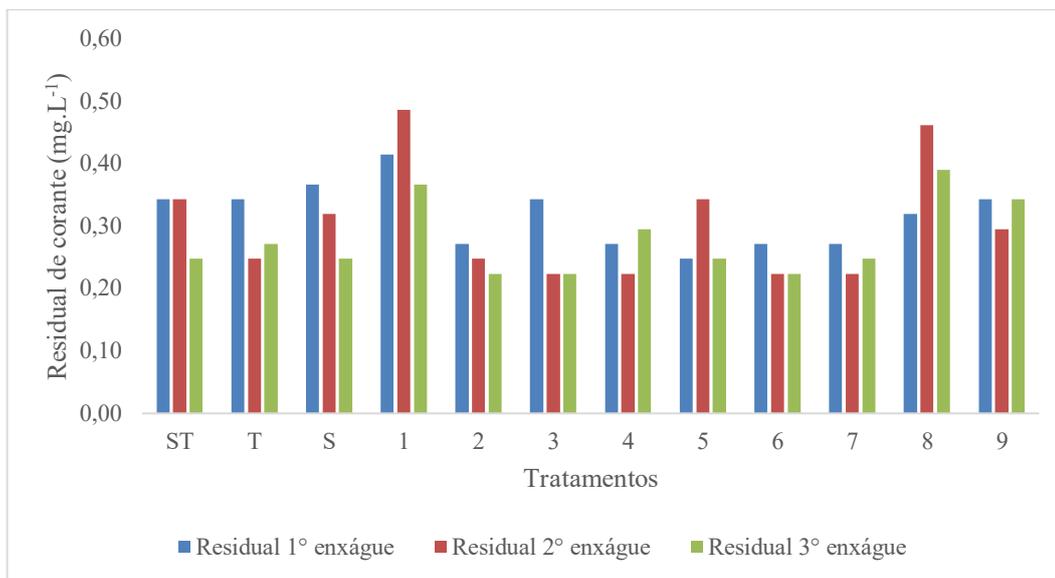


Fonte: Autor (2021).

Analisando a Figura 59, é possível verificar que pequenas concentrações de corante permaneceram no banho, isto é, não reagiram com a fibra. Entretanto, não é possível associar esses valores com a condição máxima de concentração de enzima e tempo de tratamento, já que mesmo em menores concentrações de enzima e tempos de tratamento, os residuais de corante também se apresentaram baixos.

Para a análise dos banhos de enxágue, foi calculado o residual de corante individualmente para cada um dos três enxágues realizados. E então calculada a média das concentrações de residual, para o primeiro, segundo e o terceiro enxágues, para os dois ensaios de tingimento. Na Figura 60 está demonstrada a análise dos banhos de enxágue.

Figura 60 – Análise da cor dos banhos de enxágue.



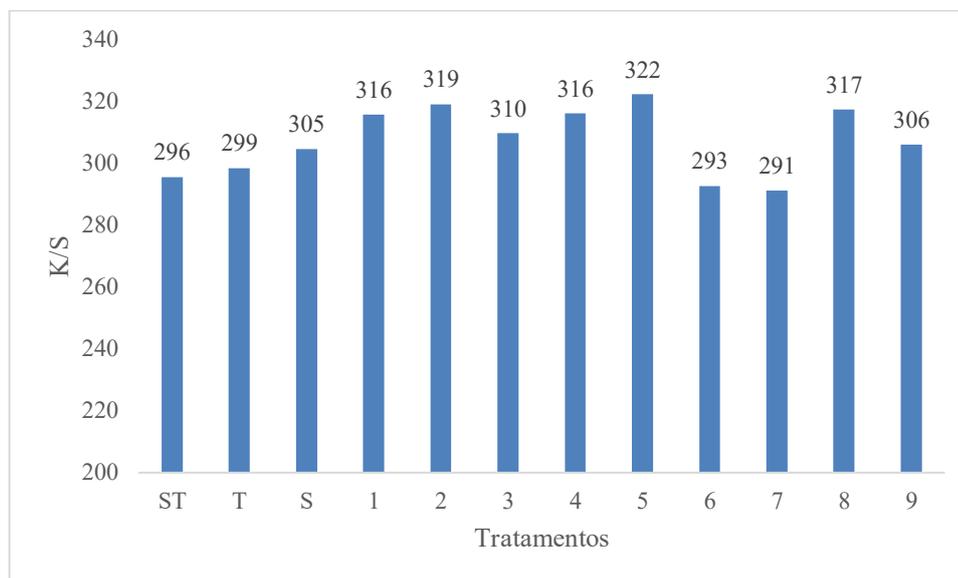
Fonte: Autor (2021).

Para algumas amostras ocorreu o que se espera de enxágues realizados na sequência, isto é, o primeiro enxágue apresentar um residual maior, e o residual de corante diminuir gradativamente à medida que outros enxágues são realizados. No entanto, nem todas as amostras apresentaram este comportamento, e o que talvez possa ter ocorrido, é parte do corante não ter se fixado na fibra.

4.2.5.2 Cor do tecido

Após o tingimento das amostras, foi realizada análise de intensidade de cor K/S dos tecidos, para verificar a influência do pré-tratamento enzimático. Os valores médios dos somatórios de K/S, estão apresentados na Figura 61.

Figura 61 – Análise somatório de K/S para o tingimento ácido com Marinho Colornylon A-RN.



Fonte: Autor (2021).

Analisando os dados das Figuras 60 e 61, é possível notar que as amostras 4 e 5, por exemplo, apresentaram baixos índices de residual de corante nos banhos de enxágue e altos índices de força colorística nos tecidos. Estes resultados são coerentes, devido ao corante não eliminado nos enxágues, ter permanecido na fibra de poliamida, proporcionando melhores resultados de intensidade da cor. No entanto, há amostras que apresentaram altos valores de residual de corante nos banhos de enxágue e altos valores de intensidade de cor. Neste caso, e avaliando as Tabelas 13 e 14, é possível notar a forte intensidade de cor para as amostras tingidas com o corante ácido Marinho Colornylon A-RN. Em função da intensidade de cor visualmente perceptível, das avaliações de residual de corante nos banhos de esgotamento e enxágues e valores de intensidade colorística dos tecidos, sugere-se que novos tingimentos sejam realizados com concentrações menores do corante ácido.

Nas Tabelas 13 e 14, estão demonstrados os comparativos entre as amostras sem e com tratamento enzimático e a razão de K/S.

Tabela 13 - Amostras tingidas com corante ácido com tratamento (1 a 5) e sem tratamento enzimático e razão de K/S (K/S amostra com tratamento enzimático / K/S amostra sem tratamento).

Amostra sem tratamento enzimático	Amostra tratamento 1	Razão K/S
		1,07
Amostra sem tratamento enzimático	Amostra tratamento 2	Razão K/S
		1,08
Amostra sem tratamento enzimático	Amostra tratamento 3	Razão K/S
		1,05
Amostra sem tratamento enzimático	Amostra tratamento 4	Razão K/S
		1,07
Amostra sem tratamento enzimático	Amostra tratamento 5	Razão K/S
		1,09

Fonte: Autor (2021).

Tabela 14 - Amostras tingidas com corante ácido com tratamento (6 a 9) e sem tratamento enzimático e razão de K/S (K/S amostra com tratamento enzimático / K/S amostra sem tratamento).

Amostra sem tratamento enzimático	Amostra tratamento 6	Razão K/S
		0,99
Amostra sem tratamento enzimático	Amostra tratamento 7	Razão K/S
		0,98
Amostra sem tratamento enzimático	Amostra tratamento 8	Razão K/S
		1,07
Amostra sem tratamento enzimático	Amostra tratamento 9	Razão K/S
		1,03

Fonte: Autor (2021).

A aplicação de corantes ácidos em fibras de poliamida resulta em uma ligação iônica entre a molécula com carga negativa do corante e o grupo amino com carga positiva da fibra. Os grupos amino presentes no ácido ficam protonados, formando o grupo NH_3^+ . Os ânions do corante ácido em solução sentem uma forte atração pela fibra devido à natureza oposta da sua carga. A aplicação de corantes ácidos à fibra de poliamida resulta assim, em ligações iônicas ou ligações salinas entre as moléculas de corante e a fibra. Além das ligações iônicas, quando

as fibras de poliamida são tingidas com corantes ácidos, ligações de hidrogênio e forças de van der Waals também são formadas entre a molécula do corante e a fibra. No entanto, as ligações iônicas entre as moléculas do corante ácido e a fibra desempenham um papel maior do que as ligações de hidrogênio e as forças de van der Waals. O corante ligado por meio da ligação iônica, permanece retido pela fibra (CLARK, 2011a).

Esta força de atração entre as cargas opostas, isto é, os grupos positivos na fibra e os grupos negativos no corante, cuja formação de grupos amino foi promovida mesmo em menores concentrações de enzima, pode explicar o fato das amostras tratadas com menores quantidades de enzima, terem apresentado valores expressivos de intensidade de cor, quando comparado as amostras tratadas com maiores concentrações de enzima. No entanto, de um modo geral, os valores não se mostraram tão expressivos quando comparadas as amostras que receberam o tratamento enzimático e as amostras sem tratamento e dos ensaios em branco.

Mesmo observando altas quantidades de amina, não se observou grandes valores para força colorística K/S. Então, talvez a concentração de corante utilizada no tingimento, realmente não seja a concentração mais adequada, indicando a necessidade de outros tingimentos que utilizem concentrações menores do corante ácido Marinho Colornylon A-RN, para se verificar ganhos mais expressivos no tingimento.

De acordo com Silva *et al.* (2007), o aumento da temperatura de coloração, o tingimento ácido foi realizado à 98°C, pode ocasionar um menor aumento dos valores de K/S, mesmo nas maiores concentrações de enzima, devido ao fato de que acima da temperatura de transição vítrea, a estrutura do polímero é mais aberta e o corante penetra no interior da fibra. Quanto mais elevada for a temperatura, mais inchada se mostrará a fibra e mais rapidamente será a penetração do corante (OLIVEIRA, 2014). E o nível de ação mecânica utilizada no tingimento, pode remover parcialmente os grupos amino da superfície e, conseqüentemente, diminuir os valores de K/S.

Analisando-se de uma forma geral, os resultados dos três tingimentos realizados, é possível notar que o pré-tratamento enzimático, contribuiu com a interação entre os corantes básicos e ácidos e a fibra de poliamida. Em ambos os tingimentos, ocorre uma ligação iônica entre os grupos de cargas opostas, no corante e na fibra. A ação da enzima sobre a fibra de poliamida, promoveu a formação de grupos negativos carboxila (COOH) para interação com o grupo positivo do corante básico, e a formação de grupos positivos amino (NH₂) para interação com o grupo negativo do corante ácido. Já no tingimento com o corante reativo de algodão, o tratamento enzimático não contribuiu com a ligação covalente entre corante e o grupo amino

(NH₂) da poliamida. E neste caso, a enzima talvez possa ter quebrado alguma ligação no grupo funcional da poliamida, e que é responsável pela ligação covalente com o corante.

4.2.5.3 Solidez à fricção a úmido

As amostras que receberam o pré-tratamento enzimático foram submetidas ao ensaio de solidez à fricção a úmido e apresentaram ótimos resultados. Na Tabela 15 estão apresentadas as notas atribuídas às amostras, avaliação baseada na escala de cinza.

Tabela 15 – Notas atribuídas às amostras quanto a solidez à fricção a úmido utilizando escala de cinza.

Tratamento	Migração Testemunha CO	Corpo de Prova Tinto PA
Sem Tratamento	5	5
1	5	5
2	5	5
3	5	5
4	5	5
5	5	5
6	5	5
7	5	5
8	5	5
9	5	5

Fonte: Autor (2021).

Tanto o corpo de prova tinto quanto o tecido testemunha de algodão alvejado, apresentaram nota máxima, que representa que não houve alteração da cor no corpo de prova ou migração de cor para o tecido testemunha. Esses resultados também podem ser visualizados nas Figuras 62 e 63, que correspondem as fotos das amostras tiradas quando realizada a avaliação.

Figura 62 – Avaliação dos tecidos testemunha de algodão alvejado após ensaio de solidez à fricção a úmido.



Fonte: Autor (2021).

Figura 63 – Avaliação dos corpos de prova, numerados em ordem crescente da esquerda para à direita, após ensaio de solidez à fricção a úmido.



Fonte: Autor (2021).

4.2.5.4 Solidez à lavagem

As amostras que receberam o pré-tratamento enzimático também apresentaram ótimos resultados para o ensaio de solidez à lavagem. De acordo com a avaliação baseada na escala de cinza, as amostras apresentaram notas máximas, valores entre 4 e 5, que representa que não houve alteração de cor no corpo de prova tinto, nem migração de cor para os tecidos testemunha de algodão alvejado e poliamida. Na Tabela 16 estão apresentadas as notas atribuídas às amostras.

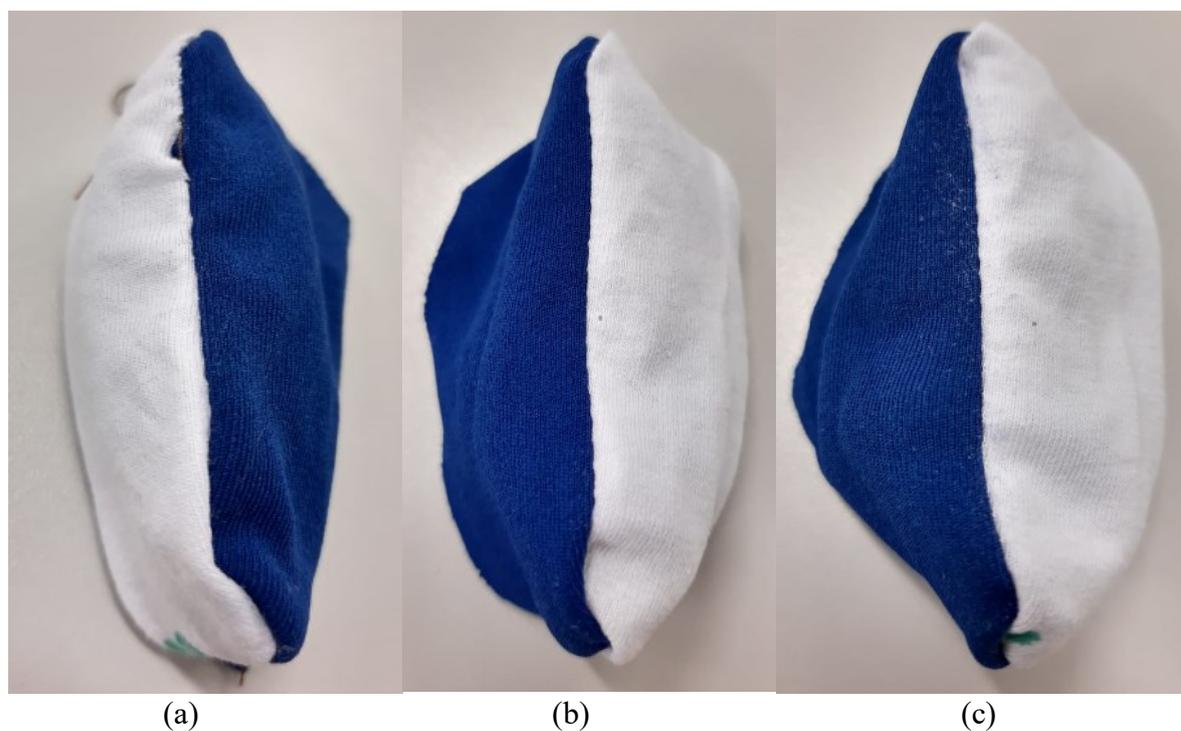
Tabela 16 – Notas atribuídas às amostras quanto a solidez à lavagem utilizando escala de cinza.

Tratamento	Migração Testemunha CO	Migração Testemunha PA	Corpo de Prova Tinto PA
T	5	4-5	5
S	5	5	5
1	5	4-5	5
2	5	5	5
3	5	5	5
4	5	5	5
5	5	5	5
6	5	5	5
7	5	5	5
8	5	5	5
9	4-5	5	5

Fonte: Autor (2021).

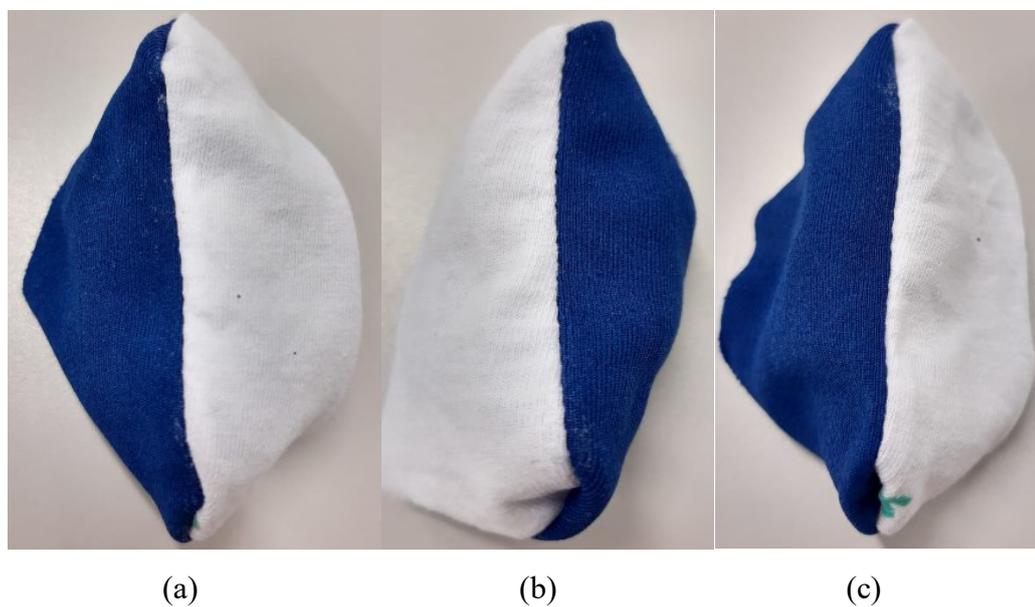
Nas Figuras 64, 65 e 66 estão apresentadas as avaliações do ensaio de solidez à lavagem, do corpo de prova tinto de poliamida em relação ao tecido testemunha 100% algodão alvejado.

Figura 64 – Avaliação dos corpos de prova tintos em relação aos tecidos testemunha 100% algodão alvejado no ensaio de solidez à lavagem (a) amostra 1 (b) amostra 2 (c) amostra 3.



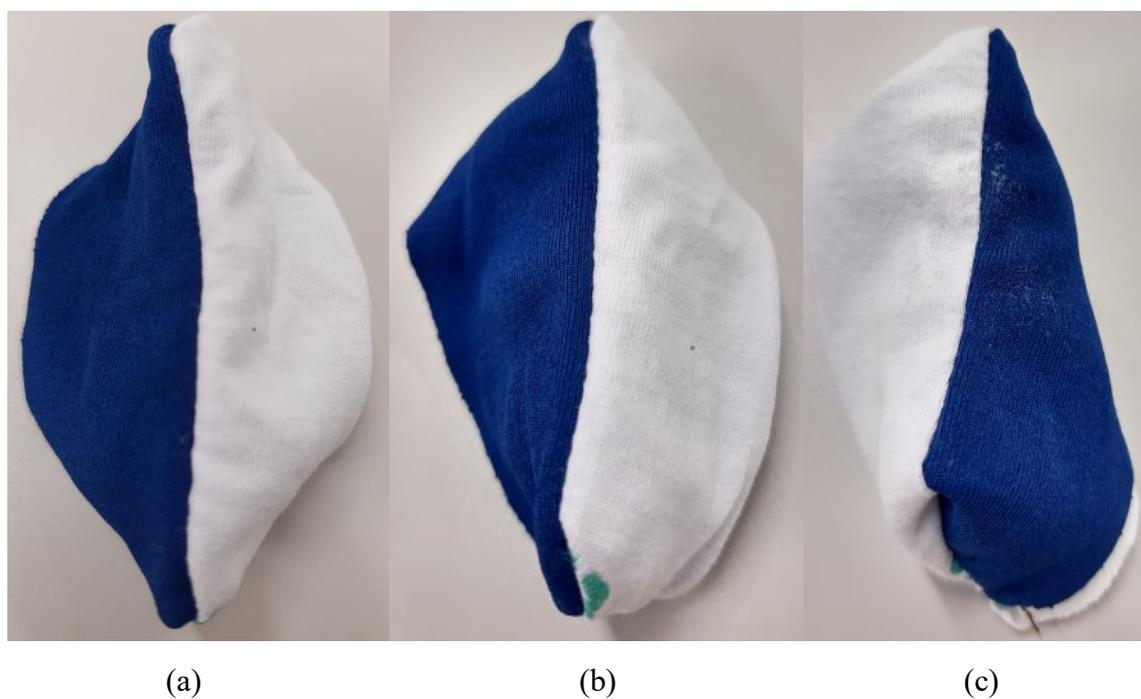
Fonte: Autor (2021).

Figura 65 - Avaliação dos corpos de prova tintos em relação aos tecidos testemunha 100% algodão alvejado no ensaio de solidez à lavação (a) amostra 4 (b) amostra 5 (c) amostra 6.



Fonte: Autor (2021).

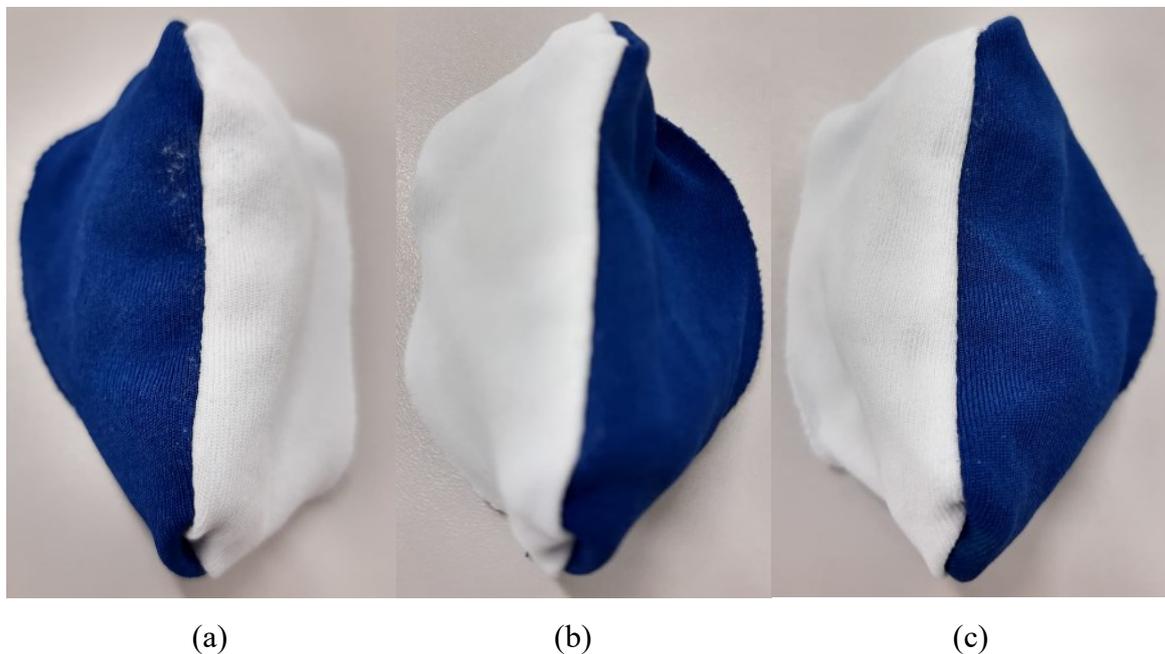
Figura 66 - Avaliação dos corpos de prova tintos em relação aos tecidos testemunha 100% algodão alvejado no ensaio de solidez à lavação (a) amostra 7 (b) amostra 8 (c) amostra 9.



Fonte: Autor (2021).

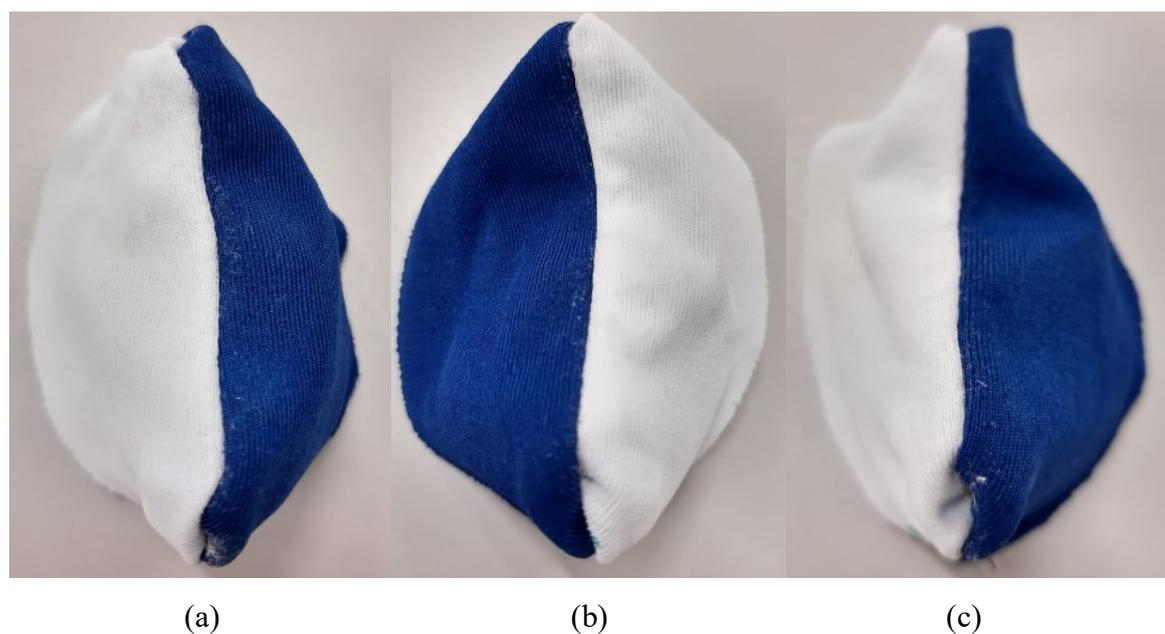
Nas Figuras 67, 68 e 69 estão apresentadas as avaliações do ensaio de solidez à lavação, do corpo de prova tinto de poliamida em relação ao tecido testemunha 100% poliamida 6.

Figura 67 - Avaliação dos corpos de prova tintos em relação aos tecidos testemunha 100% poliamida 6 no ensaio de solidez à lavagem (a) amostra 1 (b) amostra 2 (c) amostra 3.



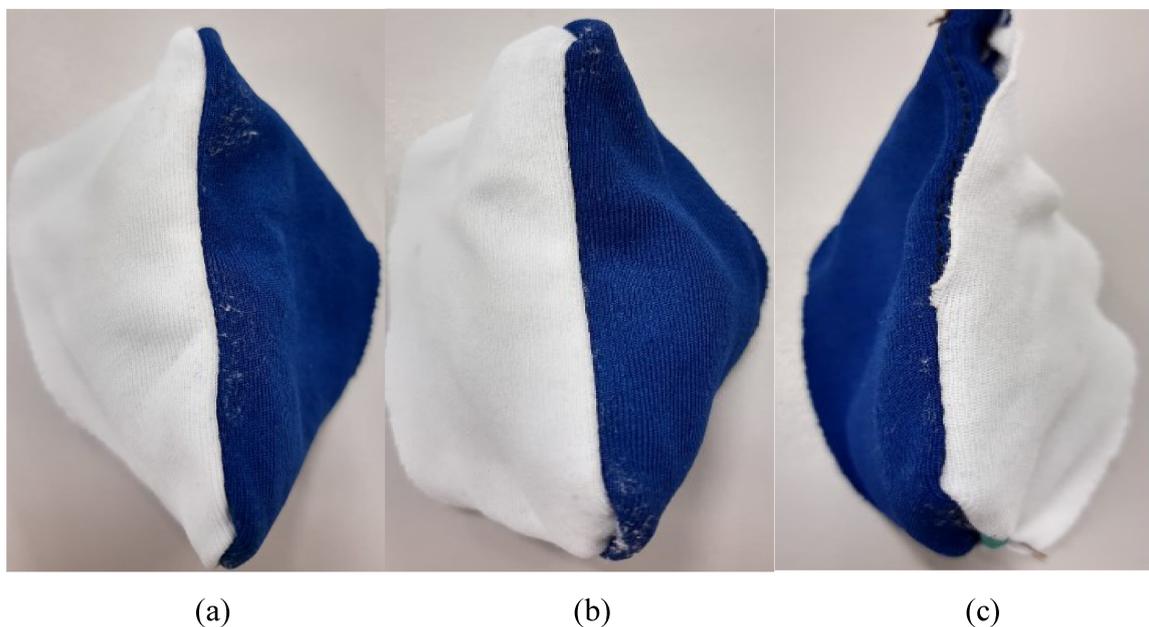
Fonte: Autor (2021).

Figura 68 - Avaliação dos corpos de prova tintos em relação aos tecidos testemunha 100% poliamida 6 no ensaio de solidez à lavagem (a) amostra 4 (b) amostra 5 (c) amostra 6.



Fonte: Autor (2021).

Figura 69 - Avaliação dos corpos de prova tintos em relação aos tecidos testemunha 100% poliamida 6 no ensaio de solidez à lavação (a) amostra 7 (b) amostra 8 (c) amostra 9.



Fonte: Autor (2021).

Para um melhor entendimento dos resultados das análises realizadas para as amostras dos ensaios de solidez, na Tabela 17 estão demonstrados os graus de solidez conforme a escala de cinza e um índice, que representa uma avaliação subjetiva para cada um dos valores de grau de solidez.

Tabela 17 – Grau de Solidez.

Grau de solidez	Índice
5	Ótima
4-5	Boa
4	Média
3-4	Regular
3	Regular
2-3	Pouca
2	Pouca
1-2	Baixa
1	Baixa

Fonte: Autor (2021).

Os excelentes resultados para os ensaios de solidez à fricção a úmido e à lavagem, refletem diretamente sobre a capacidade de tingimento da fibra, traz forte indicação da formação de grupos terminais positivos na fibra para as ligações com os grupos negativos dos corantes ácidos e demonstram o quão forte é a ligação entre o corante ácido e a fibra de poliamida.

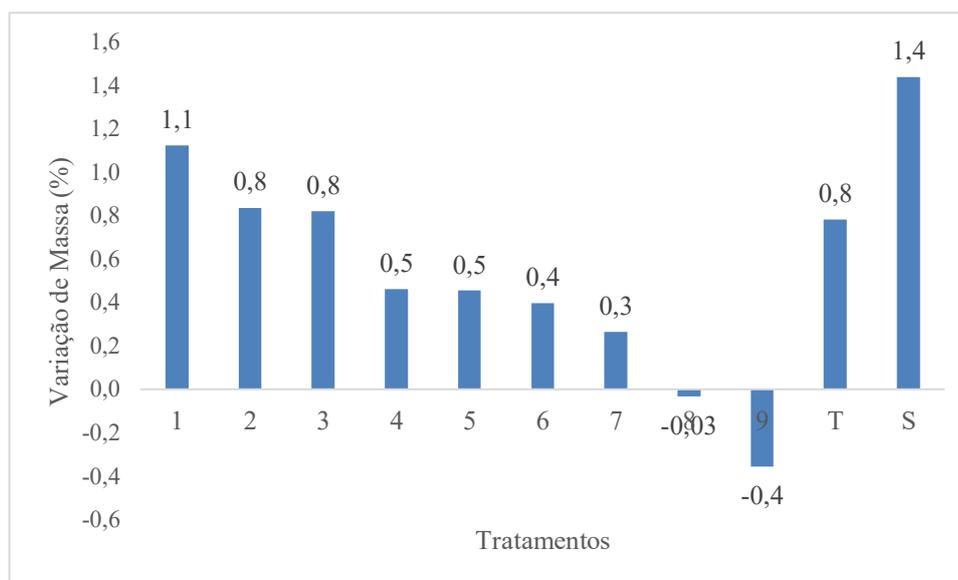
Além disso, corantes com substantividade moderada para a poliamida e com boa exaustão, que são aplicados a pH 3 a 5, na presença de ácido acético, exatamente a condição do tingimento ácido realizado, têm boa resistência à lavagem de poliamida (BROADBENT, 2001). O que justifica a avaliação máxima também para as amostras que não receberam o tratamento enzimático.

4.2.6 Variação de massa

O ensaio de variação de massa, realizado antes e após o pré-tratamento enzimático, foi realizado em triplicata e os valores de massa, a média dos três ensaios e o desvio padrão, estão apresentados no material suplementar (Apêndice B – Tabelas Suplementares).

Na Figura 70 estão apresentados os valores médios de variação de massa (%).

Figura 70 – Valores médios de variação de massa (%).



Fonte: Autor (2021).

Considerando a média dos três ensaios e aplicando-se os valores na fórmula da variação de massa (Equação 9), os tratamentos 8 e 9, que apresentaram resultados negativos,

correspondem aos tratamentos que apresentaram ganho de massa. As condições de ambos são 5 g.L⁻¹ de enzima, 0,5 g.L⁻¹ e 2,5 g.L⁻¹ de surfactante, e 2 e 3 h de tratamento, respectivamente. As demais amostras, apresentaram pequenas perdas de massa. O ganho de massa nos tratamentos que utilizaram maior quantidade de enzima, nos tempos de 2 e 3 h, demonstra um incremento de material, mesmo que pequeno, mas indica uma deposição de enzima na superfície do substrato.

4.2.7 FTIR

A espectroscopia no infravermelho permitiu a análise de grupos funcionais nas estruturas dos materiais e foram analisadas todas as amostras do ensaio do pré-tratamento enzimático e uma amostra sem tratamento enzimático. Nas Figuras apresentadas no material suplementar (Apêndice C – Figuras Suplementares), estão apresentados os gráficos comparativos entre as amostras sem tratamento enzimático e as amostras para os tratamentos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, e 9, respectivamente.

As regiões utilizadas para a análise dos diferentes espectros e comparação entre as amostras são 3300 – 3500 cm⁻¹ e 1660 – 1820 cm⁻¹, que correspondem às vibrações de alongamento NH₂ e alongamento C = O (amida), respectivamente, onde aparecem algumas diferenças de relativa intensidade.

A partir do tratamento número 6, que utiliza uma concentração maior de enzima e maior tempo de tratamento, 3 g.L⁻¹ e 3 h, as diferenças nos picos mencionados já podem ser percebidas. Esta diferença também se apresenta evidente, para o tratamento 9, cuja condição de tratamento corresponde a 5 g.L⁻¹ e 3 h. A comparação entre o espectro das amostras com e sem tratamento enzimático, demonstra um aumento da intensidade dos picos contendo átomos de oxigênio e nitrogênio. Então é perceptível que a quantidade de enzima e o tempo de tratamento influenciam diretamente na estrutura da fibra de poliamida, contribuindo com a formação de grupos amina e carboxila sobre a superfície.

O incremento na intensidade do pico NH₂ pode estar correlacionado com a quebra de algumas ligações amida (-CO-NH-) na superfície do tecido de poliamida e a formação de grupos COOH e NH₂, como teoricamente esperado (EL-BENDARY; EL-OLA; MOHARAM, 2012). Este resultado está de acordo com os resultados obtidos por Silva *et al.* (2007), que relatou que as enzimas hidrolíticas podem atuar na superfície do polímero, resultando em uma quantidade

aumentada de grupos amino e carboxila livres, dando ao tecido de poliamida as propriedades desejadas como, aumento da hidrofiliidade e tingibilidade da fibra.

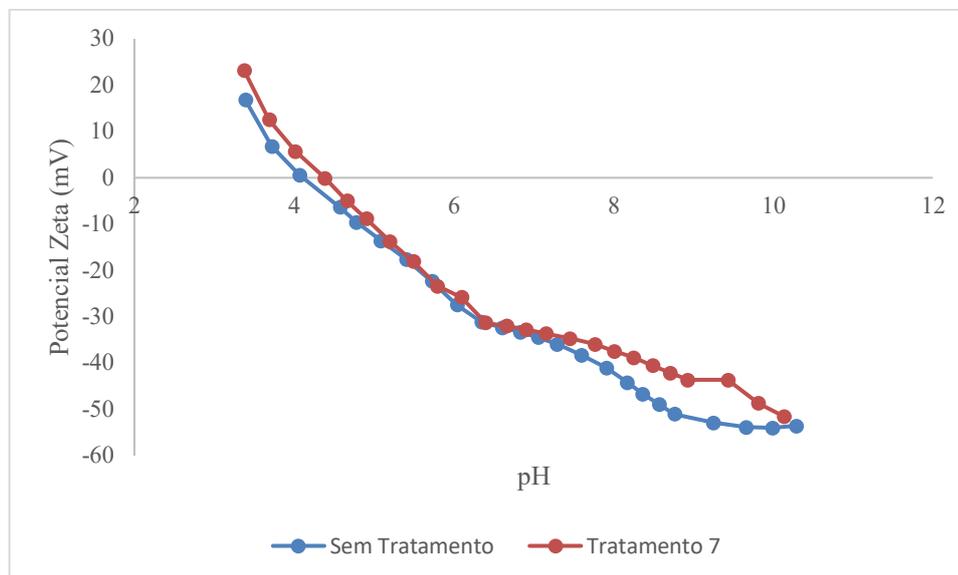
4.2.8 Discussão do pré-tratamento enzimático

Com base nos resultados dos ensaios de determinação da concentração de amina no tecido, de hidrofiliidade por capilaridade e do tingimento com corante reativo de algodão, é possível notar um destaque para a condição de tratamento correspondente a amostra número 7 do ensaio do pré-tratamento enzimático realizado.

Associando aos resultados do planejamento experimental, que demonstraram que os fatores relevantes são concentração de enzima e tempo de tratamento, e que o fator concentração de surfactante na verdade não é significativo, decidiu-se pelo tratamento número 7, que corresponde a condição $5,0 \text{ g.L}^{-1}$ de enzima, $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ de surfactante e 1 h de tratamento, para a realização do ensaio ao longo do tempo. A condição deste tratamento atende justamente o fator maior concentração de enzima, que interferiu significativamente no aumento da concentração de amina tanto no tecido quanto no banho. Em relação a concentração de surfactante, corresponde a concentração intermediária utilizada, já que o fator surfactante não se mostrou significante, tem-se a concentração intermediária para análise. E o fato de apresentar bons resultados com 1 h de tratamento enzimático, torna-se ainda mais vantajoso pelo quesito tempo de processo. Então, a partir dos resultados analisados, foi definida a condição do tratamento 7 para a realização do ensaio ao longo do tempo e avaliação dos grupos amino nos banhos e da tingibilidade com corante ácido.

E em função da definição do tratamento 7, como forma de confirmar a ação da enzima nesta condição, foi realizado o ensaio de potencial zeta na amostra que corresponde ao tratamento número 7 do ensaio de pré-tratamento enzimático e uma amostra sem tratamento enzimático. Na Figura 71, está apresentado o comparativo de potencial zeta.

Figura 71 – Potencial zeta para as amostras de malha sem tratamento enzimático e correspondente ao tratamento em que foi utilizada a concentração de enzima de 5 g.L⁻¹ e 1 h de tratamento.



Fonte: Autor (2021).

De acordo com a Figura 71, o potencial zeta para a amostra do tratamento número 7 se apresenta mais positivo que a amostra sem tratamento enzimático, o que confirma o aumento do número de grupos amino (grupos positivos) sobre a superfície da fibra de poliamida após o tratamento enzimático e confirma os resultados encontrados para os ensaios de hidrofiliidade por capilaridade, quantidade de aminos no tecido, tingimento com corante reativo de algodão e a análise do planejamento experimental.

O potencial zeta mais positivo é resultado da química da superfície da poliamida que fornece propriedades catiônicas, que no processo de tingimento ácido resultará num maior esgotamento do banho de corante, aumentando a possibilidade de ligação do grupo negativo do corante com o grupo positivo da fibra.

4.3 EFEITO DO TEMPO SOBRE A TINGIBILIDADE

De acordo com Gashti *et al.* (2013), a capacidade de tingimento, é uma propriedade da poliamida que pode ser melhorada por enzimas protease. Por meio da hidrólise enzimática, grupos amino (NH₂) e grupos carboxila (COOH), são criados na fibra de poliamida pela clivagem da ligação amida (-CONH-) (KANELLI *et al.*, 2017; SONG; KIM, 2017).

A fibra de poliamida pode ser tingida com corantes reativos de algodão, o sistema reativo do corante permite que o corante reaja quimicamente com o grupo funcional da fibra, estabelecendo uma ligação covalente com os grupos amino das poliamidas (GUARATINI; VALNICE; ZANONI, 2000). A clivagem da ligação amida pela ação da enzima sobre a superfície da fibra de poliamida, causará o aumento na formação de grupos amino que estarão ainda mais disponíveis para reagirem com o corante reativo.

Os corantes básicos ou também conhecidos como catiônicos, apresentam cargas positivas que poderão interagir por meio de ligação iônica com a carga negativa da fibra de poliamida, que corresponde aos grupos carboxila formados a partir da ação da enzima (SALEM, 2010). O aumento no número de grupos carboxila, faz com que estes grupos estejam mais disponíveis para reagir com a carga positiva do corante.

Os corantes ácidos são os mais usados para tingir poliamidas, são assim chamados porque são aplicados a partir do banho de tingimento em condições ácidas ou neutras. Quanto menor o pH, mais rapidamente se dá a fixação do corante na fibra, devido a maior carga positiva na fibra (OLIVEIRA, 2014). A aplicação de corantes ácidos a fibras de poliamida resulta em uma ligação iônica entre a molécula do corante e o polímero da fibra. Os grupos amino NH_2 na presença do banho ácido, ficam protonados, formando o grupo NH_3^+ . Os ânions do corante ácido em solução sentirão uma forte atração pela fibra devido à natureza oposta de sua carga (CLARK, 2011a). Com o aumento dos grupos amino na fibra, aumenta a disponibilidade destes grupos para se ligarem ao grupo negativo do corante.

Neste sentido e com base nos resultados do pré-tratamento enzimático, serão apresentados os resultados da quantidade de amina no banho, do tingimento ácido e das avaliações da cor do banho e do tecido, para as condições do tratamento 7 de concentração de enzima e surfactante, submetido ao ensaio ao longo dos tempos: 1, 2, 3, 5, 7, 10 e 21 h.

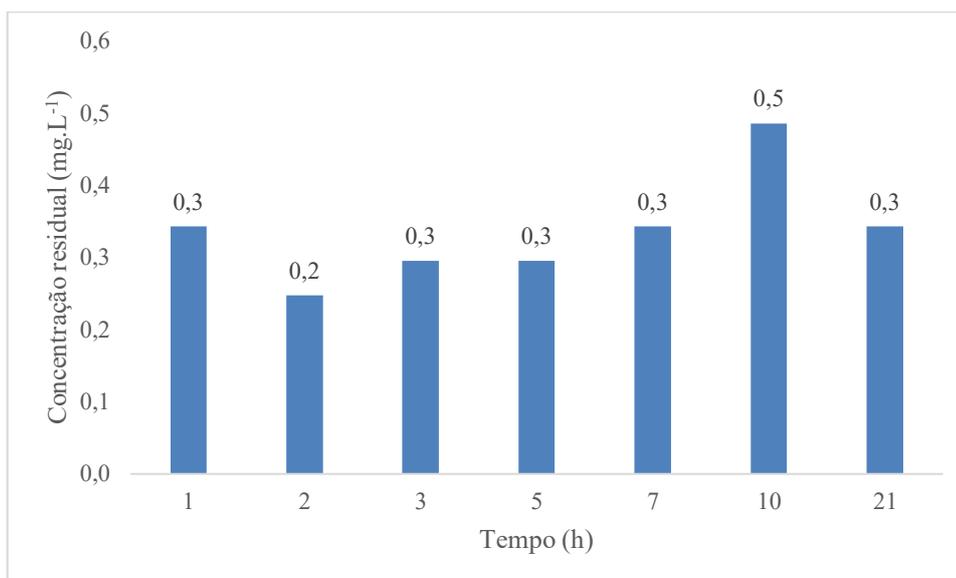
4.3.1 Tingimento ácido

As amostras foram tingidas em máquina de tingimento de laboratório, com corante ácido, e foram realizadas as análises da cor dos banhos de esgotamento e enxágues e do tecido. O tingimento foi realizado apenas uma vez.

4.3.1.1 Cor do banho

A análise da cor dos banhos de esgotamento do tingimento das amostras do ensaio ao longo do tempo, está demonstrada na Figura 72.

Figura 72 – Análise da cor dos banhos de esgotamento.

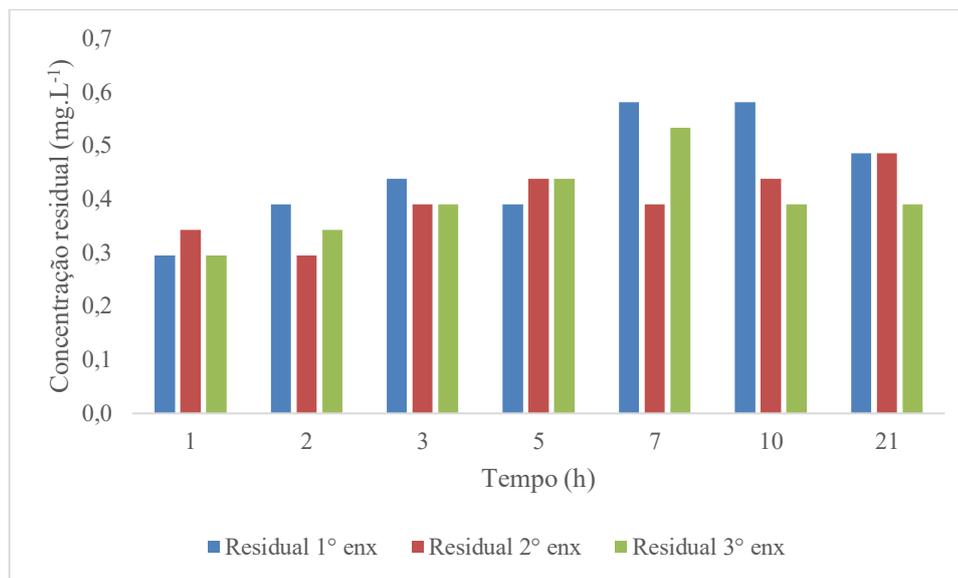


Fonte: Autor (2021).

A condição de $5,0 \text{ g.L}^{-1}$ e $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ de surfactante, para o tempo de 2 h de tratamento demonstrou um menor residual de corante no banho de esgotamento. Indicando que não há necessidade de muito tempo para ação da enzima. Mas ainda assim, os valores de residual de corante no banho de esgotamento poderiam ser menores e reforçam a hipótese de que o tingimento deveria ter sido realizado com uma menor concentração de corante.

A análise da cor dos banhos de enxágue, está demonstrada na Figura 73. São apresentados os residuais de corante calculados para os três enxágues realizados.

Figura 73 - Análise da cor dos banhos de enxágue.



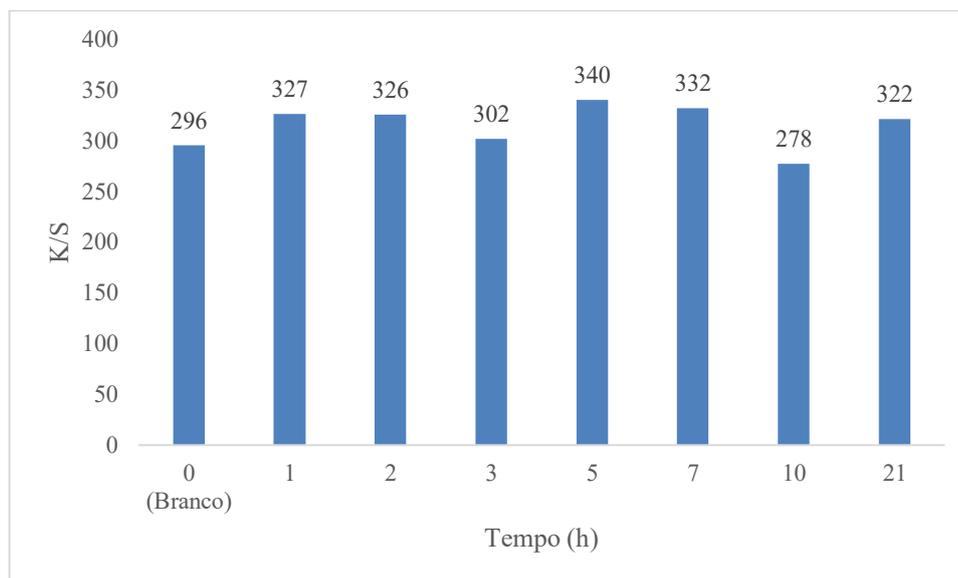
Fonte: Autor (2021).

A análise residual de corante nos banhos de enxágue novamente apresentou valores altos, indicando que a concentração utilizada no tingimento talvez realmente tenha sido alta, e parte do corante não se fixou na fibra, permanecendo nos banhos de enxágue. Então a indicação de novos tingimentos com concentrações menores de corante, é uma sugestão interessante para ser avaliada.

4.3.1.2 Cor do tecido

Na sequência, foi realizada a análise da intensidade da cor K/S dos tecidos, para verificar a influência do tempo de contato da enzima com o substrato têxtil. A análise da intensidade de cor, está apresentada na Figura 74.

Figura 74 – Análise somatório de K/S para o tingimento ácido com Marinho Colornylon A-RN.



Fonte: Autor (2021).

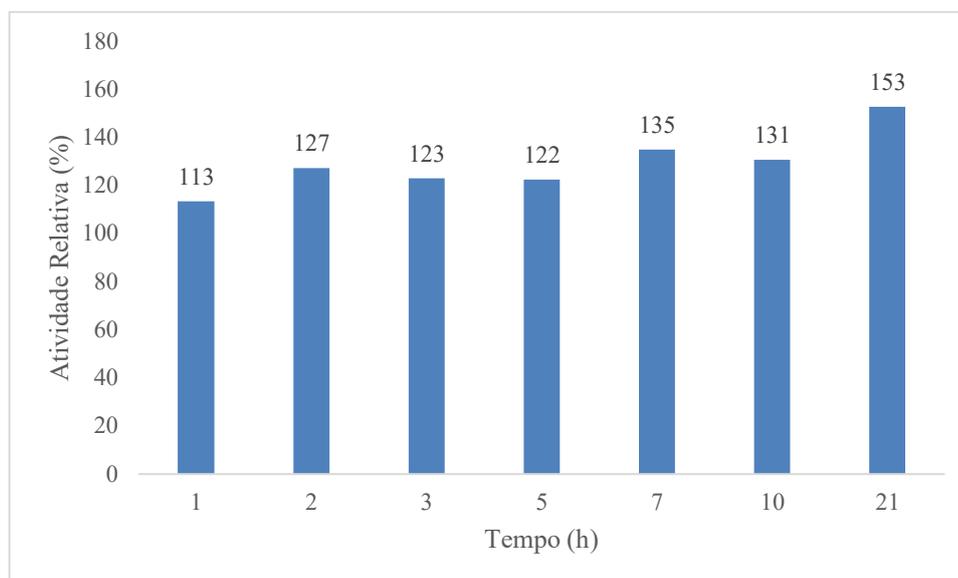
Analisando a intensidade da cor, o tratamento de 5 h apresentou melhor resultado, seguido do tratamento de 7 h. Então, tempos maiores estão representando um maior rendimento do tingimento. Em função dos resultados encontrados, seriam interessantes estudos mais aprofundados no que diz respeito aos tempos de tratamento com a enzima e a realização de novos tingimentos com concentrações menores de corante, para ganhos ainda mais expressivos de força colorística.

4.3.1.3 Quantidade de amina no banho

No material suplementar (Apêndice B – Tabelas Suplementares), está apresentada a relação dos tempos executados para o ensaio, com as leituras das absorvâncias e a atividade relativa (%) calculada, que corresponde a quantidade de grupos amino para os banhos do ensaio ao longo do tempo, realizado com a condição correspondente ao tratamento número 7.

A partir dos dados apresentados na Figura 75, é possível notar um aumento na atividade relativa, isto é, no número de grupos amino liberado no líquido do tratamento, conforme o aumento do tempo de tratamento, ou seja, o tempo de contato da enzima com o substrato têxtil.

Figura 75 – Atividade relativa (%) que corresponde ao número de grupos amino nos banhos enzimáticos do ensaio ao longo do tempo.



Fonte: Autor (2021).

A amostra que permaneceu 21 h em contato com a enzima, apresentou um valor alto de grupos amino no banho, resultado coerente pelo tempo que permaneceu e o fato da enzima agir diretamente na superfície da fibra de poliamida, promovendo a clivagem da ligação amida e a formação de grupos amino. Confirmando que houve deslocamento de grupos amino da superfície da poliamida para o banho enzimático.

É um valor tão expressivo para a quantidade de grupos amino no banho, indica que a enzima permanece ativa no tempo de 21 h.

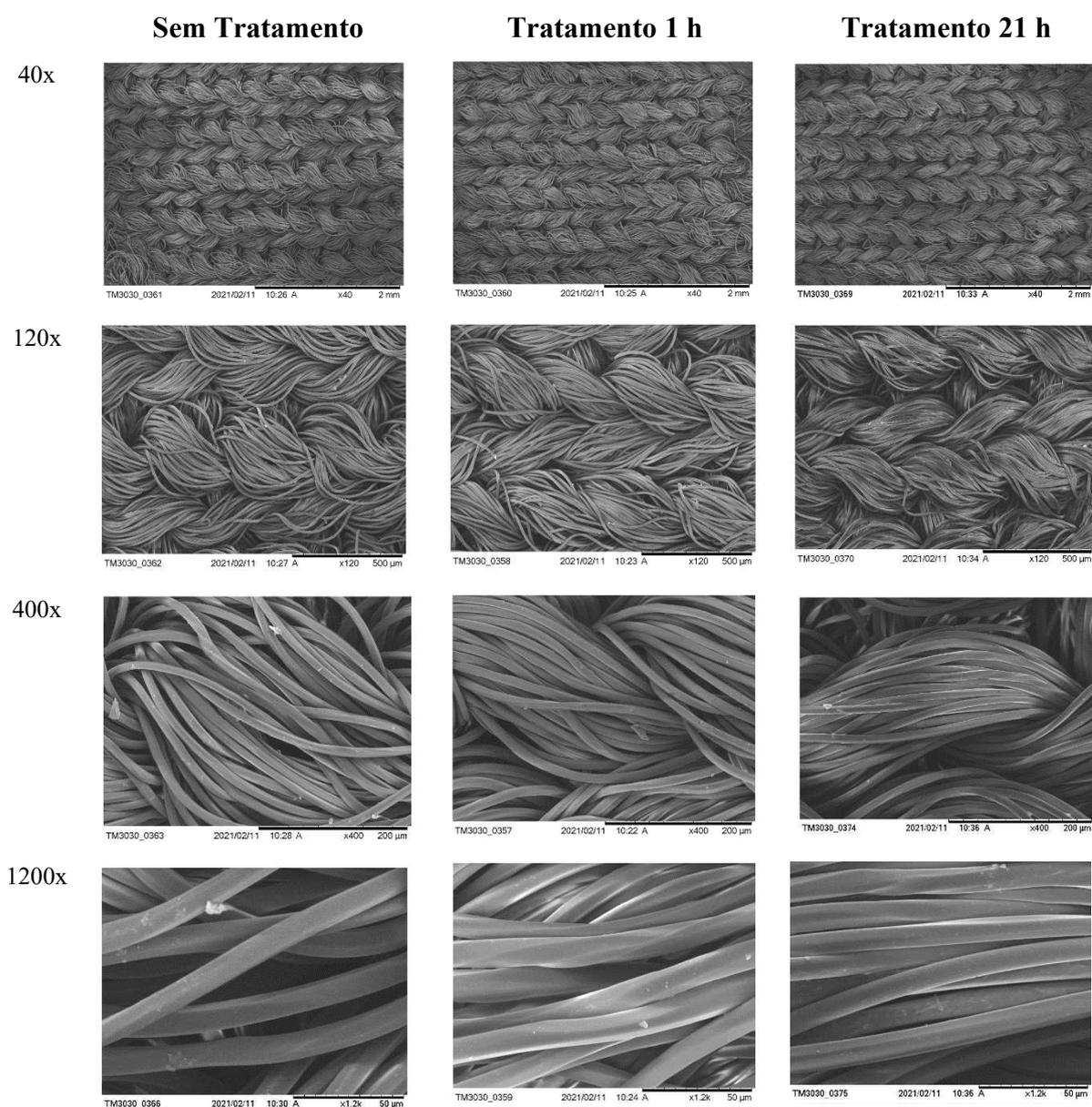
4.3.2 MEV

Com base no resultado do número de grupos amino nos banhos enzimáticos do ensaio ao longo do tempo, foram definidas as amostras sem tratamento enzimático, da condição de

tratamento da amostra 7 (1 h) e a amostra de 21 h para análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Observando as imagens na Figura 76, para as ampliações de 40 e 120x, a morfologia das amostras é muito semelhante. Mas a partir da ampliação de 400x, é possível visualizar uma diferença, como uma espécie de material depositado sobre a fibra. Este aspecto de material depositado, sobre a superfície da fibra de poliamida, é ainda mais evidente na amostra do tratamento de 21 h, nas ampliações de 400x e 1200x.

Figura 76 - Imagens de MEV das amostras sem tratamento enzimático, do tratamento de 1 h e do tratamento de 21 h nas ampliações de 40x, 120x, 400x e 1200x.



Fonte: Autor (2021).

As imagens evidenciam um depósito enzimático na malha que recebeu tratamento enzimático, pois é possível notar uma aparência de rugosidade, principalmente na amostra do tratamento de 21 h, na ampliação de 400x, o que confirma a ação da enzima sobre a superfície da fibra. A enzima protease age sobre a superfície da fibra de poliamida, se depositando sobre a fibra, realizando a clivagem da ligação amida, criando grupos amina e carboxila, permitindo que as regiões cristalinas da fibra fiquem mais acessíveis e melhorando a hidrofiliabilidade e a tingibilidade da fibra. E as imagens das ampliações menores de 40 e 120x, evidenciam bem o tipo de estrutura *interlock* da malha.

5 CONCLUSÕES

O desenvolvimento do trabalho permitiu compreender ainda mais a importância da biotecnologia na indústria têxtil. Como as enzimas são capazes de gerar produtos de maior qualidade, de substituir produtos químicos agressivos e proporcionar reduções de impacto ambiental, consumos de água e energia, custos de fabricação, e permitir um maior controle do processo como, quantidade, temperatura e tempo.

A metodologia desenvolvida apresentou resultados promissores, mas ainda é necessário aprofundar o estudo de alguns fatores como, concentração de enzima, tempo de processo e agitação do tratamento, pois podem trazer resultados ainda mais significativos.

Os resultados do ensaio de MEV, em conjunto com os resultados dos ensaios de FTIR, potencial zeta e variação de massa contribuíram para verificar a ação superficial da enzima sobre a poliamida após o tratamento enzimático, principalmente nos ensaios que utilizaram maior concentração de enzima. A microscopia eletrônica de varredura confirmou a estrutura *interlock* da malha e revelou alterações na superfície da malha, o depósito da enzima sobre a superfície, que também foi confirmado pela variação de massa em que as amostras que utilizaram maiores concentrações de enzima apresentaram ganho de massa. Com o FTIR foi possível avaliar as alterações e aumento dos grupos funcionais característicos da fibra de poliamida, grupos NH_2 e C=O . A avaliação do ensaio de potencial zeta, que apresentou um resultado positivo, indicou também este aumento no número de grupos amino (positivos) sobre a superfície da fibra, que fornece propriedades catiônicas, aumentando assim a possibilidade de ligação com o grupo negativo do corante ácido.

A avaliação da hidrofiliidade por capilaridade revelou o comportamento hidrofílico da fibra de poliamida e a absorção que ocorre de forma mais regular e uniforme ao longo de todas as amostras que receberam o pré-tratamento enzimático, comparativamente a amostra sem tratamento.

As análises estatísticas possibilitaram avaliar a resposta do efeito da enzima sobre a poliamida, que está diretamente ligada à quantidade de amina; por isso a análise foi realizada tanto na determinação da concentração de amina no tecido, quanto no banho, cujos resultados corroboraram, já que tanto no tecido quanto no banho, houve um aumento na quantidade de grupos amino após o pré-tratamento enzimático. A avaliação dos fatores estudados permitiu verificar que o fator concentração de surfactante não é significativo.

Os ensaios de tingimento possibilitaram a avaliação da interação entre os corantes e os grupos funcionais formados na fibra de poliamida após o pré-tratamento enzimático. Os resultados de intensidade da cor demonstraram uma maior interação para os tingimentos com os corantes básicos e ácidos, onde a formação dos grupos funcionais COOH e NH₂ na poliamida, foi promovida pela ação da enzima, para ligação iônica com os grupos positivos e negativos dos corantes básicos e ácidos, respectivamente. Então, o pré-tratamento enzimático contribuiu com os tingimentos básico e ácido, proporcionando valores altos de força colorística (K/S). Já para o tingimento com corante reativo de algodão, o tratamento enzimático não contribuiu com a ligação covalente entre o corante e o grupo amino (NH₂) da fibra. Neste caso, a enzima talvez possa ter quebrado alguma ligação no grupo funcional da poliamida, e que é responsável pela ligação covalente com o corante.

A avaliação dos ensaios de solidez à fricção a úmido e à lavação, baseada na escala de cinza, apresentou notas máximas, isto é, valores entre 4 e 5, tanto para a alteração de cor do corpo de prova tinto, quanto para a transferência de cor para os tecidos testemunha. Estes valores representam uma excelente solidez a nível industrial.

Portanto, de um modo geral, o trabalho realizado permitiu aprofundar os estudos e a contribuição das enzimas para efeitos desejados em fibras sintéticas, ganhos na hidrofiliabilidade, tingibilidade e solidez, neste caso especificamente na fibra de poliamida; além da importância ambiental, pela biodegradabilidade das enzimas.

Os resultados confirmaram a ação da enzima sobre a superfície da fibra de poliamida e a contribuição para com a formação dos grupos funcionais amina e carboxila. Não foram verificados quaisquer defeitos ou irregularidades na fibra de poliamida, após o pré-tratamento enzimático, que corrobora com a ação superficial da enzima, e fornece indícios de que o material não apresente quaisquer interferências mecânicas.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos e avaliações realizadas no presente trabalho, têm-se algumas sugestões para o desenvolvimento de trabalhos futuros.

Aprofundar os estudos do pré-tratamento enzimático, analisando o fator agitação, para avaliação dos efeitos de camada limite e possíveis influências na hidrofiliidade e tingibilidade da fibra de poliamida.

Realizar o pré-tratamento enzimático com duas enzimas, sendo que a proposta seria utilizar uma oxidase em conjunto com uma protease, com o surfactante, para avaliação da significância do surfactante por meio de planejamento experimental, podendo-se também avaliar outros surfactantes e outras concentrações de surfactante.

Realizar novos ensaios cinéticos para determinar tempo e concentrações mais adequadas de enzima, para que a concentração de amina na superfície de poliamida 6 seja maior para um incremento no processo de tingimento.

Realizar novos tingimentos com concentrações menores de corante ácido, para verificar ganhos maiores de intensidade de cor.

Realizar novos tingimentos com o corante reativo de algodão, para verificar a interação do grupo funcional da poliamida com o corante reativo, após o tratamento enzimático.

REFERÊNCIAS

- ABIT. **Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção**. Disponível em: <<https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em: 4 abr. 2020.
- ABNT NBR 10591. **NBR 10591: Materiais têxteis - Determinação da gramatura de superfícies têxteis**Rio de Janeiro, 2008.
- ABNT NBR ISO 105 A03. **NBR ISO 105-A03: Escala cinza para avaliação da transferência da cor**Rio de Janeiro, 2006.
- ABNT NBR ISO 105 C06. **NBR ISO 105-C06: Solidez da cor à lavagem doméstica e comercial**Rio de Janeiro, 2010.
- ABNT NBR ISO 105 X12. **NBR ISO 105-X12: Solidez da cor à fricção**Rio de Janeiro, 2019.
- ACERO, E. H. et al. Two-step enzymatic functionalisation of polyamide with phenolics. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 79, p. 54–60, 2012.
- ADLER-NISSEN, J. Determination of the Degree of Hydrolysis of Food Protein Hydrolysates by Trinitrobenzenesulfonic Acid. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 27, n. 6, p. 1256–1262, 1 fev. 1979.
- AGRAWAL, P. B. **The performance of cutinase and pectinase in cotton scouring**. 1ª ed. Enschede: University of Twente, 2005. v. I
- ALVES, A. L. **Síntese e caracterização de poliamida a partir do produto natural norbixina e o fármaco dapsona**. Teresina: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia, 2017.
- BEGUM, S. et al. Surface modification of polyamide 6,6 fabrics with an alkaline protease – Subtilisin. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, v. 11, n. 1, p. 64–74, 2016.
- BESEGATTO, S. V. et al. Enzyme Treatment at Different Stages of Textile Processing: A Review. **Industrial Biotechnology**, v. 14, n. 6, p. 298–307, 2018.
- BEZERRA, T. M. D. S. et al. Covalent immobilization of laccase in green coconut fiber and use in clarification of apple juice. **Process Biochemistry**, v. 50, n. 3, p. 417–423, 2015.
- BINOD, P. et al. Industrial enzymes - Present status and future perspectives for india. **Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 72, n. 5, p. 271–286, 2013.
- BOARD, N. **The Complete Technology Book on Textile Spinning, Weaving, Finishing and Printing**. 2ª ed. New Delhi: NIIR, 2017.
- BOSE, P.; GLAZE, W. H.; MADDOX, D. S. Degradation of RDX by various advanced oxidation processes: I. Reaction rates. **Water Research**, v. 32, n. 4, p. 997–1004, 1998.
- BROADBENT, A. D. **Basic Principles of Textile Coloration**. 2ª ed. West Yorkshire: Society

of Dyers and Colourists, 2001.

BUNIĆ, Z. Utjecaj postupaka oplemen- jivanja na promjene zikalno-mehaničkih svo- jstava džins odjevnih predmeta. **Tekstil**, v. 41 (3), p. 142–150, 1992.

CALLISTER JR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução**. 8^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos Polímeros - Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2^a ed. São Paulo: Artliber Editora, 2006. v. 1

CAVACO-PAULO, A.; GUBITZ, G. **Textile Processing with Enzymes**. 1^a ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2003.

CHARNEY, J.; TOMARELLI, R. M. A colorimetric method for the determination of the proteolytic activity of duodenal juice. **The Journal of Biological Chemistry**, 1947.

CHATAIGNIER, G. **Fio a Fio - Tecidos, Moda e Linguagem**. 1^a ed. São Paulo: Estação das Letras, 2006.

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

CLARK, M. **Handbook of textile and industrial dyeing: Applications of dyes**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2011b. v. 2

CREATIVE, B. **Enzimas Proteolíticas Proteínas**. Disponível em: <https://www.creativebiomart.net/researcharea-proteolytic-enzymes-proteins_419.htm>.

Acesso em: 16 abr. 2020.

DALLING, M. J. **Plant Proteolytic Enzymes**. 1^a ed. Londres: CRC Press, 1986. v. I

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

DEGUCHI, T. et al. Purification and characterization of a nylon-degrading enzyme. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 64, n. 4, p. 1366–1371, 1998.

DEOPURA, B. L. et al. **Polyesters and Polyamides**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2008.

EINSCHLAG, F. S. G. **Waste Water - Treatment and Reutilization**. 1^a ed. Londres: InTech, 2011.

EL-BENDARY, M. A.; EL-OLA, S. M. A.; MOHARAM, M. E. Enzymatic surface hydrolysis of polyamide fabric by protease enzyme and its production. **Indian Journal of Fibre and Textile Research**, v. 37, n. 3, p. 273–279, 2012.

FAASEN, N. J.; VAN HARTEN, K. The effect of sizing on the weavability of cotton yarns.

- Journal of the Textile Institute Transactions**, v. 57, n. 7, p. T269–T285, 1 jul. 1966.
- FISCHER-COLBRIE, G.; HEUMANN, S.; GUEBITZ, G. Enzymes for polymer surface modification. **Modified Fibers with Medical and Specialty Applications**, p. 181–189, 2006.
- FUJITA, R.; JORENTE, M. A Indústria Têxtil no Brasil: uma perspectiva histórica e cultural. **ModaPalavra e-periódico**, n. 15, p. 153–174, 2015.
- GARCIA CASTINEIRAS, S.; MIRANDA RIVERA, M. N. Loss of free amino groups in the water-insoluble fraction of nuclear senile cataracts. **Investigative Ophthalmology and Visual Science**, v. 24, n. 9, p. 1181–1187, 1983.
- GASHTI, M. P. et al. Enzymatic surface hydrolysis of polyamide 6,6 with mixtures of proteolytic and lipolytic enzymes. **Preparative Biochemistry and Biotechnology**, v. 43, n. 8, p. 798–814, 2013.
- GASI, F. **Comparativo das propriedades de permeabilidade ao vapor, capilaridade e proteção ultravioleta em tecidos de poliamida 6.6 e poliéster em tecido de malha para atividade física**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2010.
- GOLDSTEIN, L.; FREEMAN, A.; SOKOLOVSKY, M. Chemically modified nylons as supports for enzyme immobilization. **Biochemical Journal**, v. 143, n. 3, p. 497–509, 1974.
- GOMES, A.; COSTA, N.; MOHALLEM, N. Os Tecidos e a Nanotecnologia. **Química Nova na Escola**, v. 34, n. 4, 2016.
- GOMES, J. N. R. **Corantes Dispersos, Química Qualidade Materiais Têxteis**. Minho: Universidade do Minho, 2008.
- GOPINATH, S.; SUGUNAN, S. Enzymes immobilized on montmorillonite K 10: Effect of adsorption and grafting on the surface properties and the enzyme activity. **Applied Clay Science**, v. 35, n. 1–2, p. 67–75, jan. 2007.
- GUARATINI, C. C. I.; VALNICE, M.; ZANONI, B. Revisão Corantes Têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, 2000.
- GURR, E. **Synthetic Dyes**. London: Academic Press, 1971.
- HARTWIG, A.; MULDER, M.; SMOLDERS, C. A. Surface amination of poly(acrylonitrile). **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 52, n. C, p. 65–78, 1994.
- HAUSER, P. J. **Textile Dyeing**. 1ª ed. Rijeka: InTech, 2011. v. I
- HERRERO, E. et al. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic Two-step enzymatic functionalisation of polyamide with phenolics. **“Journal of Molecular Catalysis. B, Enzymatic”**, v. 79, p. 54–60, 2012.
- HEUMANN, S. et al. New model substrates for enzymes hydrolysing

- polyethyleneterephthalate and polyamide fibres. **Journal of Biochemical and Biophysical Methods**, v. 69, n. 1–2, p. 89–99, 2006.
- HOONDAL, G. et al. Microbial alkaline pectinases and their industrial applications: A review. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 59, n. 4–5, p. 409–418, 2002.
- INSIGHT, P. **Propriedades, produção, preço, mercado e usos de poliamida**. Disponível em: <<https://www.plasticsinsight.com/resin-intelligence/resin-prices/polyamide/>>. Acesso em: 6 abr. 2020.
- JIS L 1907. **JIS L 1907: Testing methods for water absorbency of textiles** Tóquio, 2004.
- JOHNSON, W. A. **Invitation à la chimie organique**. 1^a ed. Paris: De Boeck Université, 2003.
- JORDANOV, I. et al. Enzymatic Modification of Polyamide for Improving the Conductivity of Water-Based Multilayer Nanocoatings. **ACS Omega**, v. 4, n. 7, p. 12028–12035, 31 jul. 2019.
- KANELLI, M. et al. Surface modification of polyamide 6.6 fibers by enzymatic hydrolysis. **Process Biochemistry**, v. 59, p. 97–103, 2017.
- KIM, H. R.; SEO, H. Y. Enzymatic hydrolysis of polyamide fabric by using acylase. **Textile Research Journal**, v. 83, n. 11, p. 1181–1189, 2013.
- KISNER, A. et al. Chemical functionalization of polyamide 6 . 6 fabrics. **Reactive and Functional Polymers**, v. 73, n. 10, p. 1349–1356, 2013.
- KLUN, U.; FRIEDRICH, J.; KRŽAN, A. Polyamide-6 fibre degradation by a lignolytic fungus. **Polymer Degradation and Stability**, v. 79, n. 1, p. 99–104, 1 jan. 2003.
- KOHAN, M. I. **Nylon Plastics Handbook**. New York: Hanser & Gardner Publications Inc, 1995.
- LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de bioquímica**. 2^a ed. São Paulo: Sarvier, 1995.
- LEWIN, M. **Handbook of Fiber Chemistry**. 3^a ed. New York: CRC Press, 1998.
- LUXBACHER, T. et al. The zeta potential of textile fabrics: a review. **Tekstil : časopis za tekstilnu tehnologiju i konfekciju**, v. 65, n. 9–10, p. 346–351, 2017.
- MACEDO, M. L. R.; FREIRE, M. G. M. **Insect digestive enzymes as a target for pest control** ISJ, 2011.
- MANTASH, M. et al. Investigation of flexible textile antennas and AMC reflectors. **International Journal of Antennas and Propagation**, v. 2012, 2012.
- MARK, H. F.; ATLAS, S. M.; CERNIA, E. **Man-Made Fibres: Science and Technology**. v. 3, 1969.

- MATAMÁ, T. et al. The effect of additives and mechanical agitation in surface modification of acrylic fibres by cutinase and esterase. **Biotechnology Journal**, v. 1, n. 7–8, p. 842–849, ago. 2006.
- MATHER, R. R.; WARDMAN, R. H. **The Chemistry of Textile Fibres**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2011. v. 1
- MATHER, R. R.; WARDMAN, R. H. **The Chemistry of Textile Fibres**. 2ª ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2015. v. 2
- MCINTYRE, J. E. **Synthetic Fibres: nylon, polyester, acrylic, polyolefin**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2004.
- MERCK. **Acid Blue 113 Dye content 50 % | 3351-05-1 | Sigma-Aldrich**. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/210439?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em: 19 fev. 2021.
- MIETTINEN-OINONEN, A.; BUCHERT, J.; PUOLAKKA, A. **Method for modifying polyamide**, 2008.
- MOESCHEL, K. et al. Immobilization of thermolysin to polyamide nonwoven materials. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 82, n. 2, p. 190–199, 2003.
- MORTON, W. E.; HEARLE, J. W. S. **Physical Properties of Textile Fibres**. 4ª ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2008.
- MUTHU, S. S. **Sustainable Fibres and Textiles**. 1ª ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2017.
- NAÇÕES UNIDAS. The future we want. Conferência das Nações Unidas para o desenvolvimento sustentável. 2012.
- NEEDLES, H. L. **Textile Fibers, Dyes, Finishes and Processes - A Concise Guide**. 1ª ed. Norwich: William Andrew, 1986.
- NIAZ, A. et al. Bioscouring of cellulosic textiles. **Coloration Technology**, v. 127, n. 4, p. 211–216, 1 ago. 2011.
- NOVOZYMES. **Proteases for biocatalysis for smarter chemical synthesis**. Disponível em: <https://www.novozymes.com/-/media/Project/Novozymes/Website/website/document-library/Advance-your-business/Pharma/Biocatalysis_brochure_Proteases.pdf>. Acesso em: 5 fev. 2021.
- OBSERVATÓRIO FIESC. **A ONU e o meio ambiente**. Disponível em: <<https://www.observatoriofiesc.com.br/resumo-executivo>>. Acesso em: 6 abr. 2020.
- OLIVEIRA, F. R. Tingimento de poliamida 6.6 com corante ácido, reativos e directos após

modificacao superficial com descarga plasmática de dupla Barreira Dielétrica (DBD). p. 104, 2014.

ONU. **A ONU e o meio ambiente**. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/acao/meio-ambiente/>>. Acesso em: 13 abr. 2020.

ONYEZILI, F. N. Glutaraldehyde activation step in enzyme immobilization on nylon. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 29, n. 3, p. 399–402, 1987.

PAINTER, P. C. et al. **Fundamentals de ciencia de polímeros**. 1ª ed. Londres: CRC Press, 1996.

PANG, J. W. C.; FANCEY, K. S. An investigation into the long-term viscoelastic recovery of Nylon 6,6 fibres through accelerated ageing. **Materials Science and Engineering A**, v. 431, n. 1–2, p. 100–105, 2006.

PARVINZADEH, M. A new approach to improve dyeability of nylon6 fibre using a subtilisin enzyme. **Coloration Technology**, v. 125, n. 4, p. 228–233, 2009.

PARVINZADEH, M.; ASSEFIPOUR, R.; KIUMARSI, A. Biohydrolysis of nylon 6,6 fiber with different proteolytic enzymes. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 8, p. 1197–1205, 2009.

PAULINO, T. R. S.; ARAÚJO, R. DOS S.; SALGADO, B. C. B. Estudo de oxidação avançada de corantes básicos via reação Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$). **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 20, n. 3, p. 347–352, 2015.

PEREIRA, G. R.; SANT'ANNA, F. S. P. **Produção mais Limpa no Brasil: Subsídios para implantação**. 1ª ed. Curitiba: Appris, 2018.

PICCOLI, H. H. Controle de Qualidade em Tecido. v. 03, p. 70, 2017.

RAHMAN, M. et al. The use of biotechnologies in textile processing and environmental sustainability: An emerging market context. **Technological Forecasting and Social Change**, v. 159, n. June, p. 120204, 2020.

RAY, S. C. **Fundamentals and Advances in Knitting Technology | ScienceDirect**. Daryaganj: Woodhead Publishing India in Textiles, 2011.

RED, N. **Enzimas para ração animal tamanho do mercado, compartilhamento - crescimento mais recente, tendências e previsão de desenvolvimento**. Disponível em: <<https://www.rednewswire.com/animal-feed-enzymes-market-size-share-latest-growth-development-trends-forecast>>. Acesso em: 16 abr. 2020.

REVELLO, J. H. P. **Tingimento de fios têxteis em bobinas - Uma abordagem numérica e experimental**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

- RONKVIST, Å. M. et al. Cutinase-Catalyzed hydrolysis of poly(ethylene terephthalate). **Macromolecules**, v. 42, n. 14, p. 5128–5138, 28 jul. 2009.
- ROUETTE, H. K. **Encyclopedia of Textile Finishing**. 1^a ed. Wuppertal: Springer-Verlag, 2002.
- SALEM, V. **Tingimento Têxtil Fibras, Conceitos e Tecnologias**. 1^a ed. São Paulo: Blucher, 2010.
- SÁNCHEZ, J. C.; GARRIDO, P. P.; MORELL, J. V. **Fundamentos Científicos y Aplicados de la Tintura de Materias Textiles**. 1^a ed. Barcelona: Universidade de Barcelona, 1981.
- SANTOS, P. M.; PROVAZI, M.; SOUZA, G. B. DE. Determinação de atividade de proteases em *Panicum maximim* cv. Tanzania. **Embrapa Pecuária Sudeste**, p. 5, 28 abr. 2005.
- SASSOLAS, A.; BLUM, L. J.; LECA-BOUVIER, B. D. **Immobilization strategies to develop enzymatic biosensors** *Biotechnology Advances* Elsevier, , 1 maio 2012.
- SELDÉN, R.; DARTMAN, T. Viscoelastic Properties of Nylon 6 Fibers and Corresponding Fiber Assemblies. **Textile Research Journal**, v. 68, n. 4, p. 264–272, 2 abr. 1998.
- SEO, H. S.; KIM, B. H.; KO, Y. M. Fabrication of anodized titanium with immobilization of hyaluronic acid to improve biological performance. **Progress in Organic Coatings**, v. 69, n. 1, p. 38–44, 2010.
- SHAH, M. P.; PATEL, K. A. Microbial Degradation of Reactive Red 195 by Three Bacterial Isolates in Anaerobic-Aerobic Bioprocess. **International Journal of Environmental Bioremediation & Biodegradation**, v. 2, n. 1, p. 5–11, 2014.
- SHAHID, M. et al. Enzymatic processing of natural fibres: White biotechnology for sustainable development. **Green Chemistry**, v. 18, n. 8, p. 2256–2281, 21 abr. 2016.
- SHAIKH, M. A. Enzymes: A revaluation in textile processing. **Pakistan Textile Journal**, v. 59, n. 4, p. 48–51, 2010.
- SHEN, J.; SMITH, E. Enzymatic treatments for sustainable textile processing. In: **Sustainable Apparel: Production, Processing and Recycling**. Cambridge: Elsevier Inc., 2015. p. 119–133.
- SHORE, J. **Colorants and Auxiliaries**. 2^a ed. Manchester: Society of Dyers and Colourists, 2002. v. 1
- SILVA, C. et al. Influence of mechanical agitation on cutinases and protease activity towards polyamide substrates. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 40, n. 7, p. 1678–1685, 2007.
- SILVA, C.; CAVACO-PAULO, A. Monitoring biotransformations in polyamide fibres. **Biocatalysis and Biotransformation**, v. 22, n. 5–6, p. 357–360, 2004.

- SILVA, C. M. et al. Cutinase — A New Tool for Biomodification of Synthetic Fibers. **Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry**, v. 43, p. 2448–2450, 2005.
- ŠIMIĆ, K.; SOLJAČIĆ, I.; PUŠIĆ, T. Application of Cellulases in the Process of Finishing. **Tekstilec**, 2015.
- SONG, J. E.; KIM, H. R. Improvement in nylon fabrics' reactivity via enzymatic functionalization. **Journal of the Textile Institute**, v. 108, n. 2, p. 155–164, 2017.
- SONG, J. E.; KIM, H. R.; LEE, S. H. Effect of enzymatic hydrolysis on developing support of polyamide woven fabric for enzyme immobilization. **Textile Research Journal**, v. 89, n. 7, p. 1345–1360, 2019.
- SPEIGHT, J. **Lange's Handbook Of Chemistry**. 16. ed. New York: McGraw-Hill Education, 2005.
- SPENCER, D. J. **Knitting Technology**. 3^a ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2001.
- SPEROTTO, R. A. **Protocolos e métodos de análise em laboratórios de biotecnologia agroalimentar e de saúde humana** Protocolos e métodos de análise em laboratórios de biotecnologia agroalimentar e de saúde humana. 1^a ed. Lajeado: Univates, 2014.
- TAVČER, P. F. **Biotechnology in Textiles – an Opportunity of Saving Water**. 1^a ed. Londres: InTech, 2011.
- UNIDO/UNEP. **How to Establish and Operate Cleaner Production Centers**. Disponível em: <<http://www.unep.fr/scp/cp/publications>>. Acesso em: 16 maio. 2020.
- VARADARAJAN, G.; VENKATACHALAM, P. Sustainable textile dyeing processes. **Environmental Chemistry Letters**, v. 14, n. 1, p. 113–122, 2016.
- VIGO, T. L. **Textile Processing and Properties**. 1^a ed. New Orleans: Elsevier Science, 1994. v. 11
- VILELA JR, A.; DEMAJOROVIC, J. **Modelos e ferramentas de gestão ambiental: desafios e perspectivas para as organizações**. 4^a ed. São Paulo: Senac, 2006.
- WALT, D. R.; AGAYN, V. I. The chemistry of enzyme and protein immobilization with glutaraldehyde. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 13, n. 10, p. 425–430, 1 nov. 1994.
- WARDMAN, R. H. **An Introduction to Textile Coloration: Principles and Practice**. 1^a ed. Edinburgh: Wiley-Blackwell, 2017.
- WESOŁOWSKI, J.; PLACHTA, K. The Polyamide Market. v. 6, n. 120, p. 12–18, 2016.
- WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de Engenharia - Tecnologia e Aplicações**. 1^a ed. São Paulo: Artliber Editora, 2005.

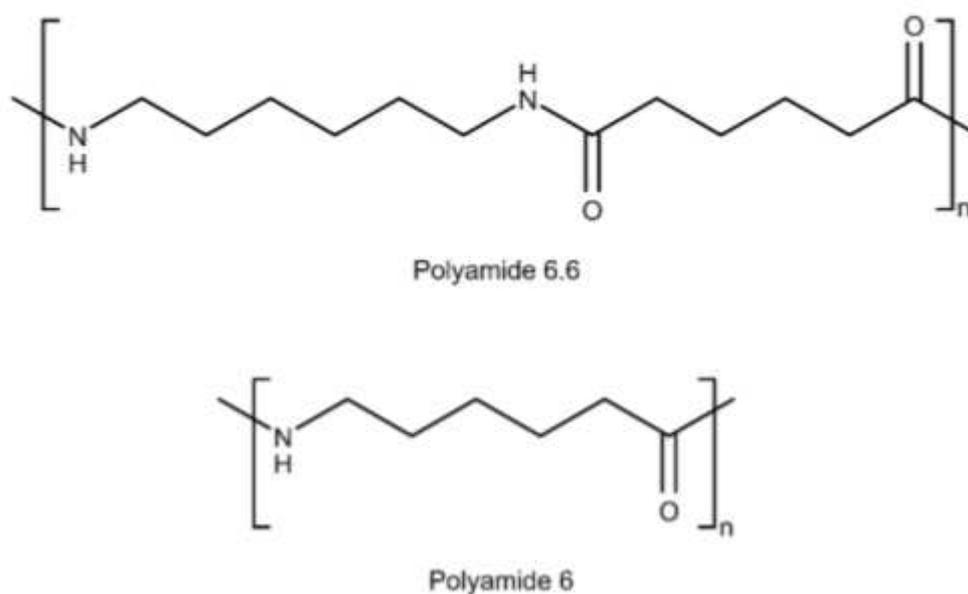
WULFHORST, B.; VEIT, D.; GRIES, T. **Textile Technology**. 1^a ed. Munique: Carl Hanser Verlag, 2006.

APÊNDICE A – Polyamide Functionalization Process: A Review

1 INTRODUCTION

The polyamide (PA) is a high crystalline linear macromolecule characterized by the amide linkages ($-\text{NHCO}-$) (KISNER et al., 2013) and was the first synthetic fibers to be commercially established. Nylon 9 was the first fiber of this class to be produced on a laboratory scale, synthesized in 1934 by Coffman, a member of the DuPont research and development team led by Carothers (MCINTYRE, 2004). In 1935, Nylon 6.6 fiber was created and the first production unit started its activity in 1939 (WESOŁOWSKI; PŁACHTA, 2016). In the meantime (1938), in Europe, the polyamide fiber PA 6, developed by the German company IG Farbenindustrie, following the invention of Paul Schlack based on the polymerization of caprolactam (WESOŁOWSKI; PŁACHTA, 2016). A plant for the commercial production of this fiber (Perlon) was inaugurated in 1943 (DEOPURA, 2008). These fibers caused an important impact in the textile industry, allowing new clothing items with improved properties, as strength and fineness (SILVA, 2002), and until today the fibers of PA 6.6 and 6 (Figure 1) have a predominant role in the polyamides market (COLOMBI, 2016; WESOŁOWSKI, 2016).

Figure 1 – Chemical structure of polyamides.



The physical proprieties of polyamides are exceptional, as high modulus of elasticity and tensile strength, toughness, elongation, resistance to degradation, wrinkles and abrasion, low swelling in aqueous media, as well as relatively low cost, ease of processing and recycling (GASHTI et al., 2013; JORDANOV et al., 2019), characteristics that make these fibers among

the most consumed synthetic textiles for clothes confection (KISNER et al., 2013; ZHANG et al., 2020).

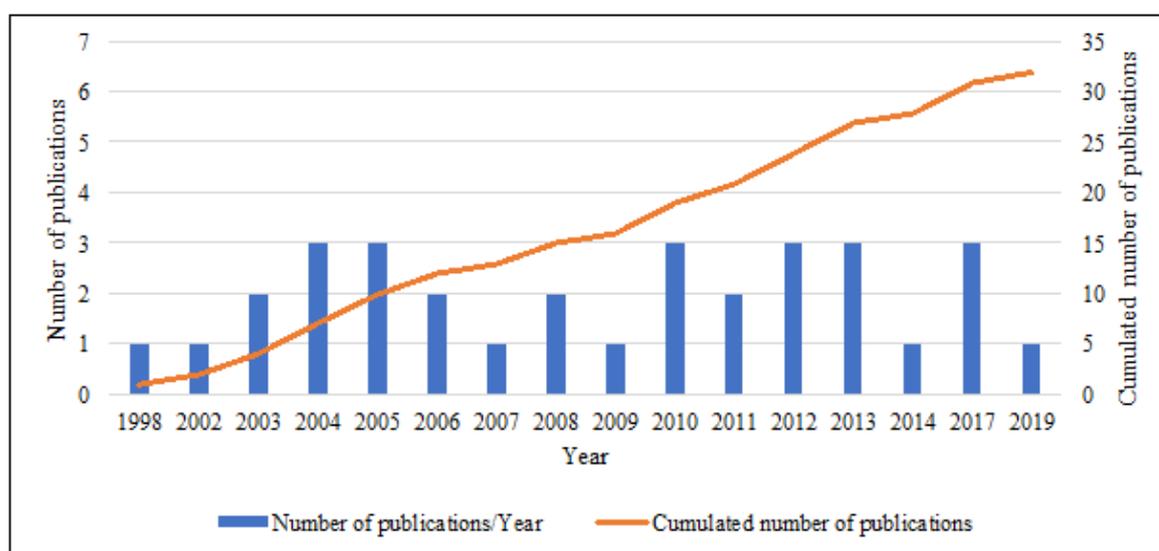
Although PAs present a large number of advantages and attractions, they have limitations: are hydrophobic (moisture recovery is only 4 %) and, due to the low water absorption, they are not as comfortable to use (KIM; SEO, 2013). In addition, have low surface energy, which makes dyeing and adhesion with other materials difficult, affects the wearing comfort of clothing and limits its use in industrial applications (KISNER et al., 2013; SONG; KIM, 2017). To have a successful application in others fields, such as membrane filtration, coatings, microelectronic devices, composites, thin-film technologies, biomaterials, and others, special surface properties are required (SHAHIDI; WIENER; GHORANNEVISS, 2013). In addition, as the hydrophobic character of PAs comes from the functional group's localization in the structure, since the groups $-OH$, $-COOH$, or $-NH_2$ - strongly hydrophilic - are only at the extremes of the macromolecules (SILVA, 2002), functionalization of the surface is required. Thereby, it is possible to increase wettability and improve reactivity with the most common finishing and coloring agents, through the cleavage of the amide bond ($-CONH-$) and the generation of functional ionic groups amine (NH_2) and carboxyl ($COOH$) (SONG; KIM, 2017; SONG; KIM; LEE, 2019).

The chemical and physical processes to functionalized the polyamide surface are found in the literature (JIA; HERRERA-ALONSO; MCCARTHY, 2006). The caustification, a chemical alkaline treatment is a traditional form to modify the PA fiber, however, is a mechanism "everything or nothing", because is aggressive and difficult to control, causing losses of mechanical resistance and impairing their performance, in addition to being a harmful process for the environment (SILVA, 2002; SILVA, 2008). Physical methods, using UV radiation or plasma are inherently clean, nevertheless, occasionally, chemically well-defined surfaces are not achieved, and frequently, the functionalization could be accompanied by surface destruction (JIA; HERRERA-ALONSO; MCCARTHY, 2006). Therefore, several parameters such as discharge intensity, treatment time, electrode distance, among others, must be carefully controlled and companies may need to purchase special equipment (ZHANG et al., 2020).

In view of the stringent environmental and industrial safety conditions, processing based on biotechnology with the use of enzymes has gained interest (JORDANOV et al., 2019; PARVINZADEH, 2009). Figure 2 shows the accumulated number of papers related by Scopus when the words polyamide, enzyme, and surface hydrolysis were used for the bibliography

search on 21 September 2020. Enzymatic hydrolysis of polyamide fibers can be carried out with different types of enzymes, to form amino groups on the surface and improve some of their unwanted properties (GASHTI et al., 2013). Enzyme functionalization has the advantage of being performed under mild conditions, be an environmentally friendly process, and easy to control (EL-BENDARY; EL-OLA; MOHARAM, 2012; SONG; KIM, 2017), combined with the non-compromise of the physical and mechanical properties of the polymer, such as strength (EL-BENDARY; EL-OLA; MOHARAM, 2012; GUEBITZ; CAVACO-PAULO, 2007; SONG; KIM; SONG, 2012). Moreover, since the enzymes are large globular proteins, their catalytic action is reduced only to the surface of the fibers, preserving the fiber structure (SILVA, 2008). In the literature, proteases, manganese peroxidase, amidases, lipases, and cutinases have been reported to hydrolyze the amide bonds ($-\text{CONH}-$) of polyamide fibers and form hydrophilic groups, such as amino and carboxylic groups (EL-BENDARY; EL-OLA; MOHARAM, 2012; GUEBITZ; CAVACO-PAULO, 2007; KIUMARSI; PARVINZADEH, 2010; PARVINZADEH, 2009; SILVA, 2008; SONG; KIM; SONG, 2012).

Figure 2 – Publications data for “polyamide”, “enzyme”, and “surface hydrolysis” in articles by Scopus, 21th September 2020.



(status: September 21, 2020).

The purpose of this review is to give a brief overview of the methods of functional modification of the polyamide surface already available and discuss developments with enzymes that hydrolyze the polymer, which are technically viable and ecologically correct. The

challenge is that there is no ideal surface modification that eliminates all negative properties and preserves all positive properties (SHAHIDI; WIENER; GHORANNEVISS, 2013).

2 POLYAMIDE TREATMENTS

Due to the lower adhesion on several polymeric materials, a number of pretreatments and surface modification techniques have been developed in order to improve adhesion, wetting, and increase surface reactivity of the polymeric substrates (BORCIA; DUMITRASCU; POPA, 2005). Among the most common pre-treatments are plasma corona discharge, ozone, gamma radiation, microwave, monomer graft, CO₂ dyeing, UV irradiation, enzymatic modification, and chemical modification.

2.1 RELEVANT ASPECTS OF PLASMA DISCHARGE TECHNOLOGY

In 1928, Langmuir defined plasma as a distinct state, called the fourth state of matter. Plasma presents as a gas, partially or totally ionized, in which at least one electron is not connected to an atom or molecule, converting them into positively charged ions (Figure 3). As the temperature increases, the molecules become more energetic and matter evolves from solid, liquid, gaseous into a plasma state, justifying the expression "fourth state of matter" (FRIDMAN, 2008). Figure 4 presents the temperature range and particle energy for the fourth state of matter. The fourth state of matter is an ionized, almost neutral, chemically reactive gas that contains a large number of distinct species, as shown in Figure 5.

Figure 3 – General representation of plasma.

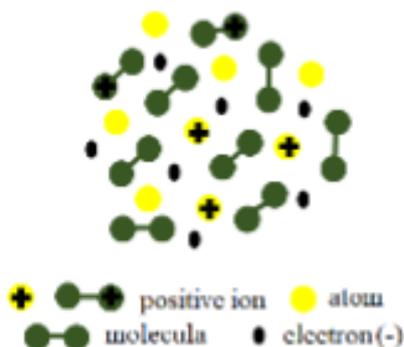


Figure 4 – State of matter versus temperature and energy (DAVID, 2004).

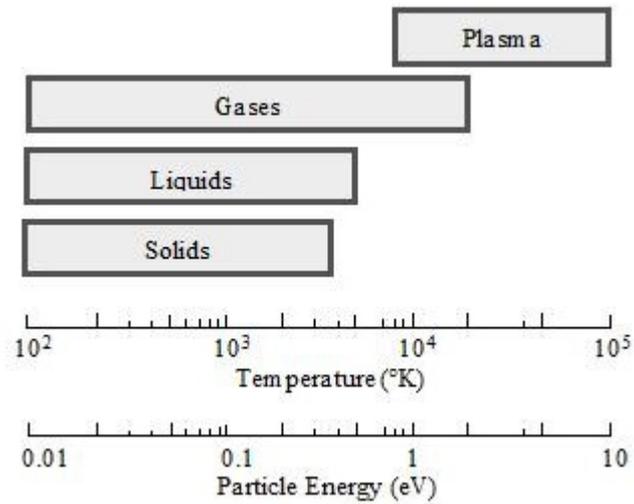
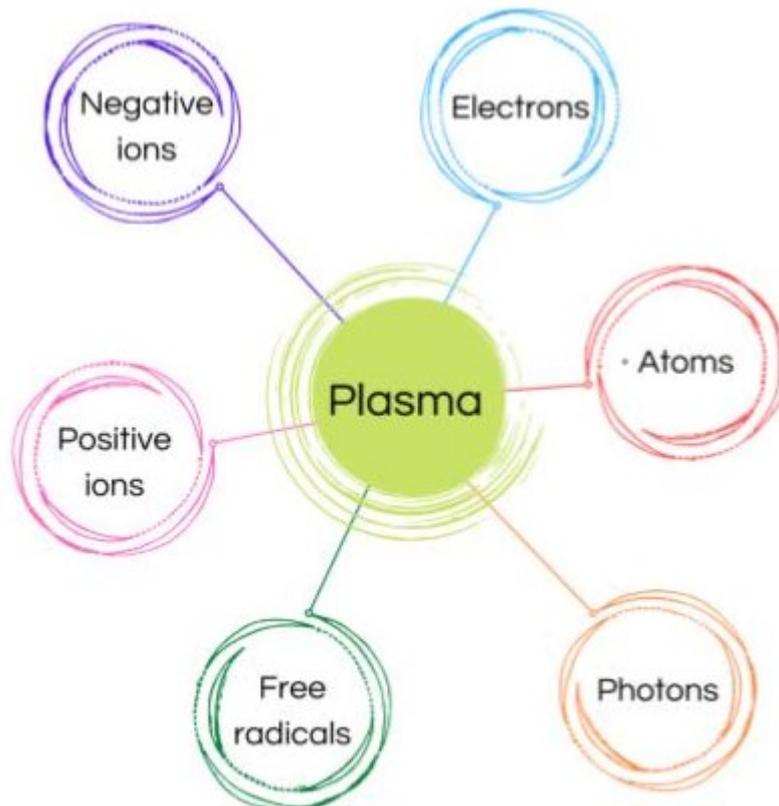


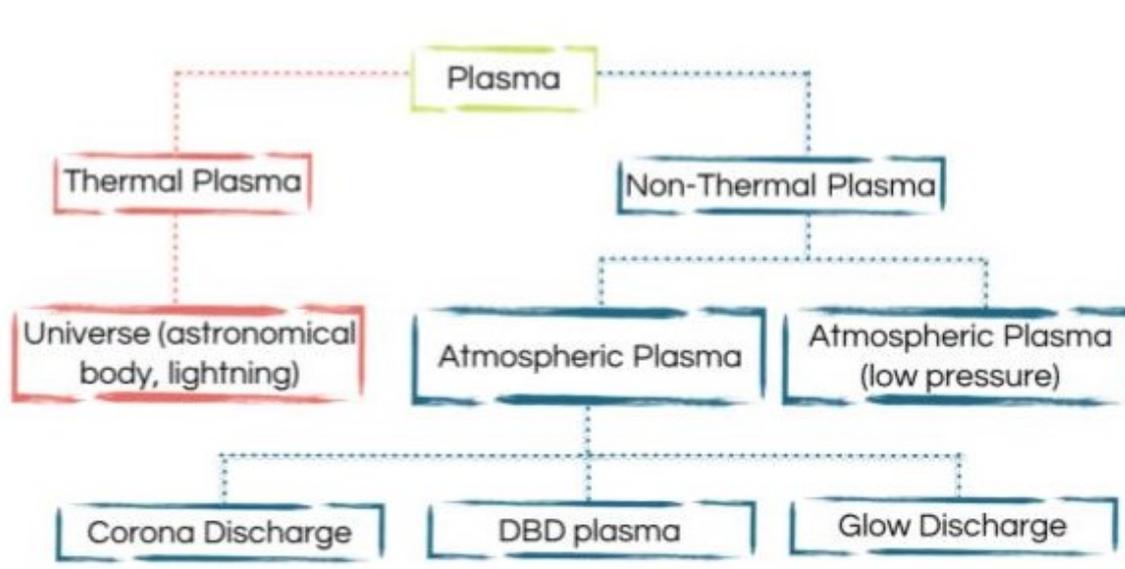
Figure 5 – Plasma constituents.



In addition to assuming increasing importance in many aspects of our daily life, plasmas are estimated more than 99 % of the visible universe. Although exist abundantly in

nature, plasmas can also be effectively produced in the laboratory and in industry. There are several technologies available on plasma discharge and the possibilities for application are immense. Currently, the use of plasma in niches in some industrial sectors stands out, such as polymers, films, papers, metals, ceramics, biomaterials, electronic equipment, and textiles [B. Marcandalli and C. Riccardi “Plasma Treatment of fibres and textiles” in Plasma Technology for textile, 1st ed., R. Shishoo. Manchester, England: Eds.Woodhead IPublishing Series, 2007, pp. 282-300]. Since the high number of plasmas, it is difficult to suggest a universal classification, however, Figure 6 intended to illustrate a simple and objective way to classify the different plasma species (FRIDMAN, 2008).

Figure 6 – Schematic representation of the types of plasma.



2.1.1 Thermal Plasma

This is a type of plasma where the temperature is extremely high (in the thousands of degrees Celsius). This plasma is characterized by the thermal equilibrium condition between all the different species contained in the gas. Thermal plasma can be observed in stars (sun), lightning, northern lights, and other celestial bodies. No type of material can resist the destructive nature of this type of plasma [B. Marcandalli and C. Riccardi “Plasma Treatment of fibres and textiles” in Plasma Technology for textile, 1st ed., R. Shishoo. Manchester, England: Eds.Woodhead IPublishing Series, 2007, pp. 282-300] and in this way, it will not be a topic for discussion.

2.1.2 Non-Thermal Plasma

This type of plasma is those in which the thermodynamic equilibrium is not reached, even on a local scale, between electrons and particles of a higher mass (neutral atoms or molecules, ions, and fragments of neutral molecules). The temperature of the electrons is much higher than the temperature of the other particles. Electrons can reach temperatures between 10^4 - 10^5 °K (1-10 eV), while the gas temperature can be lower (close to the ambient temperature). These plasmas, called cold plasmas, have been developed specifically and intentionally based on their non-equilibrium properties and their ability to cause physical and chemical reactions with the gas at relatively low temperatures. Cold plasma can be divided into atmospheric pressure plasma and vacuum plasma. The relative advantages of these two types of plasmas are still the subject of discussion and both treatments have advantages and disadvantages. Thus, the final selection of the process to be used will be decided by the requirement regarding the processing speed, sample size, and extent of the intended modification [R. R. Deshmukh and N. V. Bhat, "Pretreatment of Textiles Prior to Dyeing: Plasma Processing," in *Textile Dyeing*, 1st ed., J.H. Peter, Rijeka, Croatia: Intech, 2011, pp. 33-56].

2.1.2.1 Vacuum Plasma

Vacuum plasma treatments are generally used to achieve various effects on textile substrates. These effects can be obtained through etching, polymerization, or by the formation of free radicals on the surface of the textile substrate. Vacuum systems have certain limitations in terms of commercial applications. The equipment used to create the vacuum raises the cost of this treatment and in addition, with this type of technology, plasma treatment is usually carried out in a discontinuous manner (ÖMEROĞULLARI; KUT, 2012).

2.1.2.2 Atmospheric Plasma

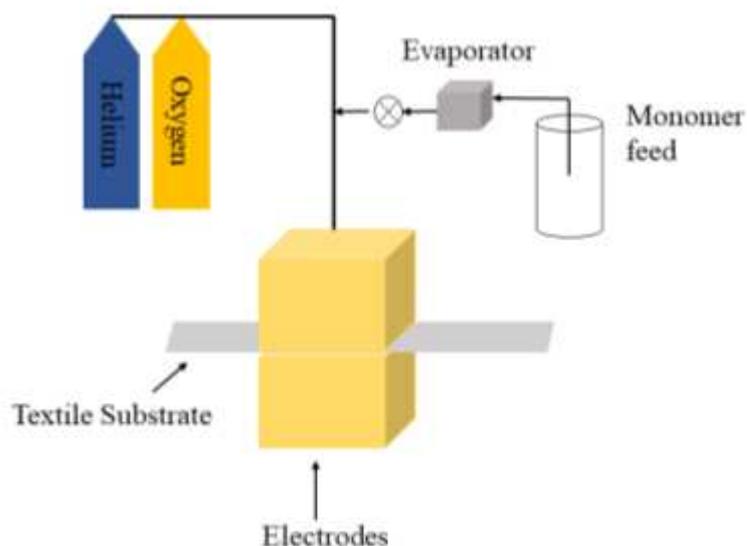
As the name suggests, this system processes materials in atmospheric conditions, which increases the machine's capacity to use while reducing the cost and time of processing. There are mainly three types of atmospheric plasmas - corona, DBD, and APGD - which will be briefly described below:

- **Corona:** It is the oldest plasmatic treatment applied for modifications of polymeric surfaces. Corona discharge is achieved at atmospheric pressure by applying a continuous discharge (D.C.), low frequency, and a high voltage (10-15 kV) between two electrodes of different shapes. The discharge density drops quickly with the increase in the distance between the electrodes, which are usually around 1 mm. Corona plasma discharge is weak and non-homogeneous for textile treatments. This type of discharge has a major limitation, as the treatment affects only loose fibers and does not penetrate the threads or fabric. In this way, the effects on textile materials become limited and short-lived.
- **Double Dielectric Barrier Discharge (DBD):** It is a type of cold plasma generated by a high electrical discharge, in atmospheric conditions. It consists of two parallel electrodes, separated by a small distance. The electrodes are coated with appropriate dielectric material (ceramic, rubber, glass, among others), in order to prevent arcs or short circuits between the electrodes.
- **Glow Discharge (APGD):** This type of plasma is generated by a lower voltage and a higher frequency when compared to DBD plasma. A radio frequency source can be connected between two parallel electrodes, which are separated by a few millimeters (between 1 and 2 mm). To sustain a light discharge in direct current, the electrodes must be conductive. In the simplest case, a discharge is formed by applying a potential difference of 100 V to a few kV, between electrodes inserted in a cell, consisting of a specific gas at a pressure ranging from mTorr to normal environmental conditions (1 atm) (SPARAVIGNA, 2008).

2.1.3 Plasma for polyamide functionalization

The introduction of gaseous plasma was in the mid-1960s (WEI 2009). This is a dry process that provides a modification of the upper nanometric surface without using solvents or generating chemical waste, which is considered environmentally friendly. The system can perform various types of functionalization, according to the operational parameters used (power, pressure, temperature, time and gas flow rate) and the plasma gas (Ar, He, H₂O, CO₂, N₂, O₂, and NH₃) (CANAL et al. 2004; WEI 2009; TUŠEK et al. 2001). Figure 7 presents a schematic diagram of a plasma machine at atmospheric pressure (BHAT et al. 2011).

Figure 7 – Schematic of a plasma machine at atmospheric pressure.



Inert gases are used mainly to introduce radical sites on the polymer surface for subsequent graft polymerization. Exposure to plasma results in energy modification and a clean surface. Active plasma species react with the monolayer surface to change properties permanently or temporarily. Carbon dioxide plasma has been used for the introduction of carboxyl groups and oxygen plasma has been applied to transfer functional groups containing oxygen to the polymer surfaces (WEI, 2009).

The plasma process presents several advantages. The plasma may be able to modify the region close to the surface, without changing the sample properties. In addition, plasma technology improves wettability, the ability to fix dye in the stamping process, adhesion, and sterilization of polymers. Though, plasma treatment has an aging effect on the modified surface, and depending on storage conditions the hydrophilicity obtained could be lost (CANAL et al. 2004; TUŠEK et al. 2001).

2.1.3.1 Plasma and dyeing

Plasma treatment modifies or improved the removal of the outermost hydrophobic layer of some fibers, enhancing the fiber/dye interaction and increasing the diffusion of the dye molecules into the fiber. An increase in the dyeing properties of the fibers can be translated into the increase of the speed of the dyeing, in the increase of the exhaustion, in the improvement of the uniformity of the dyes, or in the obtaining of high levels of solidity. The superficial

changes obtained after the plasma discharge can positively influence the dyeing of several textile fibers. Basically, there are two types of plasmas that can be used for this purpose: i) a deposition plasma in which the necessary functional groups are part of a coating that is polymerized by the discharge on the surface of the fiber; ii) a non-deposition plasma (for example, O₂, Air, N₂), which creates functional groups on the fiber surface that alter its hydrophobic character, allowing a better diffusion of the molecules into the fiber.

In polyamide fabrics, excellent results were obtained for dyeing with acidic, direct, and reactive dyes after plasma treatment, allowing the formation of strong bonds between the dye, and the fiber. The chemical and physical effects of the plasma discharge contributed to the excellent results obtained for the color performance and the levels of the solidity of the reds achieved (OLIVEIRA et al., 2010; OLIVEIRA; SOUTO; CARNEIRO, 2009).

In a study carried out by Öktem et al. (2000), groups of carboxylic acid were introduced to the surface of polyamide and polyester fabrics through a low-pressure plasma at 13.56 Mhz. After the treatments, the samples were dyed with cationic dyes. An increase in color strength (K/S) for PA and PET fabric has been observed. For the first, the K/S value went from 8.17 (without treatment) to 9.16 (treated sample). For PET fabric, the K/S value increased from 0.34 to 0.92, after plasma treatment. Yip et al. (2002) treated polyamide 6 fabric through a low-temperature plasma with tetrafluoroethane, in order to pigment this substrate with two classes of dyes (acid and dispersed). The surface of the treated tissue was examined by SEM and chemical changes by XPS. The dyeing results showed that the plasma treatment reduced the rate of exhaustion, without decreasing the total amount of dye absorbed for the class of acid dyes. For the dispersed dyes, significant changes were verified when comparing the samples with and without treatment. A slight increase in fabric strength was seen for the treated samples.

2.1.3.2 Time effect in plasmatic treatment (Aging Effect)

The DBD plasma discharge is decisive for increasing the surface energy of textile materials, not only by chemical conversion but also by the simple surface cleaning process. It can remove organic, natural, or added contaminants, increasing the surface energy and improving the wettability of the substrate (KAN; YUEN, 2009; KELLER et al., 2005). However, a negative aspect of plasma treatment is related to the decline of chemical changes created over time can base on storage conditions (NAKAMATSU et al., 1999; VAN DER MEI et al., 1991). In some cases, the fabric could recovery the hydrophobicity and this event may be

related to the dynamic behavior on the surface of the polymers, to the superficial contamination, or even to the mechanisms of dissociation and molecular reorganization (CANAL et al., 2004). According to Morient et al. the partial recovery of the values of the polar components in polymeric films is due to the mobility of the molecules, which allow these polar groups formed on the surface to reorient themselves within their structures. Another mechanism responsible for decreasing the polar component over time in the treated sample may be related to the passage of non-polar groups from the interior of the polymer to the surface (YANG; YIN, 2007).

2.1.3.3 Corona Discharge

This pre-treatment is considered a low-cost and simple process when compared to other surface changes. An electrically induced ionized air stream bombards the polyamide surface. It is generally used to promote adhesion to inert polymers (WEI, 2009). Discharge modification is widely used and has been shown to be effective in modifying the surface properties of polymers, such as biocompatibility, adhesion, roughness, and wettability (LOUZI, CAMPOS, 2019).

The process occurs in the ambient atmosphere and the polymeric surfaces undergo oxidation, consequently, the chemical bonds on the surface are broken by the assignment of polar groups and the volume properties remaining unchanged. The corona discharge is produced through two electrodes, separated by a small gap (1 mm), and a high voltage (hv) is applied between the electrodes, producing an electric field in the middle of the gaseous atmosphere (air).

Due to arises in the ambient atmosphere, the corona discharge is constituted of electrons, ions, and excited species of oxygen and nitrogen, with energy enough (1–20 eV) to break carbon-hydrogen bonds (3.79 eV), carbon-carbon bonds (2.54 eV) and generate free radicals (ANTAO, STAACK, FRIDMAN, FAROUK, 2009; LOUZI, CAMPOS 2019; WEI, 2009). The free radicals react with oxygen and ozone atoms to form chemical groups containing oxygen on the polymeric surfaces. Only oxygen is involved in the mechanism as a reactive species, but others possibilities exist of introducing oxygen functionalities on the surface, through reactions with nitrogen oxides and water, however, these groups are present at very low levels (LOUZI, CAMPOS, 2019).

The advantage of corona discharge pretreatment compared to conventional processes, in particular chemical treatment in aqueous media, is its pro-ecological character. This

modification does not consume chemicals and water, therefore, it does not generate effluents (KOWALCZYK, KAMIŃSKA, 2017).

2.2 OZONE

Ozone treatment incorporates the oxygen element into the fiber surface, enabling an increase in the rate of water penetration into the substrate. Lee et al. (2006) investigated the behavior of ozone gas on polyester and polyamide 6 substrates. The incorporation of oxygen on the fiber surface in the form of $-\text{COH}$ and $-\text{COOH}$ was more efficient. As a result, water penetration increased, and dye absorption and apparent dyeing rate improved considerably. The treatment resulted in a change in the surface and in the internal structure of the fiber, acting in the amorphous and crystalline regions.

Kłonica et al. (2016) analyzed the chemical and physical properties of the polyamide 6 surface after ozone treatment. The treatment significantly increased the adhesion effect and an excellent cleaning effect on the fabric surface was obtained. This treatment can be an effective method for energy state formation techniques, mainly due to its excellent cleaning effect. Moreover, it can become an environmentally friendly alternative to technologies based on electrochemical or wet corrosion.

2.3 GAMMA RADIATION

Gamma radiation treatment for polymers has been successfully applied in the modification and synthesis of polymerization (LIU et al. 2020). In polymers, the technique triggers chemical reactions that modify the chemical, physical, electrical, optical, and structural properties (MARTÍNEZ-BARRERA, 2019). The polyamide characteristics are the presence of the polar amide group ($-\text{CONH}-$) in a chain of the methylene group ($-\text{CH}_2-$). Major structural changes include irradiation, crosslinking, and degradation damage, both under vacuum conditions and in a different gas environment.

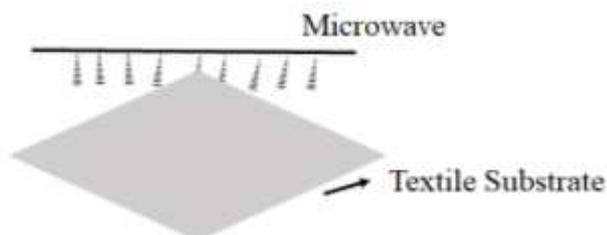
Liu et al. (2020) discussed the effect of the combination of ionizing radiation with oxygen. For the authors, the combination induces the aging or degradation of the polymer. Oxidative degradation and radiation lead to fracture of the chemical bond, crosslinking, and the formation of a series of new functional groups, such as hydroxyl, carbon, and unsaturated groups. Xu, Zhang (2011) found that with increasing radiation dose, the degree of crosslinking

in the amorphous phase is greater than in the interphase. Therefore, the depth of the interphase trap is successively close to that of the amorphous phase. Gamma radiation reduced the mobility of chain segments and increased structural defects in polyamide 610. Furthermore, irradiation increased the stability of the charge trapped in the interphase and in the amorphous phase and does not affect the stability of the charge trapped in the crystalline phase.

2.4 MICROWAVE

Microwave radiation ($\lambda = 1\text{--}1000$ mm) can accelerate the rotation movement of polar molecules and the rotation of materials, improving the efficiency of the reaction. Reactions under microwave irradiation (Figure 8) are faster, more efficient and uniform, low energy is required and protects the material from damage (ZHAO et al. 2014). Microwave heating is an efficient method for polycondensation reactions, due to the shorter reaction time and its high energy efficiency (MALLAKPOUR, TAGHAVI 2008; GARCÍA et al. 2010).

Figure 8 – Microwave radiation on the textile substrate.



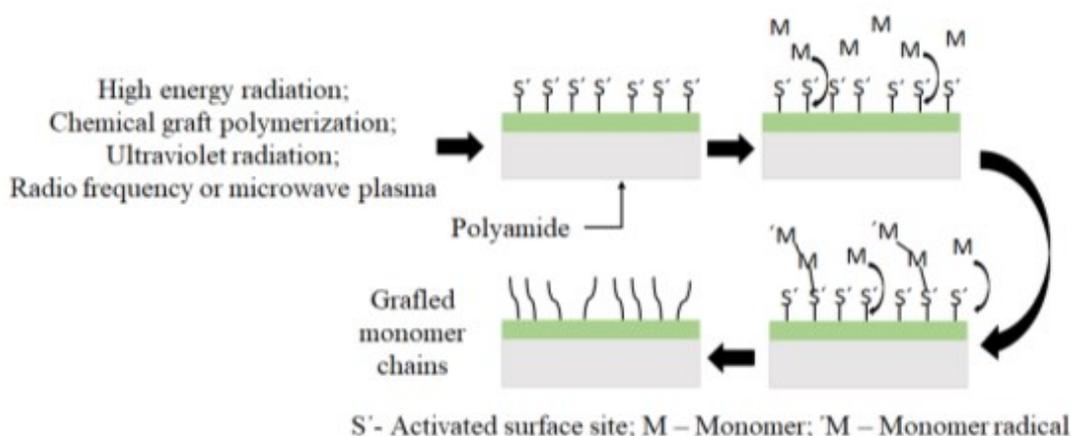
2.5 GRAFT OF MONOMERS

Grafting monomers onto the surface of textiles is a technology that offers a variety of approaches to modify the surface of substrates, providing improvement or new functional properties. The grafting method is based on the formation of a covalent bond in a high surface area of the material (WEI 2009; ZHAO et al. 2014).

Graft modification is divided into four techniques: radiation-induced grafting, which involves the use of high-energy radiation; polymerization of chemical grafts, involving the use of primers; light-induced grafting, which includes the use of an ultraviolet radiation source; and plasma-induced grafting characterized by the use of radiofrequency or microwave plasma. The four methods have the same objective, creating free radical sites within the substrate

macromolecules (Figure 9). These radical sites are used as initiators for copolymerization reactions with vinyl monomers present in the graft solution. Some parameters, such as treatment time, monomer concentration, radiation dose, type, and concentration of catalysts affect the efficiency of the graft and maximum yield need to be optimized technique (WEI, 2009).

Figure 9 – Scheme of polyamide modification via surface activation induced by polymerization surface graft.



In chemical graft modification, the most important step is the creation of radicals in the textile substrate, to initiate copolymerization reactions with different monomers. Some indicators are used: sodium persulfate (AMARA et al. 2019; SAÏHI et al. 2005); potassium persulfate (GAWISH et al. 2006); citric acid (EL GHOUL et al. 2007); hydrogen peroxide, benzoyl peroxide, and azobisisobutyronitrile (LANGER, WILKIE, 1998).

The plasma process is based on the use of charged (ion, electron) and uncharged (dissociated molecules, radical) to create the reactive sites within the substrate structure, intending to initiate the copolymerization reactions with the different monomers (WEI 2009; AMARA et al. 2019). One effect of the interaction between active chemical species when plasma collides with a polymeric surface is the breaking of molecule chains, morphological changes, formation of new functional groups, and the formation of microporosity (YAMAN et al. 2009).

The modification of the surface by UV irradiation creates additional reactive functional groups on the surface of the substrate, facilitating the graft path. Since the adhesion of coatings is more effective, it provides flame retardancy and possibly other functional properties (WINTZER; WALTHER; LEUTHAEUSSER, 2015). Nevertheless, samples

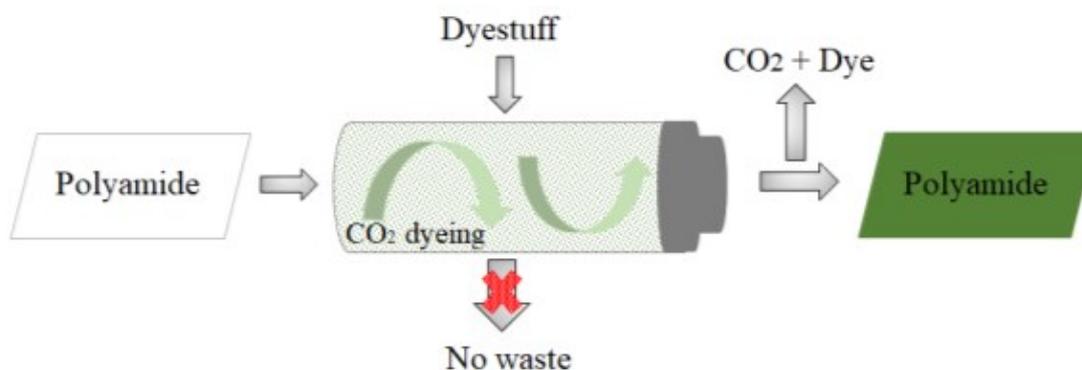
irradiated by ultraviolet light or plasma could cause substrate degradation and decreased mechanical properties (ZHAO et al. 2014).

2.6 SUPERCRITICAL CARBON-DIOXIDE ASSISTED DYEING

Supercritical dyeing with carbon dioxide (CO_2) assistance is a waterless technology (Figure 10), with numerous advantages compared to conventional processes, as aqueous dyeing, eliminated of the discharge of contaminated effluents and wastewater treatment, reduced the energy required, economy of freshwater savings and associated costs (SAUS, KNITTEL, SCHOLLMEYER 1993; ABATE et al. 2019).

Furthermore, it is possible to carry out the process in relatively mild conditions due to the low CO_2 critical point ($P_c = 7.38 \text{ Mpa}$; $T_c = 31.4^\circ \text{C}$), regarding the CO_2 presents interesting and desirable properties when used as a solvent. These characteristics are low viscosity and surface tension, high diffusivity, odorless, colorless, non-toxic, inert, non-flammable, and low-cost; and produces solvent-free products after depressurization. Supercritical CO_2 impregnation allows the incorporation of different types of organic, heat-sensitive, and hydrophobic solutes in several polymers based on the CO_2 expansion or plasticization effect (JING et al. 2018). Mosquera et al. (2020) classify that the use of supercritical CO_2 instead of solvents and water has the potential to modify the polyamide surface. This due to the excellent plasticizing advantages, high diffusivity increases the wettability to polymers offered by supercritical CO_2 .

Figure 10 – Modification of polyamide applying supercritical dyeing with carbon dioxide (CO_2) assistance.



2.7 UV IRRADIATION

The modification of the polyamide surface with UV irradiation leads to similar changes in fiber properties compared to plasma treatment, however, needless instrumental and time-consuming. Ultraviolet rays can treat a larger surface area when compared to plasma treatment and changes in the surface are more homogeneous. UV irradiation can be applied using common photon sources, including ultraviolet (UV) lamps and excimer lasers (TYUFTIN, KERRY 2020; KOLSKÁ et al. 2018).

Kolská et al. (2018) analyzed the zeta potential of the modified polyamide with UV irradiation and observed drastic changes in the property after the first minutes of treatment. These changes were caused by the presence of polar oxygen groups on the surface after modification with UV, leads to the cleavage of the original polymer bonds and subsequent oxidation in the surrounding air. In a short time of treatment by UV irradiation the polyamide surface leads to changes in the load, wettability, polarity, roughness, morphology, and surface chemistry, similar to changes in different polymers after modifying the surface with plasma (KORDOGHLI et al., 2014).

2.8 CHEMICAL MODIFICATION

Alkaline or acidic solutions are usually applied to remove additives and impurities from the fabric. The reduction or oxidation speeds up the removal process and can often introduce new chemical groups on the fiber surface to alter the modification of the textile fabric surface by absorbance and hydrophilic aqueous solutions. Polymers or functional compounds can be inserted into the fabric surface to provide different functions that may not be durable or durable for home washing (WEI, 2009).

The chemical modification of the polyamide fabric's surface has the intent to improve the hydrophilic property of textiles. Chemical treatments have been applied using NaOH, KOH, and HCl however such modifications involve solutions with high concentration, extreme pH, employ of high temperatures, and high energy consumption. These factors can lead to significant losses of fiber properties (BEGUM et al., 2016; KISNER et al., 2013). When compared with acid treatment, alkaline modification causes loss in weight, mechanical strength, whiteness index, and relatively toxic effluent is generated (BEGUM et al., 2016). Nevertheless, the alkaline surface modification causes fewer fiber modifications.

The Acid-modified polyamide fibers can be performed in low and higher concentrations. When carried out in low concentrations, roughness is observed in the fiber, and in higher concentrations, the fiber becomes smoother. Then, the increase in surface roughness, jointly the additional functional surface groups by chemical treatments can increase the reactivity and hydrophilicity of the polyamide fibers (KISNER et al., 2013).

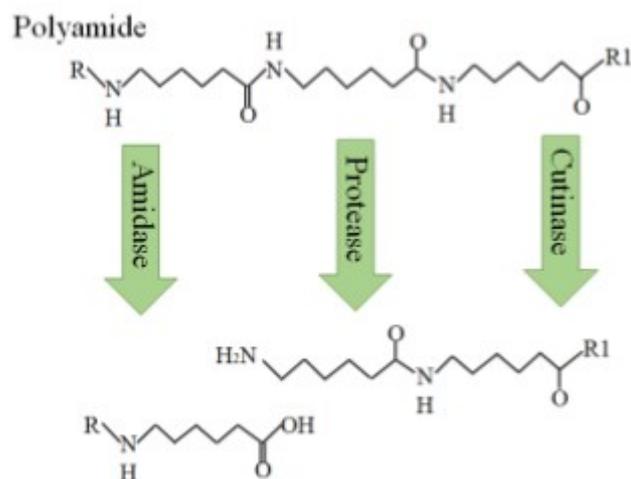
2.9 ENZYMATIC MODIFICATION

Synthetic fibers are widely used in the textile industry; however, their high hydrophobicity is considered a disadvantage. The decrease in hydrophobicity can be achieved by applying enzymes as biocatalysts. The enzymatic modification of the surface of synthetic fabrics is an environment-friendly process. This method becomes more attractive and advantageous when compared to the chemical, because it does not degrade the fabric, due to the large size of biocatalyst, not allowing access inside the fiber (ACERO et al., 2012; GUEBITZ; CAVACO-PAULO, 2008; KANELLI et al., 2017).

The treatment of polyamide (PA) 6.6 fibers focuses on hydrolysis of main chain esters, amide bonds, or nitrile groups, releasing terminal carboxyl and amino groups (Figure 11). In addition, the partial hydrolysis of PA fibers supports, in a second step, the functionalization of the polymer. Among hydrolytic enzymes, proteases, cutinases, amidases, and lipases have been reported to hydrolyze PA (ACERO et al., 2012; GUEBITZ; CAVACO-PAULO, 2008; KANELLI et al., 2017).

Reaction engineering (the mixture of reaction, temperature, and additives) and genetic engineering are important factors in the enzymatic hydrolysis of PA. Besides studies showed that hydrolysis can be increased by the presence of solvents (GUEBITZ; CAVACO-PAULO, 2008). In this sense, lipases are considered a promising alternative for polyamide bioforming processes at an industrial level, as it improves the absorption of dyes (KIUMARSI; PARVINZADEH, 2010).

Figure 11 – Enzymatic hydrolysis of polyamide (PA).



3 ENZYMATIC HYDROLYSIS: STATE OF ART

The use of enzymes has gained notoriety in the treatment of textile substrates. Shaikh (2010) states that the enzymatic pretreatment in beneficiation of fabrics can be applied during desizing and during finishing, applying amylases and cellulases, respectively. This procedure improved the gains in the desired characteristics of the material, such as softness, aspects of biopolishing, and reduction of the amount of pilling for cotton, for example. In addition, the use of enzymes in natural fibers, many studies have shown promising results in synthetic fibers.

Synthetic fibers are widely used in the textile industry; however, their high hydrophobicity is a disadvantage that needs to be considered. The decrease in hydrophobicity can be achieved through a “green root” using enzymes as biocatalysts (KANELLI et al., 2017). Table 1 shows the most used enzymes the textile applications.

Table 1 – Enzymes used in various textile processes.

Enzyme Class	Specific Enzymes	Process
Hydrolase	Amylase Lipase	Desizing
Hydrolase	Pectinase Protease Cellulase Cutinase	Scouring
Oxidoreductase	Catalase Ariesterase Glucose oxidase Laccase	Bleaching
Hydrolase	Xylanase	Dyeing
Oxidoreductase	Catalase	Dyeing
Hydrolase	Protease Amylase Lipase Diasterease	Dyeing
Oxidoreductase	Catalase	Polishing
Hydrolase	Cellulase Lipase	Polishing

Source: Rahman et al. (2020).

The purpose of polyamide modification is to increase hydrophilicity and to introduce functional groups (e.g. ionic groups), for other chemical or enzymatic modifications. In general, hydrolytic enzymes can act on the surface of the polymer, resulting in an increased amount of free amino and carboxylate terminal groups. Another possibility is the modification of the polyamide surface by oxidative enzymes, resulting in the introduction of functional groups by cleavage or retention (FISCHER-COLBRIE; HEUMANN; GUEBITZ, 2006).

In order to provide changes in surface characteristics and improve the processing and application properties of polyamide fibers as a substitute for chemical methods, treatments with manganese peroxidase (DEGUCHI et al., 1998), proteases (SILVA et al., 2007; GASHTI et al., 2013) e cutinases (SILVA et al., 2007; SILVA; CAVACO-PAULO, 2004; SILVA et al., 2005)

were proposed. Enzymatic treatments can provide specific modifications to the polymer and improve the dyeing and wettability of polyamide 6.6 (FEUERHACK et al., 2008; SILVA et al., 2005; PARVINZADEH, 2009) without negative effect in the environment, such as the use of hazardous materials aggressive chemicals. According to Gashti et al. (2013) properties such as dyeing capacity, hydrophilicity, and solidity of polyamide fibers can be improved by protease and lipase enzymes.

Parvinzadeh (2009) demonstrated the possibility of transforming the structure of polyamide 6 by applying enzymatic treatment with a protease, resulting in an increase of moisture absorption from the substrate. In the work, the physical and chemical properties of treated polyamide 6 fabrics were discussed, based on Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) tests, dye bath exhaustion, moisture recovery, reflectance measurement, and colorfastness. The enzymatic treatment catalyzed the hydrolysis of the polyamide chains and functional groups. Like the amorphous regions, the semicrystalline regions became accessible to enzymatic hydrolysis, allowing the dye and water molecules to penetrate the fiber more easily. Kanelli et al. (2017) evaluated the surface modification of the textile material, using protease to increase the hygroscopic properties of polyamide 6.6. The fabrics were treated with the enzyme protease Alcalase 2.4L and the modifications were studied by dyeing parameters K/S and ΔE values. The enzymatic modification of the polyamide tissue surface was justified using different spectroscopy techniques, such as FTIR-ATR and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). Thermogravimetric and mechanical tests were carried out to evaluate the properties of the material, showing that the process was not negatively affected the fabric. The authors conclude that the enzymatic process increased hydrophilicity (2.7 times increased water absorption) and increased color strength in polyamide fabrics (1.24 times), maintaining the thermal and mechanical properties. Parvinzadeh; Assefipour; Kiumarsi (2009) investigated the modifications induced in the polyamide 6.6 fiber by the enzymatic system, using different proteolytic enzymes. Technical measures were studied, including FTIR, scanning electron microscopy (SEM), thermal properties, dyebath exhaustion, the reflectance of the dyes, and colorfastness. For this, PA 6.6 fabrics were treated separately with four protease enzymes - Protex Gentle L, Protex 40L, Protex Multiplus L, and Protex 50FP -, tested in different concentrations. The dyeing process was carried out on fabrics treated with two reactive and acid dyes. The results of the UV-Vis spectrophotometric analysis in the dye bath solutions showed that the enzymatic treatment increased the absorption of reactive and acid dyes in the fiber. Protease treatments have catalyzed the hydrolysis of polyamide amide chains and functional

groups, making semicrystalline regions more accessible and allowing dye molecules to penetrate tissue more easily.

Another enzyme used for the modification of synthetic fibers is cutinase because of the capacity it degrades cutin, a structural plant polyester. Cutinase is a serine hydrolase with low specificity, known for hydrolyzing soluble and insoluble *p*-nitrophenyl esters and triglyceride (CARVALHO; AIRES-BARROS; CABRAL, 1999). Silva et al. (2005) described the use of *Fusarium solani pisi* cutinase to modify the surface of synthetic textile fibers such as polyester, polyamide, and acrylics. In polyamide, cutinase hydrolysis produced hexamethylenediamine and adipic acid. In polyester it generates terephthalic acid and ethylene glycol and in acrylics, acetic acid, leaving vinyl alcohol on the fiber surface. The activity on the polyamide substrate was determined by the production of hexamethylenediamine quantified by the 2,4,6-trinitrobenzenesulfonic (TNBS) method according to Morçöl; Subramanian; Velandar (1997), where the reaction of primary amines with the sodium salt of TNBS was evaluated. The difference in solubility between the polyester and polyamide oligomers seems to better explain the relationship between the terminal groups of the fiber and the soluble products of the reaction. The results showed the ability of cutinase to modify synthetic fibers containing ester or amide groups. This enzyme has a “hydrophobic head” close to the active site, therefore, it constitutes an ideal tool for the modification of surfaces of hydrophobic fibers (SOARES; TEIXEIRA; BAPTISTA, 2003).

Kiumarsi e Parvinezadeh (2010) studied the structural changes of polyamides 6 using lipase. The authors measured the properties of dyeing, hydrophilicity, chemical changes, and solidity of the samples. The polyamide tissues were treated separately with different concentrations of the lipase enzyme (1, 2, 4, and 6 %) for 80 min. The dyeing process was carried out on the fabrics treated with dispersed and acid dyes. The UV-Vis spectrophotometry was used to determine the exhaustion of the dye bath. The acidic and dispersed dyes showed higher depletion of the dye in the samples treated with the enzyme. These results are similar to those obtained for the recovery of moisture. According to the authors, the intensity of the main peaks in the FTIR spectra of the samples treated with lipase favors chemical changes on functional groups of the polypeptide in the fabric.

Usluoglu e Arabaci (2014) combined the scouring and bleaching process of cotton/polyamide fabrics (CO/PA) in a bath with enzymes (lipase, protease, cellulase, and pectinase) and peracetic acid. The results show that treatment at 60 °C for 45 min at pH 7.5 provided a fabric with high-quality humidification, exceptional whiteness, and greater tensile

strength using lower temperature (from 98 to 60 °C) and lower consumption of alkalis than usual (BESEGATTO et al., 2018).

Gashti et al. (2013) studied the changes in the polyamide 6.6 fabric by a mixture of proteolytic and lipolytic enzymes. The techniques studied were Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), gravimetric thermal analysis (TGA), weight loss, flexion lengths, scanning electron microscopy (SEM), moisture absorption, and reflectance spectroscopy. The polymer was treated with different proportions of protease and lipase solutions for 80 min. The enzymatic treatment provides a decrease in fabric degradation when submitted to a higher temperature (400 °C). The results of the FTIR spectra showed that the enzymatic treatment increased the intensity of the bands due to the breakdown of some peptide groups, producing functional groups, as free amine, and carboxylic acid. The main characteristics of the treatment with mixed enzymes in the polyamide can be summarized in the increase of the absorption and fixation of the dyes (an increase of 5 to 15 %), resulting in a lower load of dye in the effluent and a more efficient dyeing process.

4 FUNCTIONALIZED POLYAMIDE APPLICATIONS

Polymeric fibers are mechanically resistant, chemically stable, easy to process, and generally have chemically and biologically inert surfaces (SHAHIDI; WIENER; GHORANNEVISS, 2013). But although present a series of attractive characteristics, certain modifications can improve these fibers, promoting desirable surface properties, by the introduction of specific functional groups in specific locations and densities (BEGUM et al., 2016; JIA; HERRERA-ALONSO; MCCARTHY, 2006). In this sense, several techniques have been developed to introduce reactive functional groups to the polyamide surface, mainly on amide repeating units located in the polymer surface (JIA; HERRERA-ALONSO; MCCARTHY, 2006). The controlled hydrolysis of the amide leads to the formation of amine and carboxylic acid terminal groups, which improve the hydrophilicity of the fibers and create areas for the binding of certain compounds (flame retardant agents, proteins, etc.) resulting in products with greater added value for new applications (SILVA, 2008; SONG; KIM, 2017).

Polyamides have applications such as (ultra)filtration membranes, in clothing, furniture, disposable clothing for the medical industry and in the construction of automotive parts (seat, seat belts, carpets, and upholstery, for example), and both for production textile and for the production of membranes it is necessary to hydrophilize the polymer (HERRERO et al.,

2012; JORDANOV et al., 2019). Polyamide fiber is the second-largest synthetic fiber applied to underwear and sports/leisure clothing, however, without adequate treatment, is uncomfortable for human skin due to the poor water absorption, and is absent of antibacterial function (ZHANG et al., 2020). Then, the improvement of the hydrophilicity is a fundamental requirement for many applications (GUEBITZ; CAVACO-PAULO, 2007) and special attention must be given to surface modification techniques (ZHANG et al., 2020).

Due to its hydrophobic character, its dyeing is consequently more difficult (PARVINZADEH, 2009) and there is a certain resistance to staining by some coloring compounds (GASHTI et al., 2013). Chemical or enzymatic treatments that catalyze the hydrolysis of the amide bonds in the polyamide chains and create an increased number of functional amino and carboxyl groups, allow the dye and water molecules to more easily enter inside the fiber (BEGUM et al., 2016; KANELLI et al., 2017; KISNER et al., 2013; PARVINZADEH, 2009; SONG; KIM, 2013). The increase in hydrophilicity makes the dyeing process more efficient (GUEBITZ; CAVACO-PAULO, 2007) and is considered one of the best methods to improve the dyeing of textiles (SHAHIDI; WIENER; GHORANNEVISS, 2013). The increase in the absorption and fixation of the dyes can be summarized into (1) a lower load of dyes in the effluent; (2) an effective and reproducible dyeing achieved by lower consumption of paints; and (3) a reduced time of dyeing process due to the high dye absorption capacity (GASHTI et al., 2013).

Polyamide 6 fabrics, initially treated with a protease, had an increase in water absorption and, therefore, dyeing with acidic and dispersed dyes showed greater exhaustion in the dyebath, increased the absorption of dyes by the fiber making the tones colorimetric darker and improved wash and light resistance of fabrics (PARVINZADEH, 2009). The treatment of polyamide 6 using a lipase, Lipex 50T, also improved the hydrophilicity and dyeing properties of the fabrics, increasing the water absorption, the exhaustion of two dyebath (dispersed and acidic), and the color measurements in the CIELAB color space (KIUMARSI; PARVINZADEH, 2010a). Polyamide 6.6 fabrics treated with hydrochloric acid and sodium hydroxide had increased hydrophilicity and reactivity, which made the surface more suitable for interact with reactive dyes and made it possible to tinting under low-temperature conditions (≤ 50 ° C) (KISNER et al., 2013).

Ultrafiltration is used in many processes, as water purification and/or desalination, wastewater treatment, and separation in the food, dairy, paper, textile, chemical, and biochemical industries. The membrane can be obstructed by proteins and other biomolecules,

which is a recurring phenomenon, leading to an increase in energy demand for filtration, which requires cleaning with aggressive chemicals and/or replacement of the membrane (GUEBITZ; CAVACO-PAULO, 2007). In this sense, an approach to fouling control is ultrafiltration membranes composed of modified polyamide on the surface with fixation of smart functional groups of sulfonic acid, which can make them more hydrophilic and increase their resistance to fouling in brackish water desalination (REDDY et al., 2005). Another alternative is to functionalize the polyamide fibers through the incorporation of ferulic acid, or grafting other functional phenolic compounds, which can lead to antioxidant properties, antimicrobial resistance, or protein repellency, improving antifouling characteristics of membranes (HERRERO et al., 2012).

The introduction of amine groups on the polyamide surface will certainly open up new application possibilities for the fiber and provide special features to the inert polyamide, as the surfaces enriched with amine play an important role in many processes (JIA; HERRERA-ALONSO; MCCARTHY, 2006), as the removal of lead and copper ions from aqueous solutions (DENG; BAI; CHEN, 2003) and in the manufacture of composite films with organic (alginate) or inorganic (gold) species (HERRERA-ALONSO; MCCARTHY; JIA, 2006). A practical application for previously functionalized textile, with surfaces rich in amine groups obtained by the action of protease and cutinase, is in the immobilization of laccase enzymes (SILVA, 2008). Polyamide fiber is considered adequate support for enzyme immobilization due to the low cost, good chemical and mechanical properties, durability, and availability in different forms (SONG; KIM; LEE, 2019). The laccase immobilization on polyamide 6.6 supports can be a promising system in the bioremediation of contaminated soils, treatment of wastewater, stabilization of wines or other beverages, and even in the development of biosensors (SILVA, 2008). Song e Kim (2017) functionalized the polyamide surfaces with a commercial protease, cross-linked with glutaraldehyde (coupling reagent), and verified the effect on the laccase enzyme immobilization. As the polyamide surface became hydrophilic, the interaction between immobilized enzymes and textile support increased around 20%, due to the improved reactivity of the polyamide and the ease of adhesion of the substrate with other materials. In addition, the relative activity of immobilized enzymes has increased, given that the hydrophobic interactions between the enzyme and the support can lead to protein denaturation. Then, the attempts to improve hydrophilic support were carried out by different authors. Song, Kim e Lee (2019) also observed that the hydrolyzed polyamide improves the immobilization yield ($68 \pm 0.7\%$) and

relative activity (95 ± 0.52 %) of immobilized laccase. The enzymatic derivative was reused in 10 repeated cycles and maintained 30% of the initial activity after 20 days of storage.

As polyamide is electrically insulating and accumulates potentially harmful static charge, its enzymatic modification using a protease was carried out by Jordanov et al. (2019), aiming to make the polyamide 6.6 more receptive to water-based nanocoatings, applying as an electrical conductivity transmitter. With the improved hydrophilicity and surface functionality, the 6.6 polyamide textile was able to accept a conductive multilayer nanocoating composed of carbon nanotubes, achieving greater interfacial adhesion, uniformity, and electrical conductivity with fewer deposited layers. Electrically conductive textiles are key to the production of smart fabrics and can be used as electromagnetic interference protectors, antistatic floor and ceiling materials, wearable electrodes for health monitoring, and Stealth technology.

To develop new advanced applications, depositions of intumescent coatings on polyamide fabrics, with polyallylamine polyphosphates and TiO_2 (titanium dioxide) nanoparticles, were designed to provide flame retardant characteristics (APAYDIN et al., 2014; APAYDIN et al., 2015). Surface modifications applying thin multilayer coatings (chitosan and phytic acid, chitosan and sodium alginate, and chitosan and montmorillonite) have also been proposed for the treatment of flame retardants in polyamide fabrics (KUMAR KUNDU et al., 2017; KUNDU et al., 2018; MAJKA; COKOT; PIELICHOWSKI, 2018).

To applied polyamide films in food, the packaging is desirable to have properties of low gas permeability and high water vapor barrier, and the deposition of a dense surface layer of silicon dioxide is speculated to reduce the amount of water absorbed by the fiber (JIA; HERRERA-ALONSO; MCCARTHY, 2006).

Recently, to manufacture a functionalized surface in polyamide, with excellent hydrophilic and antibacterial properties and with good washing durability, Zhang et al. (2020) utilized the polylysine biomolecule (an amino acid with good solubility in water, biodegradability, edibility, and non-toxicity to humans and the environment) as a coating agent on fabrics, by an immersion coating technique, and cross-linked with glutaraldehyde. The coating with polylysine generated a hydrophilic and antibacterial surface in the polyamide fiber, able to inhibit the growth of bacteria, and the final products were suitable for the manufacture of socks, leggings, bras, panties, etc.

Modern solutions and products related to polyamides are being placed on the market as a result of the close cooperation between research and development centers, industry, and consumers (WESOŁOWSKI; PŁACHTA, 2016).

5 FUNCTIONALIZED POLYAMIDE CHARACTERIZATION WITH FOURIER TRANSFORM INFRARED (FTIR)

For functionalization evaluation of the materials, the convergence between the characterization techniques will be of crucial importance. The set of analyzes to be employed will monitor the adequate characterization of the material, enabling the conclusion of the process efficiency. In this sense, in this topic, one of the most important characterization techniques will be evaluated when it is desired to evaluate the functionalization of the polyamide.

The FTIR analysis is an important tool in the characterization of the functional groups present in the materials. When PA is investigated, this is no different. One of the main procedures is to evaluate how the functionalization will modify the functional groups present in the material in question. Therefore, vibrational absorption spectroscopy in the infrared will provide the study of electromagnetic interaction with matter, interacting through three distinct processes: absorption, emission, and radiation scattering. Then, the transition from normal molecular vibrations will occur through absorption in the IR. The possible regions to be studied are the far IR (FIT), which is in the range of 10 to 400 cm^{-1} , the range of the average IR (MIR) which is in the region of 400 to 4000 cm^{-1} , and the region of the near IR (NIR), ranging from 4000 to 12820 cm^{-1} (STUART, 2004). The MIR region where the digital fingerprint of the spectrum is found is consequently the most used for the analysis of materials. There is possible to use two different analysis modules. Attenuated Total Reflectance (ATR) is the most used module for evaluating the surface of solid samples, since the principle of this type of spectroscopy is based on radiation passes through a denser medium (ATR crystal) for a less dense medium (sample), and then, reflection occurs. In a salt pellet (usually KBR), the spectrum will be obtained via transmission, and the radiation will pass through the sample [CANAVEROLO].

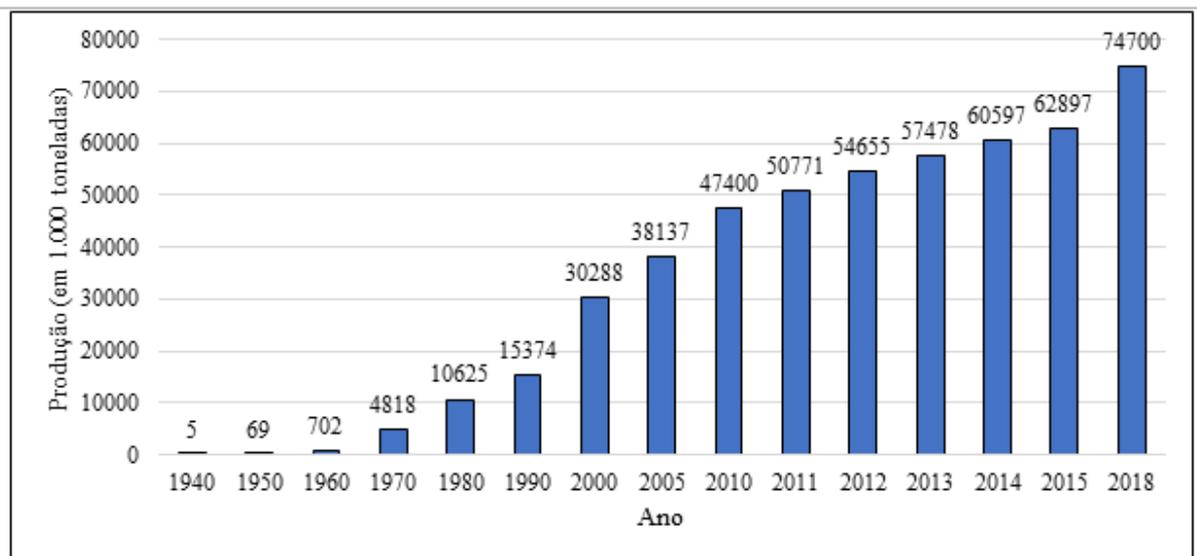
Usually, for functionalized PA analysis, the ATR module is applied, as it is desired to observe the change in the material surface (OLIVEIRA; ZILLE; SOUTO, 2014; PAVLIŇÁK et al., 2014), although the pellet technique could be applied (GONG et al., 2015). Labus,

Gancarz, and Bryjak (2012) applied plasma-treated on polyamide membranes with acrylic acid, allylamine, and allyl alcohol, and then used as a matrix to immobilize the enzymes laccase and tyrosinase. The authors carried out FTIR analysis and observed the suppression of the bands typical for polyamide and attributed it to a formation of a thick layer in the membrane surface. The suppression was also observed by Oliveira, Zille, and Souto (2014) when plasma treatment was applied in PA66 fabrics. In Pavliňák et al. (2014) work, was observed the increase of carbonyl and carboxyl bands in the region around 1680-1800 cm^{-1} after plasma treatment in the electrospun fiber of PA6 with argon and argon + oxygen.

6 POLYAMIDE MARKET

The synthetic fibers market has been growing, as can be seen in Figure 12 by the data provided by the online statistics portal “STATISTA”, in relation to the overall production of synthetic fibers. In 1940, about 5.000 tons of synthetic fibers were produced worldwide, and that number increased dramatically to 74.7 million tons in 2018 (STATISTA, 2020), where fibers made from polyethylene terephthalate (PET), polyamide (PA), and polyacrylonitrile (PAN) represented about 90 % of all synthetic fibers manufactured (GUEBITZ; CAVACO-PAULO, 2007). In 2017, world production of polyamide was 5.7 million tons (STATISTA, 2019), China being the largest producer, followed far behind by the USA, Taiwan, and Western Europe (WESOŁOWSKI; PŁACHTA, 2016).

In 2015, China was also the world's largest importer of polyamides and imported around the US \$ 2.65 billion of the material, which featured 20 % of global polyamide imports that year (STATISTA, 2016). BASF, responding to the growing demand for polyamides in the Chinese market, built and commissioned a polymerization plant for PA 6 and PA 6.6 with an annual capacity of 100.000 tons, in 2015 at Shanghai Chemical Industry Park (WESOŁOWSKI; PŁACHTA, 2016). Currently, the region of Far East Asia dominates the polyamide market and related products, including research and development centers focused on different segments of the area (such as electronics), with China as the unquestioned leader (WESOŁOWSKI; PŁACHTA, 2016). Information on chemical companies participating in the polyamide market can be found at Wesolowski (2016).

Figure 12 - Synthetic fiber production worldwide from 1940 to 2018 (in 1.000 tons).

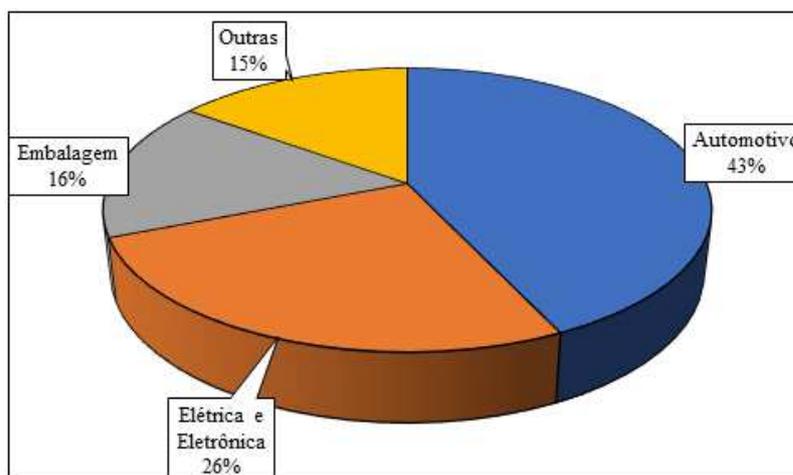
Source: Adapted from STATISTA (2020).

The polyamide market is a mature and well-developed market (WESOŁOWSKI; PŁACHTA, 2016). Polyamides have been on the market for 80 years and the most important areas of application are: (1) in fiber production, which still consumes the largest number of polyamides globally; (2) in engineering plastics processing, which is equivalent to almost one-third; and (3) in processing designated for films (WESOŁOWSKI; PŁACHTA, 2016). Fibers made of PA 6 and PA 6.6 were the first commercially available polyamide products, but new groups of polyamides, such as long-chain polyamides, aromatics, and bio-polyamides, are replacing classic polyamides (PA 6 and PA 6.6) in some specific applications and also opening new ways for entirely new niches aimed high-quality demands (WESOŁOWSKI; PŁACHTA, 2016).

The list of consumers of polyamide fibers is quite long, with the main of underwear, decorative fabrics, fabrics for apparel, technical textiles, upholstery, floor coverings, carpets, hoses, tire cord, safety belts, airbags, sewing threads, ropes, nets, sleeping bags, tarpaulins, tents, among others (WESOŁOWSKI; PŁACHTA, 2016). In Figure 13, there is a representation of the estimated demand for polyamide plastics worldwide. In 2016, the automotive sector accounted for greater participation (43 %, in Figure 13) in the global polyamide resin market, due to the substitution of metallic automotive parts with parts polymer based on polymer (STATISTA, 2019). This is closely related to the trend to reduce the weight of construction elements with maintained or improved mechanical parameters: lighter automobiles aimed at

reduced petrol consumption, bumpers that relieves the effects of a pedestrian/car collision, etc. (WESOŁOWSKI; PŁACHTA, 2016).

Figure 13 - Market share of polyamides worldwide in 2016, by the end-user.



Source: Adapted from STATISTA (2019).

7 CONCLUSÃO

The market shows a desire for improvement in the properties of polyamide fibers, such as hydrophilicity, dyeing with water-soluble dyes, and surface functionalization for special applications. In view of this, polyamide surface modification technologies have been a classic research topic for many years, and there is still a long way to go as new applications of polyamide emerge. Enzymes, as a substitute for chemicals that have a negative impact on the environment, play a very important role in modifying polyamide. They proved to be environmentally friendly tools, require milder reaction conditions, and easy to control, leading to less damage to the fibers, and the transformations are specific on the polymer surface without affecting its strength.

Sustainably converting cheap materials (like polyamide) into valuable finished products will become even more important in the future, while the cost of the material will become a significant factor for the success of an industry and the environmental conditions and industrial safety will be more stringent.

REFERÊNCIAS

- ABATE, M. T. et al. Colouration and bio-activation of polyester fabric with curcumin in supercritical CO₂: Part I - Investigating colouration properties. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 152, p. 104548, 1 out. 2019.
- ACERO, E. H. et al. Two-step enzymatic functionalisation of polyamide with phenolics. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 79, p. 54–60, 1 jul. 2012.
- AMARA, I. et al. Surface modifications by plasma treatment, chemical grafting and over dyeing of polyamide nets to improve the antifouling performance in the aquaculture field. **Dyes and Pigments**, v. 166, p. 107–113, 1 jul. 2019.
- ANTAO, D. S. et al. Atmospheric pressure dc corona discharges: Operating regimes and potential applications. **Plasma Sources Science and Technology**, v. 18, n. 3, p. 035016, 26 jun. 2009.
- APAYDIN, K. et al. Intumescent coating of (polyallylamine-polyphosphates) deposited on polyamide fabrics via layer-by-layer technique. **Polymer Degradation and Stability**, v. 106, p. 158–164, 2014.
- APAYDIN, K. et al. Layer-by-layer deposition of a TiO₂-filled intumescent coating and its effect on the flame retardancy of polyamide and polyester fabrics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 469, p. 1–10, 2015.
- BEGUM, S. et al. Surface modification of polyamide 6,6 fabrics with an alkaline protease – Subtilisin. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, v. 11, n. 1, p. 64–74, 2016.
- BESEGATTO, S. V. et al. Enzyme Treatment at Different Stages of Textile Processing: A Review. **Industrial Biotechnology**, v. 14, n. 6, p. 298–307, 2018.
- BHAT, N. V et al. **Effect of atmospheric pressure air plasma treatment on desizing and wettability of cotton fabrics** *Indian Journal of .Fibre & Textile Research*. [s.l: s.n.].
- BORCIA, G.; DUMITRASCU, N.; POPA, G. Influence of helium-dielectric barrier discharge treatments on the adhesion properties of polyamide-6 surfaces. **Surface and Coatings Technology**, v. 197, n. 2–3, p. 316–321, 22 jul. 2005.
- CANAL, C. et al. Wettability, ageing and recovery process of plasma-treated polyamide 6. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 18, n. 9, p. 1077–1089, 2004.
- CARVALHO, C. M. L.; AIRES-BARROS, M. R.; CABRAL, J. M. S. **Cutinase: From molecular level to bioprocess development** *Biotechnology and Bioengineering* John Wiley & Sons, Ltd, , jan. 1999.

- COLOMBI, B. L. Polimerização da Poliamida 6,6: Uma Breve Revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, n. 3, p. 121–129, 2016.
- DAVID, C. Pulsed plasma chemical functionalization of solid surfaces. 2004.
- DEGUCHI, T. et al. Purification and characterization of a nylon-degrading enzyme. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 64, n. 4, p. 1366–1371, 1998.
- DENG, S.; BAI, R.; CHEN, J. P. Aminated Polyacrylonitrile Fibers for Lead and Copper Removal. **Langmuir**, v. 19, p. 5058–5064, 2003.
- DEOPURA, B. L. Polyamide fibers. In: GUPTA, B. L. D. R. A. M. J. B. (Ed.). **Polyesters and polyamides**. Boca Raton: Woodhead Publishing Limited, 2008. p. 41–60.
- EL-BENDARY, M. A.; EL-OLA, S. M. A.; MOHARAM, M. E. Enzymatic surface hydrolysis of polyamide fabric by protease enzyme and its production. **Indian Journal of Fibre and Textile Research**, v. 37, n. 3, p. 273–279, 2012.
- EL GHOUL, Y. et al. Mechanical and physico-chemical characterization of cyclodextrin finished polyamide fibers. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, v. 57, n. 1–4, p. 47–52, 2007.
- FEUERHACK, A. et al. Biocatalytic surface modification of knitted fabrics made of poly (ethylene terephthalate) with hydrolytic enzymes from *Thermobifida fusca* KW3b. **Biocatalysis and Biotransformation**, v. 26, n. 5, p. 357–364, jan. 2008.
- FISCHER-COLBRIE, G.; HEUMANN, S.; GUEBITZ, G. Enzymes for polymer surface modification. **Modified Fibers with Medical and Specialty Applications**, p. 181–189, 2006.
- FRIDMAN, A. **Plasma Chemistry**. First Edit ed. New York: Cambridge University Press, 2008. v. 5
- GARCÍA, J. M. et al. **High-performance aromatic polyamides** *Progress in Polymer Science (Oxford)* Pergamon, , 1 maio 2010.
- GASHTI, M. P. et al. Enzymatic surface hydrolysis of polyamide 6,6 with mixtures of proteolytic and lipolytic enzymes. **Preparative Biochemistry and Biotechnology**, v. 43, n. 8, p. 798–814, 2013.
- GAWISH, S. M. et al. Synthesis and characterization of novel biocidal cyclodextrin inclusion complexes grafted onto polyamide-6 fabric by a redox method. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 99, n. 5, p. 2586–2593, 5 mar. 2006.
- GONG, L. et al. Nylon-6/Graphene composites modified through polymeric modification of graphene. **Composites Part B: Engineering**, v. 73, p. 49–56, 2015.
- GUEBITZ, G. M.; CAVACO-PAULO, A. Enzymes go big: surface hydrolysis and

- functionalisation of synthetic polymers. **Trends in Biotechnology**, v. 26, n. 1, p. 32–38, 2007.
- HERRERA-ALONSO, M.; MCCARTHY, T. J.; JIA, X. Nylon surface modification: 2. Nylon-supported composite films. **Langmuir**, v. 22, n. 4, p. 1646–1651, 2006.
- HERRERO, E. et al. Two-step enzymatic functionalisation of polyamide with phenolics. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 79, p. 54–60, 2012.
- JIA, X.; HERRERA-ALONSO, M.; MCCARTHY, T. J. Nylon surface modification. Part 1. Targeting the amide groups for selective introduction of reactive functionalities. **Polymer**, v. 47, n. 14, p. 4916–4924, 2006.
- JING, X. et al. Surface wettability of supercritical CO₂ - Ionic liquid processed aromatic polyamides. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 27, n. August, p. 289–296, 2018.
- JORDANOV, I. et al. Enzymatic Modification of Polyamide for Improving the Conductivity of Water-Based Multilayer Nanocoatings. **ACS Omega**, v. 4, n. 7, p. 12028–12035, 2019.
- KAN, C. W.; YUEN, C. W. M. A comparative study of wool fibre surface modified by physical and chemical methods. **Fibers and Polymers**, v. 10, n. 5, p. 681–686, 2009.
- KANELLI, M. et al. Surface modification of polyamide 6.6 fibers by enzymatic hydrolysis. **Process Biochemistry**, v. 59, p. 97–103, 2017.
- KELLER, M. et al. Comparative study of plasma-induced and wet-chemical cleaning of synthetic fibers. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 1- 4 SPEC. ISS., p. 1045–1050, 2005.
- KIM, H. R.; SEO, H. Y. Enzymatic hydrolysis of polyamide fabric by using acylase. **Textile Research Journal**, v. 83, n. 11, p. 1181–1189, 2013.
- KISNER, A. et al. Chemical functionalization of polyamide 6.6 fabrics. **Reactive and Functional Polymers**, v. 73, n. 10, p. 1349–1356, 2013.
- KIUMARSI, A.; PARVINZADEH, M. Enzymatic Hydrolysis of Nylon 6 Fiber Using Lipolytic Enzyme. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 116, p. 3140–3147, 2010.
- KŁONICA, M. et al. Polyamide 6 surface layer following ozone treatment. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 64, p. 179–187, 1 jan. 2016.
- KOLSKÁ, Z. et al. Properties of polyamide nanofibers treated by UV-A radiation. **Materials Letters**, v. 214, p. 264–267, 1 mar. 2018.
- KORDOGHLI, B. et al. UV irradiation-assisted grafting of poly(ethylene terephthalate) fabrics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 441, p. 606–613, 20 jan. 2014.
- KOWALCZYK, D.; KAMIŃSKA, I. Effect of corona discharge on the stability of the adhesion

of thin silicone-organic coating to polyamide fiber surface made by the sol-gel method. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 14, n. 5, p. 1115–1125, 1 set. 2017.

KUMAR KUNDU, C. et al. A green approach to constructing multilayered nanocoating for flame retardant treatment of polyamide 66 fabric from chitosan and sodium alginate. **Carbohydrate Polymers**, v. 166, p. 131–138, 2017.

KUNDU, C. K. et al. Borate cross-linked layer-by-layer assembly of green polyelectrolytes on polyamide 66 fabrics for flame-retardant treatment. **Progress in Organic Coatings**, v. 121, p. 173–181, 2018.

LABUS, K.; GANCARZ, I.; BRYJAK, J. Immobilization of laccase and tyrosinase on untreated and plasma-treated cellulosic and polyamide membranes. **Materials Science and Engineering C**, v. 32, n. 2, p. 228–235, 2012.

LANGER, N. M.; WILKIE, C. A. Surface modification of polyamide-6: Graft copolymerization of vinyl monomers onto polyamide-6 and thermal analysis of the graft copolymers. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 9, n. 5, p. 290–296, 1998.

LEE, M. et al. Chemical modification of nylon 6 and polyester fabrics by ozone-gas treatment. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, n. 2, p. 1344–1348, 15 abr. 2006.

LIU, C. et al. Effects of gamma-ray irradiation on separation and mechanical properties of polyamide reverse osmosis membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 611, p. 118354, 1 out. 2020.

LIU, Z. M. et al. Modification of microfiltration polypropylene membranes by allylamine plasma treatment. Influence of the attachment route on peroxidase immobilization and enzyme efficiency. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 39, n. 4, p. 868–876, 2006.

LOUZI, V. C.; CAMPOS, J. S. DE C. Corona treatment applied to synthetic polymeric monofilaments (PP, PET, and PA-6). **Surfaces and Interfaces**, v. 14, p. 98–107, 1 mar. 2019.

MAJKA, T. M.; COKOT, M.; PIELICHOWSKI, K. Studies on the thermal properties and flammability of polyamide 6 nanocomposites surface-modified via layer-by-layer deposition of chitosan and montmorillonite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 131, n. 1, p. 405–416, 2018.

MALLAKPOUR, S.; TAGHAVI, M. A facile, microwave-assisted synthesis of novel optically active polyamides derived from 5-(3-methyl-2-phthalimidylpentanoylamino)isophthalic acid and different diisocyanates. **European Polymer Journal**, v. 44, n. 1, p. 87–97, 1 jan. 2008.

MCINTYRE, J. E. Historical background. In: **Synthetic Fibres: Nylon, Polyester, Acrylic, Polyolefin**. [s.l.: s.n.]. p. 1–19.

- MORÇÖL, T.; SUBRAMANIAN, A.; VELANDER, W. H. Dot-blot analysis of the degree of covalent modification of proteins and antibodies at amino groups. **Journal of Immunological Methods**, v. 203, n. 1, p. 45–53, abr. 1997.
- MOSQUERA, J. E. et al. Mass transfer kinetics of CO₂ and eugenol in the supercritical impregnation of polyamide fibers: Experimental data and modeling. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 166, p. 105030, 1 dez. 2020.
- NAKAMATSU, J. et al. Ageing of plasma-treated poly(tetrafluoroethylene) surfaces. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 13, n. 7, p. 753–761, 1999.
- ÖKTEM, T. et al. Modification of polyester and polyamide fabrics by different in situ plasma polymerization methods. **Turkish Journal of Chemistry**, v. 24, n. 3, p. 275–285, 2000.
- OLIVEIRA, F. R. et al. Surface modification on polyamide 6.6 with Double Barrier Discharge (DBD) plasma to optimise dyeing process by direct dyes. **Materials Science Forum**, v. 636–637, p. 846–852, 2010.
- OLIVEIRA, F. R.; SOUTO A. P.; CARNEIRO, N. Tingimento da Poliamida 6.6 com corantes reactivos para lã e algodão após modificação superficial com descarga plasmática de dupla barreira dielétrica (DBD). **Revista Química Têxtil**, v. 95, p. 30–38, 2009.
- OLIVEIRA, F. R.; ZILLE, A.; SOUTO, A. P. Dyeing mechanism and optimization of polyamide 6,6 functionalized with double barrier discharge (DBD) plasma in air. **Applied Surface Science**, v. 293, p. 177–186, 2014.
- ÖMEROĞULLARI, Z.; KUT, D. Application of low-frequency oxygen plasma treatment to polyester fabric to reduce the amount of flame retardant agent. **Textile Research Journal**, v. 82, n. 6, p. 613–621, 2012.
- PARVINZADEH, M. A new approach to improve dyeability of nylon6 fibre using a subtilisin enzyme. **Coloration Technology**, v. 125, n. 4, p. 228–233, 2009.
- PARVINZADEH, M.; ASSEFIPOUR, R.; KIUMARSI, A. Biohydrolysis of nylon 6,6 fiber with different proteolytic enzymes. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 8, p. 1197–1205, 2009.
- PAVLIŇÁK, D. et al. Functionalisation and pore size control of electrospun PA6 nanofibres using a microwave jet plasma. **Polymer Degradation and Stability**, v. 108, p. 48–55, 2014.
- RAHMAN, M. et al. The use of biotechnologies in textile processing and environmental sustainability: An emerging market context. **Technological Forecasting and Social Change**, v. 159, n. June, p. 120204, 2020.
- RAJI, M.; QAISS, A. E. K.; BOUHFID, R. Effects of bleaching and functionalization of

- kaolinite on the mechanical and thermal properties of polyamide 6 nanocomposites. **RSC Advances**, v. 10, n. 9, p. 4916–4926, 2020.
- REDDY, A. V. R. et al. Fouling resistant membranes in desalination and water recovery. **Desalination**, v. 183, p. 301–306, 2005.
- SAUS, W.; KNITTEL, D.; SCHOLLMAYER, E. Dyeing of Textiles in Supercritical Carbon Dioxide. **Textile Research Journal**, v. 63, n. 3, p. 135–142, 2 mar. 1993.
- SHAHIDI, S.; WIENER, J.; GHORANNEVISS, M. Surface Modification Methods for Improving the Dyeability of Textile Fabrics. In: **Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing**. [s.l: s.n.]. p. 33–52.
- SHAIKH, M. A. Enzymes: A revaluation in textile processing. **Pakistan Textile Journal**, v. 59, n. 4, p. 48–51, 2010.
- SILVA, C. et al. Influence of mechanical agitation on cutinases and protease activity towards polyamide substrates. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 40, n. 7, p. 1678–1685, 2007.
- SILVA, C.; CAVACO-PAULO, A. Monitoring biotransformations in polyamide fibres. **Biocatalysis and Biotransformation**, v. 22, n. 5–6, p. 357–360, 2004.
- SILVA, C. M. et al. Cutinase — A New Tool for Biomodification of Synthetic Fibers. v. 43, p. 2448–2450, 2005.
- SILVA, C. M. P. DA. **Tratamento alcalino e enzimático de fibras sintéticas**. [s.l.] Universidade do Minho, 2002.
- SILVA, C. M. P. M. DA. **Enzymatic treatment of polyamide 6.6 fibres**. [s.l.] Universidade do Minho Escola de Engenharia, 2008.
- SOARES, C. M.; TEIXEIRA, V. H.; BAPTISTA, A. M. Protein structure and dynamics in nonaqueous solvents: Insights from molecular dynamics simulation studies. **Biophysical Journal**, v. 84, n. 3, p. 1628–1641, mar. 2003.
- SONG, A. R.; KIM, H. R. Effectiveness of flavourzyme treatment on polyamide fabric. **Fibers and Polymers**, v. 14, n. 12, p. 2212–2220, 2013.
- SONG, A. R.; KIM, H. R.; SONG, W. S. Optimization of enzymatic treatment of polyamide fabrics by bromelain. **Fibers and Polymers**, v. 13, n. 3, p. 282–288, 2012.
- SONG, J. E.; KIM, H. R. Improvement in nylon fabrics' reactivity via enzymatic functionalization. **The Journal of The Textile Institute**, v. 108, n. 2, p. 155–164, 2017.
- SONG, J. E.; KIM, H. R.; LEE, S. H. Effect of enzymatic hydrolysis on developing support of polyamide woven fabric for enzyme immobilization. **Textile Research Journal**, v. 89, n. 7, p. 1345–1360, 2019.

SPARAVIGNA, A. No Title. . jan. 2008.

STATISTA. **Leading polyamide importing countries worldwide in 2015**. 2016. Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/720266/leading-importing-countries-of-polyamide-worldwide/>>. Acesso em: 14 set. 2020.

STATISTA. **Market share of polyamides worldwide in 2016, by end user**. 2019. Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/937321/market-share-polyamides-worldwide-by-end-user/>>. Acesso em: 14 set. 2020.

STATISTA. **Production of polyamide fibers worldwide from 1975 to 2017**. 2019. Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/649908/polyamide-fiber-production-worldwide/>>. Acesso em: 14 set. 2020.

STATISTA. **Synthetic fiber production worldwide from 1940 to 2018**. 2020. Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/741368/world-synthetic-fiber-production/>>. Acesso em: 14 set. 2020.

STUART, B. H. **INFRARED SPECTROSCOPY: FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS**. 2004.

TUŠEK, L. et al. **Surface characterisation of NH₃ plasma treated polyamide 6 foils**. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **Anais...Elsevier**, 30 dez. 2001

TYUFTIN, A. A.; KERRY, J. P. **Review of surface treatment methods for polyamide films for potential application as smart packaging materials: surface structure, antimicrobial and spectral properties***Food Packaging and Shelf Life*Elsevier Ltd, , 1 jun. 2020.

USLUOGLU, A.; ARABACI, G. Bleaching of Cotton/polyamide fabrics with enzymes and peracetic acid. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 9, n. 3, p. 364–367, 2014.

VAN DER MEI, H. C. et al. Aging effects of repeatedly glow-discharged polyethylene: Influence on contact angle, infrared absorption, elemental surface composition, and surface topography. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 5, n. 9, p. 757–769, 1991.

WEI, Q. **Surface modification of textiles**. [s.l: s.n.].

WESOŁOWSKI, J.; PŁACHTA, K. The Polyamide Market. **FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe**, v. 6, n. 120, p. 12–18, 2016.

WINTZER, J.; WALTHER, J.; LEUTHAEUSSER, J. Studies on UVC Treatment of Polyamide Fibers for Improved Adhesion on TPU and TPA. **J. Chem. Chem. Eng**, v. 9, p. 38–44, 2015.

XU, P.; ZHANG, X. Gamma irradiation effect on chain segment motion and charge detrapping in polyamide 610. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 80, n. 7, p. 842–847, 1 jul. 2011.

YAMAN, N. et al. Plasma treatment of polypropylene fabric for improved dyeability with soluble textile dyestuff. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 15, p. 6764–6770, 15 maio 2009.

YANG, S.; YIN, H. Two atmospheric-pressure plasma sources for polymer surface modification. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 27, n. 1, p. 23–33, 2007.

YIP, J. et al. Study of physico-chemical surface treatments on dyeing properties of polyamides. Part 2: Effect of UV excimer laser irradiation. **Coloration Technology**, v. 118, n. 1, p. 31–34, 2002.

ZHANG, W. et al. Hydrophilic and antibacterial surface functionalization of polyamide fabric by coating with polylysine biomolecule. **Progress in Organic Coatings**, v. 142, 2020.

ZHAO, Q. et al. Surface modification of polyamide 66 fabric by microwave induced grafting with 2-hydroxyethyl methacrylate. **Surface and Coatings Technology**, v. 240, p. 197–203, 15 fev. 2014.

APÊNDICE B – Tabelas Suplementares

Tabela 18 - Relação dos valores de absorvância para os três ensaios, o valor médio de absorvância, com desvio padrão, nos tempos de reação para a atividade da enzima Savinase.

Tempo (min)	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Média	Desvio Padrão
	Absorbância	Absorbância	Absorbância		
0	0,109	0,094	0,133	0,112	0,0197
1	0,366	0,454	0,305	0,375	0,0749
3	0,673	0,666	0,627	0,655	0,0248
5	0,998	0,867	0,885	0,917	0,0710
7	1,100	0,974	1,154	1,076	0,0924
10	1,053	1,192	1,056	1,100	0,0794
13	1,150	1,207	1,109	1,155	0,0492
15	1,248	1,135	1,142	1,175	0,0633
25	1,414	1,370	1,272	1,352	0,0727

Fonte: Autor (2021).

Tabela 19 - Valores médios de absorvância e número de grupos amino, com desvio padrão, correspondente ao ensaio de concentração de amina no tecido, para as amostras que receberam tratamento enzimático.

Tratamento	Média absorvância	Média número grupos amino (1.nm ⁻²)	Desvio Padrão
1	0,019	6,175	1,489
2	0,018	5,850	1,603
3	0,020	6,500	0,818
4	0,025	8,125	1,986
5	0,021	6,825	0,650
6	0,026	8,450	0,563
7	0,039	12,675	2,833
8	0,030	9,750	1,489
9	0,035	11,375	4,565
T	0,014	4,550	1,904
S	0,016	5,200	2,252

Fonte: Autor (2021).

Tabela 20 – Valores de absorvância e atividade relativa (%) calculada, que corresponde ao número de grupos amino do ensaio de concentração de amina nos banhos enzimáticos.

Condição	Tratamento	Absorbância	Atividade Relativa (%)
Branco	Branco	0,209	
1,0 g.L ⁻¹ enzima 0,5 g.L ⁻¹ surfactante 1 h	1	0,212	101,4354
1,0 g.L ⁻¹ enzima 2,5 g.L ⁻¹ surfactante 2 h	2	0,207	99,0431
1,0 g.L ⁻¹ enzima 1,5 g.L ⁻¹ surfactante 3 h	3	0,214	102,3923
3,0 g.L ⁻¹ enzima 2,5 g.L ⁻¹ surfactante 1 h	4	0,197	94,2584
3,0 g.L ⁻¹ enzima 1,5 g.L ⁻¹ surfactante 2 h	5	0,217	103,8278
3,0 g.L ⁻¹ enzima 0,5 g.L ⁻¹ surfactante 3 h	6	0,233	111,4833
5,0 g.L ⁻¹ enzima 1,5 g.L ⁻¹ surfactante 1 h	7	0,221	105,7416
5,0 g.L ⁻¹ enzima 0,5 g.L ⁻¹ surfactante 2 h	8	0,240	114,8325
5,0 g.L ⁻¹ enzima 2,5 g.L ⁻¹ surfactante 3 h	9	0,254	121,5311

Fonte: Autor (2021).

Tabela 21 – Análise de hidrofiliidade por capilaridade (cm) para os tempos de 5 e 10 min.

Tratamento	Capilaridade em 5 min (cm)	Capilaridade em 10 min (cm)
Amostra sem tratamento (ST)	9,1	10,9
1	9,9	11,9
2	9,8	12,3
3	9,9	12,1
4	10,1	12,8
5	10,1	12,5
6	9,9	12,2
7	10,5	12,9
8	10,1	12,4
9	9,8	11,8

Fonte: Autor (2021).

Tabela 22 – Variação de massa das amostras antes e após o pré-tratamento enzimático, média dos três ensaios e o desvio padrão.

Tratamento	Massa (%) 1º ensaio	Massa (%) 2º ensaio	Massa (%) 3º ensaio	Média (%)	Desvio Padrão
1	1,13	1,77	0,47	1,12	0,64
2	0,72	1,63	0,17	0,83	0,73
3	0,63	1,47	0,37	0,82	0,57
4	0,29	1,17	-0,07	0,46	0,63
5	0,01	1,19	0,16	0,45	0,64
6	0,18	1,14	-0,13	0,40	0,65
7	0,31	0,64	-0,16	0,26	0,40
8	-0,32	0,55	-0,32	-0,03	0,50
9	-0,66	0,80	-1,21	-0,40	1,03
T	1,02	1,19	0,14	0,78	0,56
S	1,70	1,49	1,13	1,44	0,28

Fonte: Autor (2021).

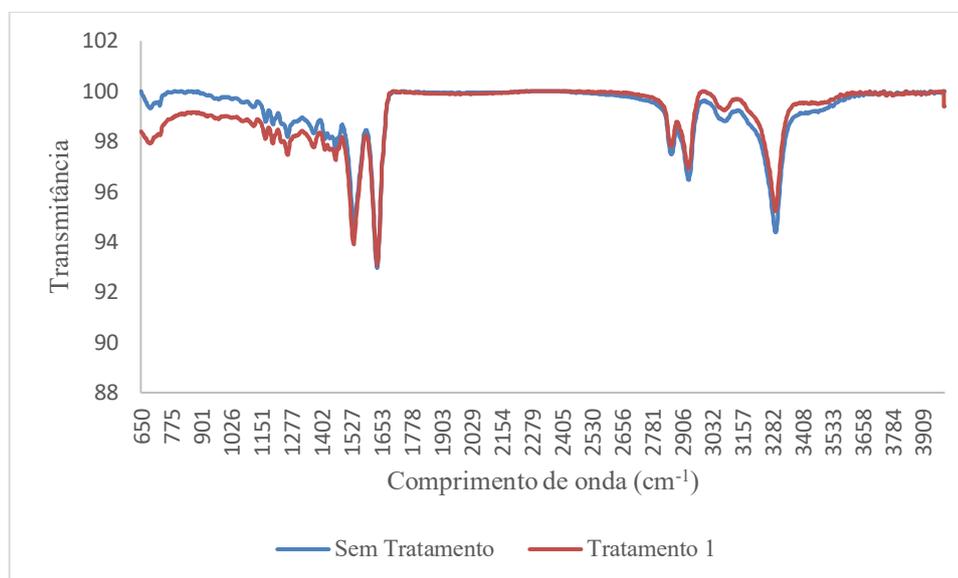
Tabela 23 – Relação dos tempos de ensaio e as leituras de absorvância, com a atividade relativa (%) calculada, que corresponde a quantidade de grupos amino nos banhos enzimáticos do ensaio ao longo do tempo.

Tempo (h)	Absorbância	Atividade Relativa (%)
0 (Branco)	0,209	
1	0,237	113,3971
2	0,266	127,2727
3	0,257	122,9665
5	0,256	122,4880
7	0,282	134,9282
10	0,273	130,6220
21	0,319	152,6316

Fonte: Autor (2021).

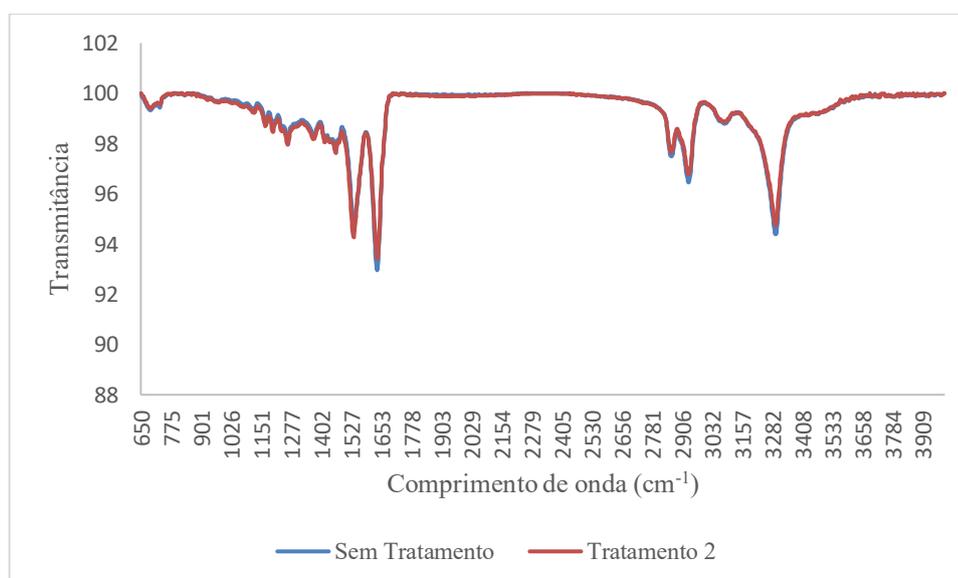
APÊNDICE C – Figuras Suplementares

Figura 77 – Gráficos de FTIR para a amostra do tratamento 1 e a amostra sem tratamento enzimático.



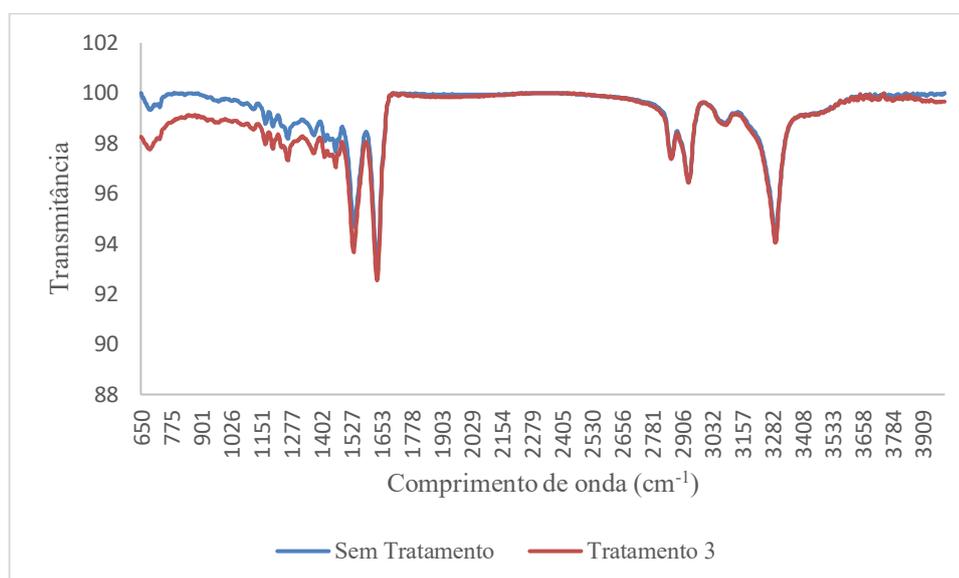
Fonte: Autor (2021).

Figura 78 – Gráficos de FTIR para a amostra do tratamento 2 e a amostra sem tratamento enzimático.



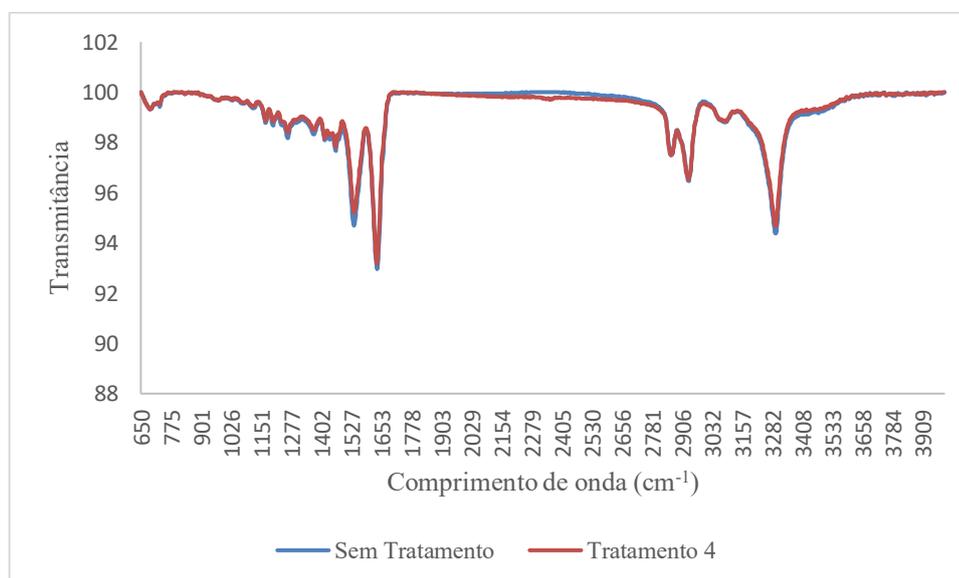
Fonte: Autor (2021).

Figura 79 – Gráficos de FTIR para a amostra do tratamento 3 e a amostra sem tratamento enzimático.



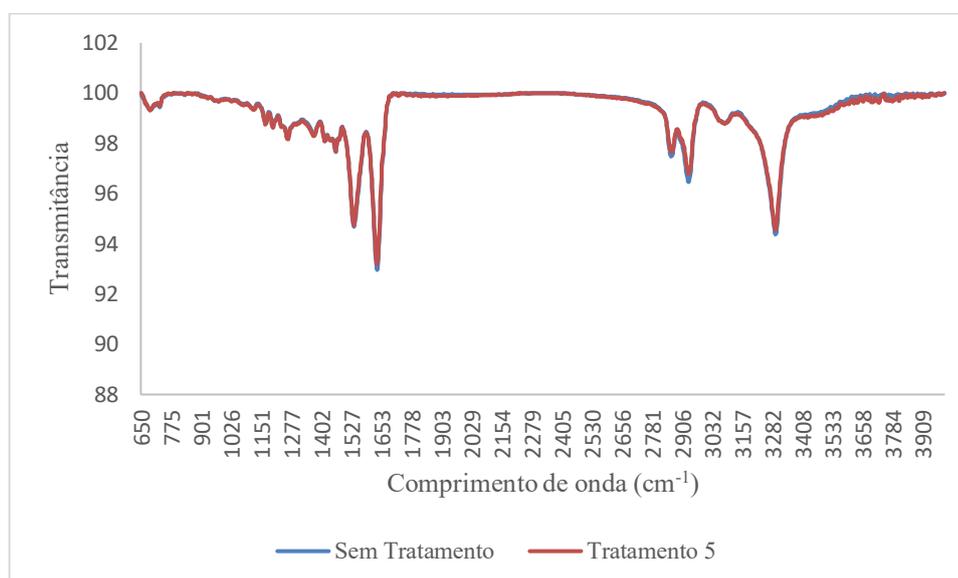
Fonte: Autor (2021).

Figura 80 - Gráficos de FTIR para a amostra do tratamento 4 e a amostra sem tratamento enzimático.



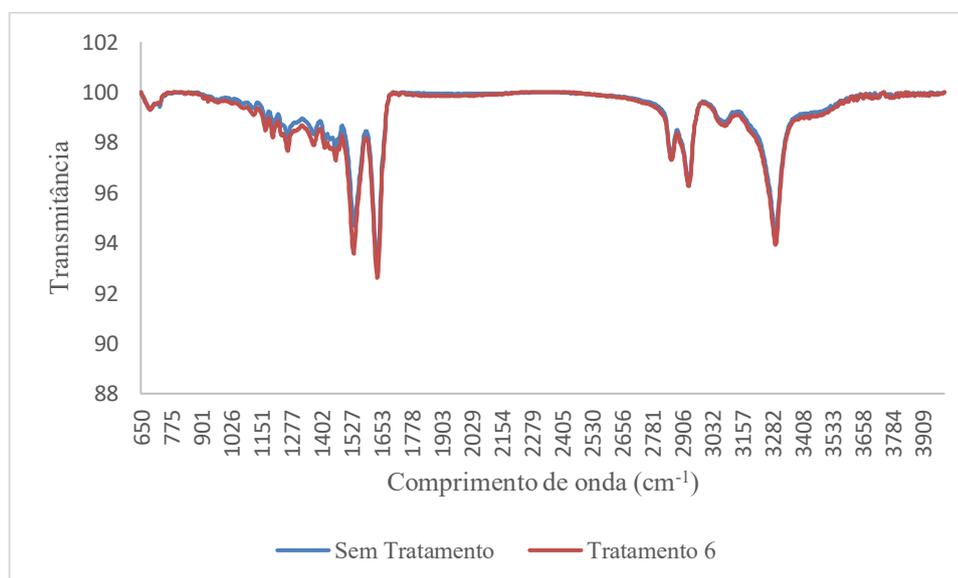
Fonte: Autor (2021).

Figura 81 – Gráficos de FTIR para a amostra do tratamento 5 e a amostra sem tratamento enzimático.



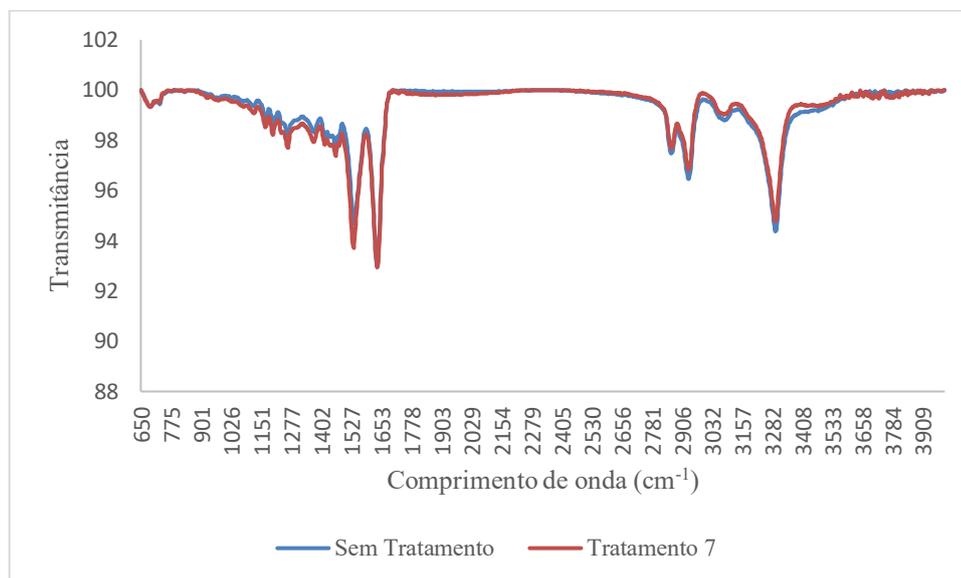
Fonte: Autor (2021).

Figura 82 - Gráficos de FTIR para a amostra do tratamento 6 e a amostra sem tratamento enzimático.



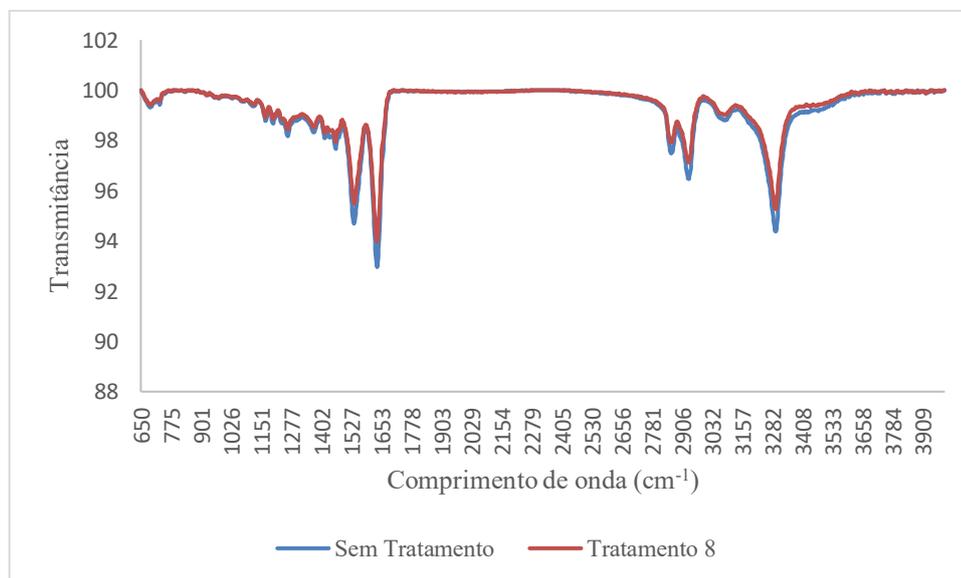
Fonte: Autor (2021).

Figura 83 - Gráficos de FTIR para a amostra do tratamento 7 e a amostra sem tratamento enzimático.



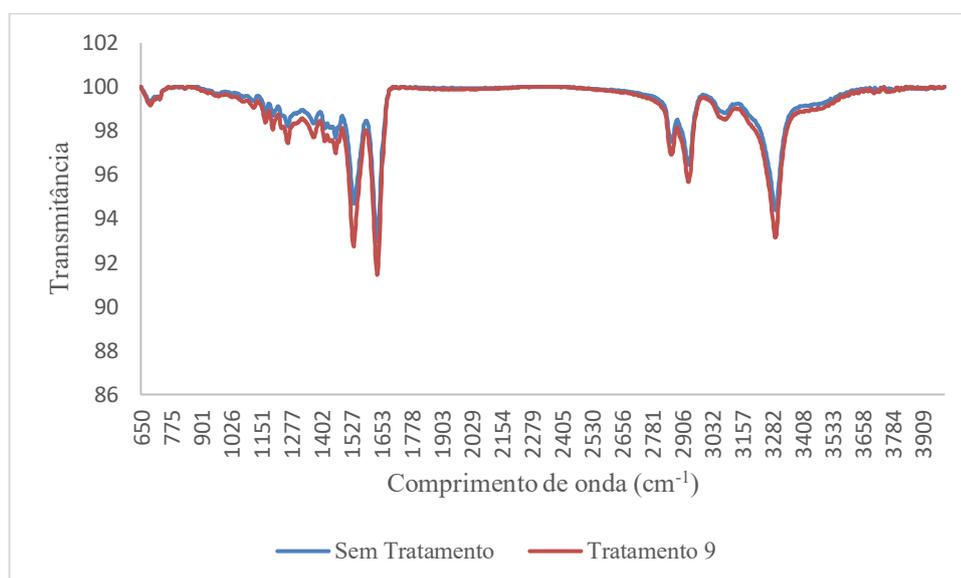
Fonte: Autor (2021).

Figura 84 - Gráficos de FTIR para a amostra do tratamento 8 e a amostra sem tratamento enzimático.



Fonte: Autor (2021).

Figura 85 - Gráficos de FTIR para a amostra do tratamento 9 e a amostra sem tratamento enzimático.



Fonte: Autor (2021).