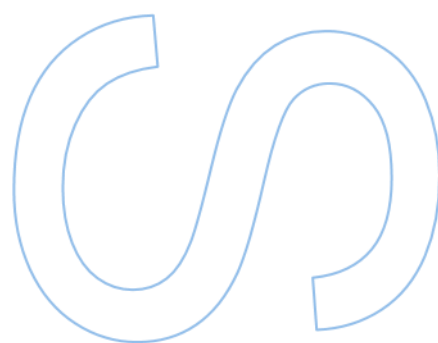
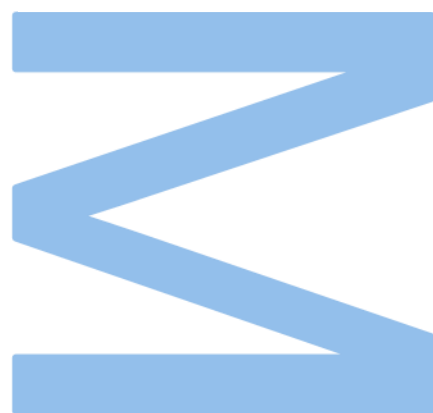


Funcionalização de substratos têxteis com compostos bioativos provenientes de subprodutos de diferentes indústrias

Fábio André da Cunha Gomes
Mestrado em Química
Departamento de Química e Bioquímica
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
2024



Funcionalização de substratos têxteis com compostos bioativos provenientes de subprodutos de diferentes indústrias

Fábio André da Cunha Gomes

Relatório de Estágio realizado no âmbito do Mestrado em Química

Departamento de Química e Bioquímica
2024

Orientador

Clara Isabel Barbosa Rodrigues Pereira, Investigadora Auxiliar, LAQV-REQUIMTE, Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Supervisor externo na Entidade de Acolhimento

Ana Filipa Costa, Investigadora e Gestora de Projetos, CITEVE



citeve

TEXTILE TECHNOLOGY

“The only man who never makes a mistake is the man who never does anything.”

Theodore Roosevelt

Agradecimentos

A realização deste estágio foi uma jornada bastante desafiadora e enriquecedora e, como tal, há muitos agradecimentos que são devidos pelo apoio e orientação ao longo deste desafio.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto por me ter aceite como aluno de Mestrado em Química.

Agradecer ao CITEVE - Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal - pelo acolhimento e por proporcionar todas as condições necessárias ao desenvolvimento deste projeto. É um local que incentiva a partilha de ideias e onde a comunicação com todos é aberta e acessível.

À minha supervisora no CITEVE, Mestre Filipa Costa, um agradecimento especial por todo o acompanhamento, trocas de ideias, conselhos valiosos e também momentos de diversão passados ao longo de todos estes meses. A tua experiência e ajuda foram fundamentais para o desenvolvimento desta dissertação e para o meu crescimento, tanto a nível profissional como pessoal.

Agradeço igualmente à minha orientadora, Doutora Clara Pereira, por todo o auxílio na realização deste trabalho, pela disponibilidade e sugestões que permitiram o enriquecimento deste estudo.

A todos os colaboradores do CITEVE que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho, a minha gratidão.

Aos meus colegas estagiários, pela criação de um ambiente mais leve e divertido e pela troca de experiências, tornando todo este percurso mais fácil e enriquecedor.

Aos meus amigos, por todos os momentos divertidos, conversas e distrações que transformaram este percurso numa jornada cheia de momentos especiais e de sorrisos.

Um agradecimento muito especial à Daniela por todos os momentos de apoio, pela paciência e encorajamento mútuos e pelos dias de trabalho em conjunto. O teu apoio emocional tornou todos os momentos mais difíceis em momentos mais leves. Obrigado por estares sempre ao meu lado.

Por fim, à minha família, em especial aos meus pais, pelo apoio incondicional ao longo de todo o meu percurso académico e por todo o carinho. Obrigado.

O autor agradece o apoio financeiro do projeto integrado be@t - Bioeconomia Têxtil (TC-C12-i01, Bioeconomia Sustentável N.º 02/C12- i01.01/2022), promovido pelo Plano de Recuperação e Resiliência (PRR), Next Generation EU, para o período 2021 - 2026.

Resumo

Atualmente, a indústria têxtil recorre a uma vasta quantidade de aditivos funcionais de origem sintética para conferir cor e funcionalizar substratos têxteis, em detrimento de opções mais sustentáveis de origem natural. Contudo, a utilização destes compostos sintéticos acarreta problemas como toxicidade, carcinogenicidade, presença de cor residual e níveis altos de eletrólitos nas águas residuais provenientes de tinturarias. Neste trabalho, explorou-se a utilização de resíduos e subprodutos de outros setores industriais como alternativas mais sustentáveis ao uso de aditivos sintéticos, visando conferir a substratos têxteis de algodão atividade antioxidante, antibacteriana, hidrofobicidade e/ou proteção ultravioleta (UV). Adicionalmente, a exploração destes resíduos e subprodutos permitiu ainda a coloração natural dos substratos têxteis.

Os resíduos e subprodutos utilizados incluíram alfazema, bagaço de uva, casca de maçã, dreche, folha de eucalipto, folha de oliveira, lúpulo e tabaco (caules), em diferentes granulometrias. Estes materiais foram submetidos a processos de extração química, incluindo extração aquosa, com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio, com solução de acetona ou com solventes eutéticos, tendo o objetivo de obter polifenóis. Os extratos obtidos foram caracterizados relativamente ao seu teor em fenóis e aplicados na funcionalização de substratos têxteis de base celulósica (malhas de algodão), através de métodos como esgotamento, impregnação e sonicação. Previamente à funcionalização, os substratos têxteis foram alvo de um de três pré-tratamentos: pré-mordentagem com alúmen, cationização com cationizante comercial ou modificação da superfície têxtil com quitosano. Os substratos funcionalizados foram avaliados quanto às propriedades esperadas.

Os resultados indicaram que o lúpulo e a folha de eucalipto foram os resíduos/subprodutos mais promissores para os métodos de extração testados, permitindo a obtenção de diferentes substratos têxteis funcionalizados que apresentaram uma ou mais das propriedades em estudo. Quanto aos outros resíduos e subprodutos, apenas não se obtiveram resultados positivos nas funcionalizações com extratos de alfazema.

A exploração de resíduos e subprodutos de outras indústrias tem demonstrado potencial na obtenção de novos ingredientes funcionais, de base biológica e mais sustentáveis, constituindo uma alternativa aos compostos sintéticos e promovendo o reaproveitamento de desperdícios de outros setores industriais.

Palavras-chave: Resíduos, subprodutos, sustentabilidade, indústria têxtil, algodão, polifenóis, compostos bioativos, funcionalização têxtil, atividade antibacteriana atividade antioxidante, hidrofobicidade, proteção UV.

Abstract

Nowadays, the textile industry relies extensively on synthetic functional additives to impart color and functionalize textile substrates, frequently at the detriment of more sustainable natural alternatives. However, the use of these synthetic compounds poses some concerns about toxicity, carcinogenicity, residual color, and high electrolyte levels in wastewater generated from dyeing processes. This study examined the potential of utilizing waste and by-products from other industrial sectors as sustainable alternatives to synthetic additives. The aim is to impart antioxidant, antibacterial, hydrophobic, and UV protection properties to cotton textile substrates. Furthermore, the utilization of these waste and by-products enables the imparting of natural coloration to the textile substrates.

The waste and by-products employed in this study included lavender, grape pomace, apple peels, brewer's spent grains, eucalyptus leaves, olive leaves, hops, and tobacco (stems), with different particle sizes. These materials were subjected to a series of chemical extraction processes, including aqueous extraction with aqueous sodium hydroxide solution, with acetone solution, or with eutectic solvents, aimed at obtaining polyphenols. The resulting extracts were characterized regarding their phenolic content and employed in the functionalization of cellulosic-based textile substrates (knitted cotton fabrics) through the application of methods including exhaustion, impregnation, and sonication. Prior to functionalization, the textile substrates underwent one of three pre-treatments: alum pre-mordanting, cationization with a commercial cationizing agent, or surface modification with chitosan. The functionalized substrates were then evaluated for the desired properties.

The findings revealed that hops and eucalyptus leaves were the most promising waste/by-products for the tested extraction methods, enabling the production of diverse functionalized textile substrates with one or more of the studied properties. Among the other waste and by-products, only lavender extracts did not yield positive results in functionalization.

The exploration of waste and by-products from other industries has demonstrated the potential for obtaining new, more sustainable bio-based functional ingredients as alternatives to synthetic compounds, while simultaneously repurposing waste from other industrial sectors.

Keywords: Waste, by-products, sustainability, textile industry, cotton, polyphenols, bioactive compounds, antibacterial activity, antioxidant activity, hydrophobicity, UV protection.

Índice

Lista de Tabelas	ix
Lista de Figuras	xi
Lista de Abreviaturas, acrónimos e símbolos	xvii
1. Introdução.....	1
2. Estado da arte	3
2.1. Indústria Têxtil e do Vestuário	3
2.2. Fibras têxteis.....	4
2.2.1. Algodão	6
2.3. Funcionalização têxtil convencional.....	6
2.4. Funcionalização têxtil com compostos sintéticos.....	8
2.5. Funcionalização têxtil com compostos naturais.....	9
2.6. Compostos bioativos	10
2.7. Métodos de extração de compostos bioativos	12
2.8. Otimização da funcionalização com compostos naturais.....	15
2.8.1. Mordentes.....	15
2.8.2. Modificação da superfície têxtil	17
2.8.3. Fixadores.....	18
2.9. Têxteis funcionais.....	19
2.10. Casos de estudo de funcionalização com compostos naturais	21
3. Materiais e métodos	25
3.1. Materiais, reagentes e solventes	25
3.2. Pré-tratamento do algodão	26
3.3. Processos de extração	28
3.4. Caracterização dos solventes eutéticos.....	31
3.5. Determinação da quantidade de fenóis nos extratos	31
3.6. Funcionalização dos substratos têxteis	32
3.7. Solidez da funcionalização à lavagem.....	35

3.8.	Aplicação de fixadores	36
3.9.	Solidez da cor à luz	37
3.10.	Medição de coordenadas de cor e força colorística	38
3.11.	Atividade antibacteriana	38
3.12.	Atividade antioxidante	40
3.13.	Hidrofobicidade	41
3.14.	Proteção à radiação UV	42
3.15.	Caracterização dos resíduos/subprodutos e extratos	43
3.16.	Caracterização das amostras funcionalizadas.....	44
4.	Resultados e discussão	45
4.1.	Caracterização dos solventes, resíduos/subprodutos, extrações e malhas funcionalizadas	45
4.1.1.	Caracterização dos NADES.....	45
4.1.2.	Caracterização dos resíduos/subprodutos.....	50
4.1.3.	Caracterização dos extratos	52
4.1.4.	Caracterização dos substratos têxteis funcionalizados	55
4.2.	Aplicações dos substratos funcionalizados.....	61
4.2.1.	Conteúdo fenólico total - Extratos	61
4.2.2.	Atividade antibacteriana.....	68
4.2.3.	Atividade antioxidante.....	78
4.2.4.	Solidez da cor à luz – Força colorística.....	87
4.2.5.	Hidrofobicidade.....	92
4.2.6.	Proteção à radiação UV.....	97
5.	Conclusões e perspectivas futuras	103
5.1.	Conclusões	103
5.2.	Perspetivas futuras.....	106
6.	Referências Bibliográficas	109
Anexo 1		121
Anexo 2		122

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 – Resíduos e subprodutos utilizados e os seus fornecedores	26
Tabela 3.2 – Condições de síntese dos solventes eutéticos utilizados	29
Tabela 3.3 – Resumo dos diferentes substratos têxteis funcionalizados (pré-tratamento, solução de extração, pH do extrato) e o seu código de identificação	34
Tabela 4.1 – Pontos de fusão dos compostos utilizados na síntese dos NADES ⁷⁷	48
Tabela 4.2 – Resumo dos resultados obtidos de atividade antibacteriana nos substratos têxteis funcionalizados.....	70
Tabela 4.3 – Valores medidos necessários para o cálculo do diâmetro normalizado do halo de inibição (nW_{halo}).....	74
Tabela 4.4 – Identificação dos substratos têxteis funcionalizados por sonicação com extratos de folha de eucalipto e bagaço de uva quanto à sua atividade antioxidante..	85
Tabela 4.5 – Coordenadas de cor, valores de força colorística e identificação de cor antes e após exposição à luz solar para os substratos têxteis com atividade antioxidante	89
Tabela 4.6 – Valores da diferença total de cor (ΔE^*) para as amostras da Tabela 4.5 com $\Delta(K/S)$ positivo	90
Tabela 4.7 – Identificação das restantes amostras avaliadas quanto à sua força colorística	91
Tabela 4.8 – Ângulo de contacto obtido para os substratos têxteis funcionalizados que adquiriram funcionalidade hidrofóbica.....	93
Tabela 4.9 - Identificação dos substratos têxteis funcionalizados por sonicação com extratos de folha de eucalipto e bagaço de uva, testados quanto à sua hidrofobicidade	95
Tabela 4.10 – Exemplo dos valores obtidos de UPF calculado realizando as medições no espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu UV-2600i	98
Tabela 4.11 - Resumo dos substratos têxteis funcionalizados para os quais se obteve um grau de proteção UV 50+	99
Tabela 4.12 - Resumo dos substratos têxteis funcionalizados para os quais se obteve um grau de proteção UV 50 após um ciclo de lavagem	101
Tabela 5.1 - Resumo dos substratos têxteis funcionalizados para os quais se obteve multifuncionalidade	105

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Representação dos diferentes tipos de fibras têxteis. Adaptado da referência ¹³ .	5
Figura 2.2 – Flor do algodoeiro, de onde se obtém o algodão.	6
Figura 2.3 – Estrutura química do fenol. Adaptado da referência ²⁹ .	11
Figura 2.4 – Representação esquemática da interação substrato têxtil-mordente-composto alvo. Adaptado da referência ⁴⁶ .	16
Figura 2.5 – Estrutura química do quitosano. Adaptado da referência ⁵⁰ .	18
Figura 2.6 – Representação da classificação de uma superfície tendo em conta o ângulo de contacto com uma gota de água: (a) hidrofílica ($\theta < 90^\circ$); (b) hidrofóbica ($90^\circ < \theta < 150^\circ$); (c) superhidrofóbica ($\theta > 150^\circ$). Reproduzida do artigo ⁶⁰ com permissão da editora Progress in Organic Coatings.	21
Figura 3.1 – A) Mathis Labomat BFA24-90503 e B) Copo de 100 mL utilizado em Mathis Labomat.	27
Figura 3.2 – A) Foulard Mathis HVF 27291; B) Secador Mathis DHE 51991.	27
Figura 3.3 – Montagem realizada para a síntese dos NADES.	29
Figura 3.4 – Montagem realizada para o processo de extração por sonicação.	30
Figura 3.5 – Reação do reagente de Folin com agentes redutores formando um complexo de cor azul.	32
Figura 3.6 – Representação da preparação de substratos têxteis funcionalizados para exposição à luz solar.	37
Figura 3.7 – Representação tridimensional do espaço de cor CIELAB. Adaptado da referência ⁶⁷ .	38
Figura 3.8 – Medições para o diâmetro normalizado do halo antibacteriano. Adaptado da referência ⁶⁹ .	40
Figura 3.9 – Reação do radical ABTS ao reagir com um composto antioxidante, sofrendo alteração estrutural e perdendo a sua tonalidade azul-esverdeado. Adaptado da referência ⁷¹ .	40
Figura 3.10 – Exemplo de um substrato têxtil funcionalizado com capacidade hidrofóbica.	42
Figura 4.1 – Espetros FT-IR dos solventes eutéticos DES-1, DES-2 e DES-3 e componentes individuais.	46
Figura 4.2 – Espetros FT-IR dos solvente eutético DES-4 e componentes individuais.	47
Figura 4.3 – Análise por DSC dos vários NADES sintetizados.	49

Figura 4.4 – Espetros FT-IR dos resíduos/subprodutos alfazema, bagaço de uva, casca de maçã e dreche.	51
Figura 4.5 – Espetros FT-IR dos resíduos/subprodutos folha de eucalipto, lúpulo, folha de oliveira e tabaco.	51
Figura 4.6 – Espetros FT-IR dos extratos de folha de eucalipto e lúpulo obtidos por extração com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L.	53
Figura 4.7 – Espetros FT-IR dos extratos de folha de eucalipto obtidos por extração aquosa e extração com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L, por agitação e sonicação.	54
Figura 4.8 – Espetros FT-IR do substrato têxtil controlo e de substratos têxteis com os diferentes pré-tratamentos.	55
Figura 4.9 – Espetros FT-IR do substrato têxtil controlo e de um substrato têxtil funcionalizado por impregnação com extrato de lúpulo obtido por extração com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L.	57
Figura 4.10 – Espetros FT-IR de um substrato têxtil funcionalizado por impregnação com extrato de lúpulo e um substrato têxtil funcionalizado por impregnação com extrato de folha de eucalipto, obtidos por extração com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L.	58
Figura 4.11 – Imagens de SEM de: A) substrato têxtil controlo; B) substrato têxtil com pré-tratamento com quitosano; C) substrato têxtil com pré-tratamento com cationizante comercial; D) substrato têxtil com pré-tratamento com alumínio. Ampliações de 100×, 500×, 1000× e 5000×, da esquerda para a direita.	59
Figura 4.12 – Imagens de SEM de substratos têxteis funcionalizados com extratos de folha de eucalipto e lúpulo. A) Eucalipto_NaOH_Esg_Quito_B; B) Eucalipto_NaOH_Esg_CAT_B; C) Eucalipto_Aq_Sonicador_CAT_B e D) Lúpulo_NaOH_Imp_CAT_ACD. Ampliações 100×, 500×, 1000× e 5000×, da esquerda para a direita.	60
Figura 4.13 – Imagens de SEM de substratos têxteis funcionalizados com extratos de folha eucalipto após ciclos de lavagem: A) Eucalipto_NaOH_Esg_Quito_B com 1 lavagem; B) Eucalipto_Aq_Sonicador_CAT_B com uma lavagem e C) Eucalipto_Aq_Sonicador_CAT_B com cinco lavagens. Ampliações 100×, 500×, 1000× e 5000×, da esquerda para a direita.	61
Figura 4.14 – Concentração de fenol presente em extratos obtidos por extração aquosa e extração com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L para diferentes resíduos/subprodutos, determinada através de três ensaios.	62

Figura 4.15 – Concentração de fenol presente em extratos obtidos por extração aquosa e extração com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L por agitação ou sonicação para bagaço de uva e folha de eucalipto, determinada através de três ensaios.	64
Figura 4.16 – Concentração de fenol presente em extratos obtidos por extração com solução de acetona para bagaço de uva, por agitação e sonicação, determinada através de três ensaios.	65
Figura 4.17 – Imagens SEM dos resíduos de: A) folha de eucalipto e B) bagaço de uva. Ampliações 100× e 1000×, da esquerda para a direita.	66
Figura 4.18 – Concentração de fenol presente em extratos obtidos por extração com os vários NADES e com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L para bagaço de uva em diferentes proporções, determinada através de três ensaios.	67
Figura 4.19 – Estudo da atividade antibacteriana de: A) substrato têxtil controlo e com pré-tratamento com quitosano e cationizante comercial e B) substrato têxtil com pré-tratamento com alumínio e testes de hidróxido de sódio. C) Ampliação da zona de contacto do substrato têxtil com o ágar, evidenciando a presença de colónias.	69
Figura 4.20 – Exemplos de substratos têxteis funcionalizados com atividade antibacteriana: A) Eucalipto_NaOH_Imp_CAT_B e B) Lúpulo_NaOH_Esg_CAT_ACD.	70
Figura 4.21 – Estudo da atividade antibacteriana de substratos têxteis funcionalizados com extratos de bagaço de uva e casca de maçã. Substratos com atividade antibacteriana: 1) Bagaço_ACT_Esg_CTRL_; 2) Bagaço_ACT_Esg_Quito_B; 3) Bagaço_ACT_Esg_Al_B; 4) Bagaço_ACT_Imp_Quito_B; 5) C. Maçã_DES-2_Imp_Quito_B e 6) C. Maçã_DES-2_Imp_CAT_B.	71
Figura 4.22 – Estudo da atividade antibacteriana de substratos têxteis funcionalizados com extratos de folha de eucalipto e lúpulo. Substratos com atividade antibacteriana e formação de halo de inibição: 1) Eucalipto_NaOH_Imp_CTRL_B; 2) Eucalipto_NaOH_Imp_Quito_B; 3) Eucalipto_NaOH_Imp_CAT_B; 4) Eucalipto_NaOH_Imp_Al_B; 5) Lúpulo_NaOH_Esg_Quito_ACD; 6) Lúpulo_NaOH_Esg_CAT_ACD; 7) Lúpulo_NaOH_Imp_CTRL_Al; 8) Lúpulo_NaOH_Imp_CTRL_B; 9) Lúpulo_NaOH_Imp_Quito_B; 10) Lúpulo_NaOH_Imp_Quito_ACD; 11) Lúpulo_NaOH_Imp_CAT_B; 12) Lúpulo_NaOH_Imp_CAT_ACD; 13) Lúpulo_NaOH_Imp_Al_B e 14) Lúpulo_NaOH_Imp_Al_ACD.	73
Figura 4.23 – Comparação do diâmetro normalizado do halo de inibição (nw_{halo}) entre os vários substratos têxteis funcionalizados, determinado através de três ensaios.	75

Figura 4.24 – Comparação do diâmetro normalizado do halo de inibição (nw_{halo}) para os substratos têxteis funcionalizados Eucalipto_NaOH_Imp_CTRL_B (1), Eucalipto_NaOH_Imp_Quito_B (2), Eucalipto_NaOH_Imp_CAT_B (3) e Eucalipto_NaOH_Imp_Al_B (4) entre o substrato sem tratamento após funcionalização e com a aplicação do fixador Optifix, determinado através de três ensaios.	76
Figura 4.25 – Comparação do diâmetro normalizado do halo de inibição (nw_{halo}) para os substratos têxteis funcionalizados Lúpulo_NaOH_Esg_Quito_ACD (5) e Lúpulo_NaOH_Imp_CAT_B (11), entre o substrato sem tratamento após funcionalização e com a aplicação do fixador Aquiprime e da resina Kemic Pret, determinado através de três ensaios.	77
Figura 4.26 – Atividade antioxidante dos resíduos e subprodutos utilizados, determinada através de três ensaios.	78
Figura 4.27 – Exemplos de substratos têxteis funcionalizados com atividade antioxidante. A) Bagaço_NaOH_Imp_Quito_B e B) Eucalipto_NaOH_Esg_CAT_B ...	80
Figura 4.28 – Atividade antioxidante dos substratos têxteis funcionalizados Bagaço_NaOH_Imp_Quito_B (1), Bagaço_NaOH_Imp_CAT_B (2), Bagaço_NaOH_Imp_Al_B (3), Eucalipto_NaOH_Esg_CAT_B (4), Eucalipto_NaOH_Imp_CAT_B (5) e Eucalipto_NaOH_Imp_Al_B (6) e comparação após um e cinco ciclos de lavagem, determinada através de três ensaios.	80
Figura 4.29 – Atividade antioxidante dos substratos têxteis funcionalizados Bagaço_NaOH_Imp_Quito_B (1), Bagaço_NaOH_Imp_CAT_B (2) e Bagaço_NaOH_Imp_Al_B (3) com pós-tratamento com o fixador Optifix ou com alúmen e comparação após um ciclo de lavagem, determinada através de três ensaios.	82
Figura 4.30 – Atividade antioxidante dos substratos têxteis funcionalizados Eucalipto_NaOH_Esg_CAT_B (4), Eucalipto_NaOH_Imp_CAT_B (5) e Eucalipto_NaOH_Imp_Al_B (6) com pós-tratamento com o fixador Optifix ou com alúmen e comparação após um e cinco ciclos de lavagem, determinada através de três ensaios.	83
Figura 4.31 – Atividade antioxidante do substrato têxtil funcionalizado Eucalipto_NaOH_Imp_CAT_B (5) com pós-tratamento com o fixador Aquiprime ou com a resina Kemic Pret e comparação após um e cinco ciclos de lavagem, determinada através de três ensaios.	84
Figura 4.32 – Atividade antioxidante dos substratos têxteis funcionalizados Eucalipto_NaOH_Sonicador_CAT_B (E+F) (1), Eucalipto_NaOH_Sonicador_CAT_B (F) (2), Eucalipto_AQ_Sonicador_CAT_B (E+F) (3), Eucalipto_AQ_Sonicador_CAT_B (F) (4), Bagaço_NaOH_Sonicador_Al_B (E+F) (5) e Bagaço_NaOH_Sonicador_Al_B	

(F) (6) e comparação após um e cinco ciclos de lavagem, determinada através de três ensaios.	85
Figura 4.33 – Exemplos de substratos têxteis funcionalizados por sonicação com extrato de folha de eucalipto que apresentam atividade antioxidante: A) Eucalipto_AQ_Sonicador_CAT_B (E+F); B) Eucalipto_AQ_Sonicador_CAT_B (F); C) Eucalipto_NaOH_Sonicador_CAT_B (E+F) e D) Eucalipto_NaOH_Sonicador_CAT_B (F).	87
Figura 4.34 – Efeito da exposição à luz solar nos substratos têxteis funcionalizados: A) Eucalipto_NaOH_Esg_CAT_B; B) Eucalipto_NaOH_Imp_CAT_B; C) Eucalipto_NaOH_Imp_Al_B e D) Eucalipto_NaOH_Imp_Quito_B.	88
Figura 4.35 – Comparação do $\Delta(K/S)$ obtido para as amostras identificadas na Tabela 4.7.	91
Figura 4.36 – Comparação dos valores da diferença total de cor (ΔE^*) obtidos para as amostras identificadas na Tabela 4.7.	92
Figura 4.37 – Medição do ângulo de contacto dos substratos superhidrofóbicos obtidos: A) Bagaço_ACT_Esg_Quito_B; B) Bagaço_ACT_Imp_Quito_B e C) Eucalipto_NaOH_Esg_Quito_B.	94
Figura 4.38 – Medição do ângulo de contacto do substrato hidrofóbico obtido por sonicação: A) Eucalipto_NaOH_Sonicador_CAT_B (F) antes de lavagem; B) Eucalipto_NaOH_Sonicador_CAT_B (F) após um ciclo de lavagem e C) Eucalipto_NaOH_Sonicador_CAT_B (F) após cinco ciclos de lavagem.	96
Figura 4.39 – Exemplos de substratos têxteis funcionalizados que apresentam UPF 50+: A) Tabaco_NaOH_Imp_CAT_ACD; B) Bagaço_NaOH_Imp_CAT_B; C) Lúpulo_NaOH_Esg_CTRL_ACD e D) F.Oliveira_NaOH_Imp_CTRL_ACD.	100
Figura 4.40 – Comparação entre substratos têxteis funcionalizados que apresentam UPF 50+ e o pré-tratamento realizado: A) Bagaço_NaOH_Imp_Quito_B; B) Bagaço_NaOH_Imp_CAT_B; C) Eucalipto_NaOH_Imp_Quito_B e D) Eucalipto_NaOH_Imp_CTRL_B.	101

Lista de Abreviaturas, Acrónimos e Símbolos

Abs	Absorvância
CITEVE	Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal
DSC	Calorimetria de Varrimento Diferencial
EAG	Equivalentes de Ácido Gálico
<i>Esg</i>	Esgotamento
FT-IR	Espetroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
<i>Imp</i>	Impregnação
K/S	Força Colorística
NADES	Solventes Eutéticos Profundos Naturais (do inglês Natural Deep Eutectic Solvents)
rpm	Rotações Por Minuto
SEM	Microscopia Eletrónica de Varrimento
UPF	Fator de Proteção Ultravioleta (Ultraviolet Protection Factor)
UV	Ultravioleta
λ	Comprimento de onda

1. Introdução

A entidade de acolhimento que permitiu a realização deste estágio foi o CITEVE - Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal. O CITEVE é um centro tecnológico sediado em Vila Nova de Famalicão, considerado como referência no panorama nacional e europeu, em matéria de promoção da inovação e desenvolvimento da Indústria Têxtil e do Vestuário. Este centro apresenta um portfólio de serviços que inclui ensaios laboratoriais, certificação de produtos, consultoria técnica e tecnológica, investigação e desenvolvimento, formação, e moda e design.¹

Fundado em 1989, o CITEVE é uma organização privada sem fins lucrativos cuja missão é "apoiar o desenvolvimento da capacidade inovadora das Empresas, através do desenvolvimento e da difusão do conhecimento científico e da tecnologia, da valorização da criatividade e do suporte instrumental à definição e implementação de políticas públicas". Mais do que um prestador de serviços para empresas, o CITEVE tem papel ativo na promoção do conhecimento e formação para o setor, posicionando-se entre as empresas e a academia, retratado pelas universidades.¹

O objetivo deste trabalho prende-se com a exploração de compostos bioativos provenientes de subprodutos de diferentes indústrias que sejam capazes de funcionalizar/ fornecer propriedades a substratos têxteis de algodão, uma fibra de origem vegetal de base polissacarídica. Fomentando o futuro da indústria têxtil na transição para uma economia circular, pretende-se reduzir o impacte ambiental da mesma, promovendo o uso de fibras naturais e substituindo aditivos sintéticos por compostos de base biológica, explorando subprodutos e resíduos de outras indústrias que, de outra forma, seriam desperdiçados. Os resíduos/subprodutos a explorar são: alfazema, bagaço de uva, casca de maçã, dreche, folha de eucalipto, folha de oliveira, lúpulo e tabaco (caules). Pretende-se, a partir da funcionalização do substrato têxtil com extratos dos subprodutos e resíduos referidos, conferir ao substrato propriedades como a atividade antioxidante e/ou antibacteriana, hidrofobicidade e a capacidade de proteção à radiação UV. Pretende-se, assim, o reaproveitamento do que poderia ser considerado lixo, desenvolvendo uma economia circular não só na indústria têxtil, mas também em cooperação com outras indústrias.

2. Estado da arte

2.1. Indústria Têxtil e do Vestuário

A globalização e o aumento populacional criaram a necessidade de produção em grande escala em diversas indústrias de modo a atender às necessidades impostas pelos consumidores, nomeadamente a indústria têxtil. A sua abrangência vai desde vestuário a têxteis-lar, assim como têxteis industriais ou têxteis técnicos (por exemplo, vestuário hospitalar ou equipamento para bombeiros).² Esta indústria é, assim, um setor global de 1,3 triliões de dólares que emprega mais de 330 milhões de pessoas por toda a sua cadeia de valor (estimativa de 2023), tendo uma contribuição considerável na economia de vários países.³

Em Portugal, a indústria Têxtil e do Vestuário obteve reconhecimento global a partir do seu crescimento e recuperação das crises vividas no país desde 2008. As estatísticas de 2022 revelaram um volume de negócios recorde de 6122 milhões de euros nas exportações, um crescimento significativo em comparação com o ano anterior, situando-se nos 13,1%. A Indústria Têxtil e do Vestuário é uma das indústrias mais importantes para a economia portuguesa, empregando cerca de 128 600 trabalhadores (20% do emprego da indústria transformadora) e representando 10% do total das exportações portuguesas e 9% da produção e volume de negócios da indústria transformadora.^{4,5}

Com o aumento populacional global e desenvolvimento económico, a tendência que se prevê é de um contínuo aumento da demanda por produtos têxteis. Nos últimos anos, o consumo têxtil aumentou substancialmente, com um aumento da produção global de fibras de 58 milhões de toneladas em 2000 para 109 milhões de toneladas em 2020, com previsão de um aumento para 145 milhões de toneladas até 2030.^{2,6,7} Colocando em termos unitários, por pessoa, a produção de fibras passou de 9,4 kg em 2000 para 14 kg em 2020 e a previsão para 2030 aponta para os 17,3 kg.⁸

Apesar de todas as contribuições para a economia de vários países e para o sustento de milhões de pessoas no mundo, este contínuo crescimento acarreta várias preocupações ao funcionamento de uma indústria bastante poluente. A utilização de água representa 20% do consumo global (79 mil milhões de metros cúbicos) e as emissões de dióxido de carbono (CO₂) atingem as 1,7 mil milhões de toneladas, o que representa 10% das emissões globais.⁹ Uma parte representativa deve-se à produção de fibras sintéticas derivadas de petroquímicos, que representam 63% das fibras utilizadas na indústria têxtil. A produção de fibras sintéticas aumentou 3,6 vezes mais

que a taxa de crescimento populacional desde 1980, em comparação com o algodão que acompanhou o crescimento populacional, ou a lã que aumentou a um ritmo de 0,4 vezes. Este crescimento mostra um desvio no consumo para a utilização de fibras sintéticas, utilizando menos fibras naturais numa altura em que a demanda é cada vez maior.^{6,10}

Além da produção de fibras, outras fases da produção têxtil têm impacto ambiental bastante elevado. Os processos húmidos, como tingimentos ou acabamentos, são responsáveis por emissões tóxicas e pela contaminação de cursos de água devido às suas águas residuais apresentarem cor residual, níveis elevados de eletrólitos, substâncias tóxicas (metais como cobre ou níquel, outros auxiliares de tingimento), e compostos com possibilidade de efeitos cancerígenos. Esta realidade da indústria têxtil traz perigos graves para a saúde e para o ambiente.⁹

Apesar dos contributos da indústria têxtil para a sociedade, é imperativo realizar a transição para um modelo de economia circular, de forma a reduzir os impactos que esta tem no ambiente e na saúde. Previsões da fundação Ellen MacArthur apontam, por exemplo, para a ultrapassagem do orçamento de carbono por parte da indústria têxtil e para uma acumulação muito elevada de microfibras de plásticos nos oceanos até 2050. Adicionalmente, a indústria têxtil é também responsável pela libertação contínua de compostos nocivos para o ambiente, sendo crucial orientar os seus processos para um caminho mais sustentável, tanto ao nível da reciclagem de materiais como da produção de novas peças.³

Desta forma, é do interesse da indústria têxtil promover o uso de fibras naturais, de forma sustentável, reduzindo o impacto da utilização de microplásticos, e explorar alternativas de base biológica que possam substituir compostos sintéticos, diminuindo a utilização de compostos químicos perigosos na funcionalização e tingimento de substratos têxteis.

2.2. Fibras têxteis

Uma fibra têxtil é definida como um elemento caracterizado pela sua flexibilidade, força e comprimento relativamente à dimensão transversal máxima.¹¹ As fibras têxteis podem ser de origem natural, quando são produzidas a partir de recursos naturais, ou não natural, quando são produzidas a partir de polímeros naturais (fibras artificiais) ou sintéticos (fibras sintéticas)¹², como demonstrado na Figura 2.1.

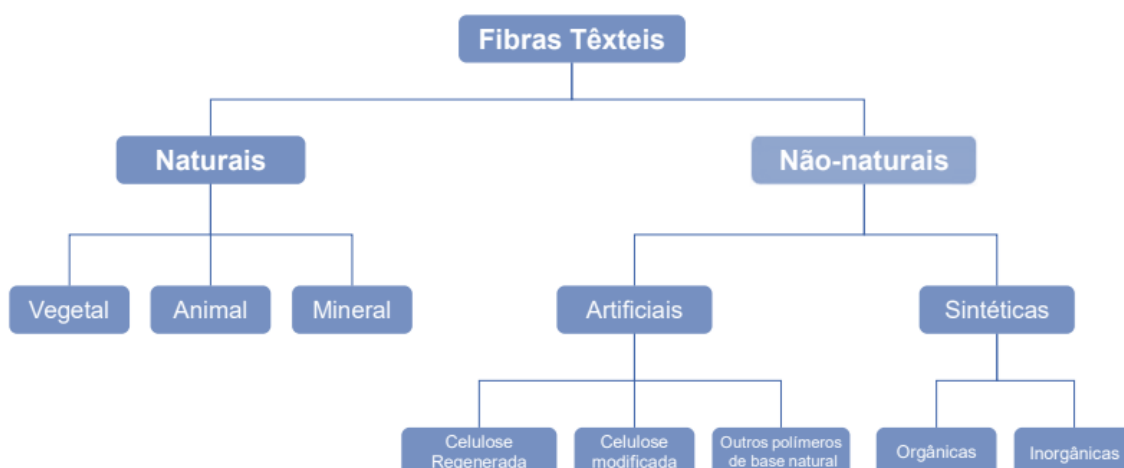


Figura 2.1 – Representação dos diferentes tipos de fibras têxteis. Adaptado da referência ¹³.

As fibras naturais podem apresentar alguns problemas inerentes à sua natureza, devido às suas condições de crescimento e ao meio que as rodeia. Estas podem apresentar variabilidade no seu comprimento, ondulação ou forma, sendo estas propriedades de difícil controlo. Além disso, fibras naturais (sejam de origem animal ou vegetal) contêm impurezas que devem ser removidas antes do processamento têxtil.¹² Em sentido contrário, fibras não naturais são mais uniformes nas suas características físicas, podendo apenas apresentar pequenas quantidades de oligómeros e outros compostos químicos de fácil remoção.¹² Outro ponto de distinção entre estes tipos de fibras é a sua capacidade de absorção de água. Fibras celulósicas ou de origem proteica caracterizam-se como sendo hidrofílicas, conseguindo absorver grandes quantidades de água. Já fibras sintéticas, como o poliéster, são fibras hidrofóbicas e, por isso, têm uma taxa de absorção de água reduzida. A interação que a fibra tem com a água influencia o tipo de corantes ou ingredientes funcionais que esta vai absorver, definindo assim os compostos mais apropriados.¹²

Este trabalho visa explorar a funcionalização de malhas de algodão, compostas por fibras de origem vegetal, com o objetivo de lhes conferir propriedades adicionais, como atividade antibacteriana e/ou antioxidante, hidrofobicidade, proteção contra radiação UV, que possam aumentar o seu valor funcional e comercial.

2.2.1. Algodão

O algodão (Figura 2.2) é uma fibra derivada do algodoeiro, uma planta arbustiva do género *Gossypium* da família malva *Malvaceae*. Esta fibra é normalmente usada para produzir um têxtil macio e respirável e a sua utilização já vem desde tempos pré-históricos, com registos arqueológicos a datarem o uso desta fibra desde 6000 AC.^{14,15}

A produção de algodão está distribuída globalmente, sendo realizada em mais de 80 países, principalmente na Ásia e América do Norte que representam 78% da produção mundial. O seu comprimento pode variar, normalmente, entre os 21 a 34 cm e a sua qualidade pode ser afetada por fatores inerentes ao seu cultivo, como flutuações ambientais desde a plantação até à colheita e a capacidade de diferentes genótipos responderem a essas alterações. Desta forma, as características físicas da fibra de algodão, que definem a sua qualidade, são preponderantemente afetadas pela sua região de produção.¹⁵

O algodão é constituído principalmente por celulose e é uma fibra hidrofílica, com uma elevada capacidade de absorver água. A sua estrutura porosa permite a penetração de moléculas de água que facilmente formam ligações de hidrogénio com os grupos hidroxilo da celulose.¹²



Figura 2.2 – Flor do algodoeiro, de onde se obtém o algodão.

2.3. Funcionalização têxtil convencional

A funcionalização de substratos têxteis refere-se aos processos usados para conferir novas propriedades funcionais como a capacidade de retardamento à chama ou a atividade antimicrobiana, por exemplo. São utilizados compostos químicos ou aditivos com essas propriedades funcionais. Uma tendência atual é a utilização de compostos

químicos de base biológica e sustentáveis.¹⁶ Já o processo de tingimento baseia-se na interação entre o substrato têxtil e o corante com o intuito de proporcionar cor ao substrato.¹⁷ A funcionalização, em termos industriais, segue os mesmos princípios do tingimento. Neste caso, em vez de uma coloração uniforme, o objetivo é uma funcionalização uniforme das fibras que constituem o substrato têxtil. Pretende-se, através da funcionalização, obter uma boa fixação do agente funcional tanto à lavagem como ao uso prolongado. Deste modo, os compostos devem apresentar uma elevada afinidade com a fibra. Para além disso, estes devem ser economicamente viáveis.¹⁸

O processo de tingimento/funcionalização envolve normalmente três passos: preparação, tingimento/funcionalização e acabamento. A preparação corresponde ao passo onde são removidas impurezas do material a funcionalizar, através de limpeza em fase aquosa com substâncias alcalinas e detergentes ou pela aplicação de enzimas. Já no tingimento/funcionalização, ocorre a aplicação dos compostos ao substrato têxtil, em meio aquoso, no geral usando corantes ou aditivos sintéticos. Esta etapa promove a difusão e adsorção dos compostos pretendidos na superfície das fibras. A etapa de acabamento tem como objetivo uma melhoria da qualidade do têxtil, a partir de tratamentos químicos, promovendo amaciamento ou proteção antiestática do substrato têxtil, por exemplo.¹⁸

Industrialmente, o tingimento ou a funcionalização de substratos têxteis são realizados pelo método de esgotamento ou impregnação.¹⁸ O processo de esgotamento é um método de transferência gradual de compostos do meio onde se encontram (banho) para um substrato têxtil durante um período de tempo relativamente longo. Este processo permite a reação de compostos químicos presentes no banho com o substrato têxtil, podendo estes compostos ser tanto corantes como agentes de funcionalização, a partir da sua adsorção, absorção e dessorção devido à afinidade dos compostos para com o substrato. O seu funcionamento baseia-se na introdução do substrato têxtil num compartimento do equipamento de esgotamento em contacto com o banho até atingir o equilíbrio.^{18,19} A funcionalização por esgotamento pode ser realizada a diversas temperaturas, em fibras como o algodão, lã, poliamida, poliéster, entre outras. Para a maioria dos sistemas, o esgotamento é um processo exotérmico.^{18,19} O Jet é o equipamento mais utilizado para o pré-tratamento e tingimento de substratos têxteis. Neste equipamento, uma corda de tecido costurada ponta a ponta, circula continuamente. Ao passar por um tubo estreito denominado jet, a interação entre o têxtil e o banho é garantida. Este banho é aquecido até à temperatura de reação de forma indireta, por aquecimento a vapor.^{18,19}

A impregnação por Foulard é um processo contínuo onde um substrato têxtil é impregnado num banho com agente funcional, sofrendo posterior compressão por rolos cilíndricos de forma a ser retirado o excesso de líquido. Após ser espremido, o substrato é sujeito a um processo de secagem e fixação por calor ou vapor. Caso seja necessário o processo de fixação, este pode variar dependendo do tipo de produto e fibra a impregnar.

Estes processos permitem que os agentes de funcionalização fiquem depositados no substrato, dando as características pretendidas. A quantidade do composto funcional que fica depositado no substrato têxtil depende da sua concentração no banho e da capacidade de absorção do substrato utilizado.^{18,20}

2.4. Funcionalização têxtil com compostos sintéticos

A funcionalização de diferentes superfícies é alvo de estudo desde o aparecimento de várias tecnologias na antiguidade, usando revestimentos e materiais para alterar a estética de uma superfície ou protegê-la contra agressões do meio. Inicialmente o critério de escolha de um têxtil era a sua durabilidade e valor estético. No entanto, atualmente o consumidor procura alguma funcionalidade adicional às propriedades convencionais de um têxtil. Os têxteis funcionais podem ser definidos como têxteis que apresentam funcionalidades adicionais de ajuste e regulação de temperatura, humidade, cor e libertação controlada de alguns aditivos.²¹

A funcionalização têxtil com compostos sintéticos pode usar uma variedade de compostos desde reagentes orgânicos e polímeros, metais e óxidos de metais, corantes, compostos halogenados, compostos à base de fósforo e compostos perfluorados ou à base de silicone.^{21,22} A utilização de muitos destes compostos pode levar a poluição ambiental, espalhando impurezas pelo ar, água e solo. Existem preocupações relativas aos crescentes danos para a saúde provocados pela indústria têxtil. Muitos têxteis funcionais podem ter libertações secundárias de formaldeído, causando poluição do ar e pondo em risco os consumidores. A poluição da água por parte da indústria têxtil pode ocorrer por libertação de materiais orgânicos bioacumuláveis, produtos químicos mutagénicos, corantes ou pigmentos provenientes da impressão e/ou tingimento ou detergentes provenientes da lavagem e/ou limpeza. Vários processos de funcionalização/acabamento podem também criar subprodutos poluentes como retardantes de chama, amaciadores, aditivos com propriedades

antiestática, resistência a nódoas, ou à prova de água e repelentes de óleo. Estes compostos podem depois acabar por poluir também o solo.²³

No entanto, a funcionalização têxtil com compostos sintéticos nem sempre é uma opção menos sustentável, comparativamente aos compostos naturais. Outros fatores como o tipo de interação entre o composto e o substrato têxtil, a sua solidez à luz e à lavagem e durabilidade deverão ser considerados.²¹ Por outro lado, este tipo de compostos e os respetivos processos de aplicação em substratos têxteis já estão otimizados, garantindo que o produto final possa ser comercializado e vá ao encontro das expectativas do consumidor.

2.5. Funcionalização têxtil com compostos naturais

Como alternativa aos compostos sintéticos utilizados derivados de precursores tóxicos ou com tendência a formar metabolitos nocivos, a indústria têxtil tem procurado alternativas na utilização de corantes e aditivos naturais. Compostos de base biológica, como beta-caroteno, riboflavinas ou taninos, são geralmente biodegradáveis e apresentam baixa toxicidade e potencial alergénico. A procura por alternativas naturais é causada pela necessidade governamental de uma maior sustentabilidade industrial e a utilização de produtos menos prejudiciais para o ambiente. No caso do consumidor, atualmente, também são bastante procurados no mercado produtos de origem natural.²⁴

A utilização de compostos biológicos na indústria têxtil deve considerar a necessidade de realizar os tingimentos e funcionalizações nos equipamentos já existentes, garantindo a reprodutibilidade de lote para lote, uma solidez adequada ao uso e às lavagens conforme as especificações requeridas, bem como a disponibilidade de quantidade suficiente de forma sustentável.²⁴

Historicamente, os corantes naturais eram obtidos a partir de folhas, flores, frutas, etc. Atualmente, umas das tendências é a aplicação desses mesmos conceitos. Uma forma atual de aplicar esses mesmos princípios, de forma sustentável, para a obtenção de agentes funcionais, é a partir da recuperação e uso de desperdícios ou subprodutos de outras indústrias. Estes tipos de resíduos são viáveis para a indústria têxtil, uma vez que são produzidos continuamente, o que permite uma permanente provisão dos mesmos, além de adicionar valor ao resíduo em si a partir da sua recuperação e reciclagem em vez da eliminação.²⁴

Várias fontes de resíduos podem ser usadas na indústria têxtil, desde, por exemplo, o processamento do eucalipto, resíduos da indústria vinícola, da indústria alimentar,

entre outros. Por exemplo, para a indústria vinícola mundial, anualmente cerca de 9 milhões de toneladas de resíduos orgânicos são gerados durante a produção de vinho.²⁵ Na indústria alimentar, por volta de 4 milhões de toneladas de desperdícios de maçã são descartados.²⁶ Devido à quantidade de resíduos e subprodutos gerados pela produção industrial, esta permite o fornecimento constante dos mesmos, suprimindo as necessidades de produção da indústria têxtil. Estes resíduos e subprodutos devem ser secos de forma a permitir a sua conservação e são normalmente moídos para granulometrias menores para maximizar a eficiência da extração.²⁷

A exploração de resíduos orgânicos, além de permitir uma coloração dos substratos têxteis, pode também possibilitar a introdução de funcionalidades como a proteção UV e a atividade antimicrobiana. Estas propriedades podem ser obtidas pela presença, nos extratos naturais, de elevadas quantidades de compostos como fenóis, taninos ou óleos essenciais.^{24,28}

O foco deste trabalho prende-se com a exploração de potenciais aditivos funcionais de origem biológica que possam substituir aditivos sintéticos atualmente utilizados na indústria têxtil. De forma adicional, os extratos naturais também podem conferir cor ao algodão.

2.6. Compostos bioativos

Subprodutos e resíduos do processamento de frutas, assim como de plantas, ainda constituem um recurso valioso e de baixo custo em comparação com o produto convencional que pode ser recuperado e utilizado em várias áreas. Muitos compostos bioativos ainda continuam presentes no resíduo formado para a obtenção de um produto como o vinho, por exemplo.^{25,27} Noutros casos, como na produção de papel, existem partes do eucalipto que são utilizadas e outras que são rejeitadas, como as folhas. As folhas de eucalipto apresentam na sua constituição vários compostos de possível interesse em aplicação têxtil.²⁸ Alguns dos compostos com maior interesse na exploração de resíduos ou subprodutos são os polifenóis (exemplo, Figura 2.3). Este tipo de compostos pode apresentar algumas propriedades, como antioxidante ou antibacteriana. Como exemplo, no bagaço de uva, obtido da produção de vinho, alguns dos polifenóis com maior abundância são os flavonóides e os ácidos fenólicos.^{25,27} No caso das folhas de eucalipto, os flavonóides também são dos compostos com maior abundância, assim como as taninos.²⁸



Figura 2.3 – Estrutura química do fenol.

Dependendo dos compostos mais abundantes no resíduo em estudo, os extratos naturais podem apresentar várias características. Extratos com elevadas quantidades de taninos podem apresentar atividade antimicrobiana, enquanto se forem ricos em naftoquinonas podem ter atividade antibacteriana e antifúngica. A funcionalidade de proteção à radiação UV em substratos têxteis depende de fatores intrínsecos ao substrato, como a composição das fibras ou a sua gramagem, mas também da presença de outros compostos com capacidade de absorção de radiação UV.²⁸

Alguns constituintes dos resíduos, como as sementes no bagaço de uva, podem conter, além dos fenóis, outros compostos que podem ser utilizados para a funcionalização de substratos têxteis. Sementes de uva contêm óleos essenciais²⁷ que, sendo hidrofóbicos³⁰, podem permitir tornar o substrato têxtil também hidrofóbico.

A alfazema pode ser alvo de extrações para a obtenção dos seus óleos essenciais ou ácidos fenólicos e flavonoides.^{31,32} A presença destes compostos permite principalmente que se possa adquirir no substrato têxtil hidrofobicidade devido aos óleos essenciais, ou atividade antioxidante pelos compostos fenólicos. Os ácidos fenólicos dominantes na alfazema são os ácidos ferúlico, rosmarínico e salicílico, enquanto os flavonoides principais são a epicatequina e a rutina.³²

A casca de maçã pode apresentar principalmente atividade antioxidante devido à sua riqueza em antioxidantes, particularmente fenóis e flavonoides.³³ A casca de maçã apresenta uma maior concentração de fenóis do que o resto da maçã³³, sendo de interesse a sua exploração evitando o desperdício destes compostos bioativos. Os compostos mais presentes na casca são floridzina, procianidinas B2 e C1, catequina e epicatequinas.³⁴

A dreche é o subproduto principal da indústria da cerveja, representando cerca de 85% do total dos subprodutos gerados. A dreche é rica em celulose, polissacarídeos não celulósicos e lignina, podendo conter algumas proteínas, lípidos e polifenóis. No entanto, a sua composição pode variar dependendo da variedade de cevada, tempo de colheita, maltagem, brassagem e o tipo de adjuntos adicionados no processo de produção da cerveja.³⁵

A folha de oliveira obtida através do cultivo e tratamento de culturas de oliveira contém vários compostos fenólicos, iridoides e flavonoides que têm atividade antioxidante, antimicrobiana, antiviral, entre outras. Também podem apresentar atividade anti-inflamatória e anti-carcinogénica para utilização em aplicações farmacêuticas.³⁶

O lúpulo é o ingrediente principal da cerveja no que toca a providenciar sabor, estabilidade, e proteção antimicrobiana. A presença de polifenóis no lúpulo tem vindo a ser estudada para aplicações industriais como aditivos naturais com propriedades antimicrobianas e/ou antioxidantes. Para aplicações farmacêuticas, o lúpulo também pode apresentar efeito sedativo, anti-inflamatório ou anti-carcinogénico.³⁷

O tabaco produz um elevado volume de subprodutos e resíduos normalmente descartados devido ao teor em nicotina, provocando o desperdício de compostos bioativos com propriedades antioxidantes, anti-inflamatórias e antifúngicas. Estas propriedades são adquiridas pela presença, no tabaco, de terpenos e terpenóides, alcalóides e compostos fenólicos, assim como possivelmente proteínas, péptidos bioativos e solanesol.³⁸

2.7. Métodos de extração de compostos bioativos

Antes do processo de extração é normalmente necessário o pré-tratamento da matriz de trabalho. Ou seja, é preciso acondicionar o subproduto que vai ser alvo de processos de extração. As amostras passam por processos de secagem, moagem e homogeneização. A secagem é efetuada uma vez que, de forma geral, este tipo de resíduos apresenta quantidades de humidade que não permitem o seu armazenamento e conservação (pode ocorrer crescimento de microrganismos ou reações químicas). A moagem aumenta a área superficial da amostra, o que pode aumentar o rendimento da extração.^{25,39}

O método mais comum para a extração de compostos bioativos é a extração por solventes convencionais, como hexano, éter, clorofórmio, acetonitrilo, benzeno e etanol.²⁵ Normalmente este método envolve um passo de aquecimento, o que facilita a transferência de massa da fase sólida para a fase líquida. No entanto, dependendo do composto bioativo em questão, é necessário ter em atenção a temperatura de extração de forma a não se perder a atividade dos compostos. No caso de polifenóis é recomendada uma temperatura de extração abaixo dos 60 °C para prevenir a sua degradação. Temperatura moderada pode ajudar na quebra de matrizes fenólicas e coagulação de lipoproteínas, o que torna a estrutura membranas das células vegetais menos seletiva.²⁵

As extrações podem ser efetuadas com uma variedade de soluções, desde solventes orgânicos, soluções aquosas ácidas ou básicas, etc. Durante o processo de extração, os analitos presentes na matriz sólida migram para a fase do solvente que está em contacto com a matriz. De forma a melhorar a eficiência da extração tendo em conta os compostos alvo, pode-se alterar o solvente utilizado, a proporção entre solvente e massa de resíduo, o tempo de extração e o tamanho das partículas da matriz sólida. Alguns compostos são mais solúveis num solvente do que noutro e é necessário ter em atenção a polaridade do solvente em uso. Compostos como os polifenóis são de natureza polar e, dessa forma, são facilmente solubilizados em solventes polares próticos. A água aumenta a permeabilidade do tecido celular vegetal, a transferência de massa e proporciona uma maior recuperação de compostos solúveis em água, sendo de interesse a sua conjugação com outros solventes para o aumento do rendimento de extração de compostos de interesse que não tenham tanta afinidade com a água.²⁵

Embora amplamente utilizados, os solventes orgânicos mencionados são tóxicos para os humanos e prejudiciais ao meio ambiente²⁵, o que diminui o seu potencial de exploração para a extração de compostos bioativos.

Devido aos métodos de extração convencional não serem, no geral, ecológicos, além de serem processos demorados, que podem promover uma maior quantidade de perdas e utilizar elevadas quantidades de solventes (outro fator de possível poluição ambiental), outras tecnologias inovadoras estão a ser testadas como possíveis substitutas aos métodos de extração tradicional. Uma dessas tecnologias emergentes é a utilização de ultrassons para realizar as extrações.²⁵

A extração por ultrassons promove um rendimento maior de extração a partir do efeito de bolhas de cavitação que são geradas durante a propagação das ondas ultrassónicas

na amostra. Bolhas de cavitação podem ser geradas em vários solventes, como água ou solventes orgânicos, estando dependentes de propriedades físicas como a pressão e vapor, tensão superficial e viscosidade.⁴⁰ O colapso das bolhas resulta na desintegração da camada externa das células vegetais do subproduto ou resíduo natural, expondo de forma mais eficaz os compostos bioativos à solução de extração. A cavitação também promove um aumento de temperatura e agitação do material no solvente, que aumenta a solubilidade e a difusão. Na extração assistida por ultrassons, a melhoria da transferência de massa do sólido para a solução segue princípios da extração convencional, como a agitação mecânica e o aquecimento, enquanto adicionando o efeito da cavitação, que potencia o processo de extração.⁴¹ Benefícios como uma obtenção eficaz e sustentável de compostos bioativos de valor com um consumo menor de energia, a redução do uso de solventes orgânicos, a diminuição do tempo de extração, o aumento da transferência de massa e o aumento do rendimento de extração são o que se pode esperar ao realizar este tipo de extração.²⁵

A evolução na forma de extração pode ainda ser conjugada com alternativas de solventes que tenham menor impacto no ambiente e que possam competir com a eficiência das extrações tradicionais. Os solventes eutéticos profundos naturais (NADES) são uma classe emergente de solventes que consistem numa mistura de compostos doadores de ligações de hidrogénio e compostos aceitadores de ligações de hidrogénio. Os NADES são principalmente constituídos por metabolitos de plantas que formam um solvente com um ponto de fusão mais baixo do que os compostos individuais. Estes solventes trazem vantagens como uma fácil preparação, baixo custo devido aos componentes utilizados, biodegradabilidade ou ausência de toxicidade. Neste tipo de solventes, os aceitadores de ligações de hidrogénio são geralmente sais de amónio quaternário (por exemplo, cloreto de (2-hidroxietil)trimetilamónio, usualmente designado de cloreto de colina) e os doadores podem ser carboidratos, aminas, ácidos carboxílicos ou álcoois. Estes componentes são normalmente sólidos à temperatura ambiente, formando um líquido geralmente viscoso quando misturados a uma temperatura elevada. Esta viscosidade pode trazer problemas à efetividade da extração, sendo o problema resolvido com a adição de quantidades de água que não ultrapassem os 50% m/m, de forma a não ser destruída a estrutura criada pelo solvente eutético.⁴¹

Neste trabalho explora-se a extração convencional por agitação mecânica, testando várias soluções de extração como água, solução hidroetanólica de hidróxido de sódio e solução de acetona. Também é abordada a extração por ultrassons, onde são testados vários NADES, bem como as soluções de extração já referidas.

2.8. Otimização da funcionalização com compostos naturais

Os processos de funcionalização do substrato têxtil sem utilização de auxiliares podem não ser suficientes para fixar os compostos pretendidos quando se está a trabalhar com extratos naturais. Na sua maioria, estes extratos não apresentam uma grande afinidade para com fibras celulósicas, como o algodão, sendo necessária a utilização de um mordente. A utilização de mordentes promove uma maior afinidade entre a fibra e as moléculas presentes no extrato natural.³⁹ Atualmente, existem também outras formas de aumentar a afinidade da malha para com o extrato natural por modificação da superfície têxtil, tanto por forma física como química.⁴² Mordentes ou agentes de modificação da superfície têxtil, são auxiliares de tingimento ou funcionalização. Um auxiliar é um composto químico que permite a realização mais eficaz dos processos de preparação, tingimento, funcionalização ou acabamento, auxiliando na interação entre substrato têxtil e o composto alvo. Muitos dos auxiliares podem ser usados tanto no processo de esgotamento como no processo de impregnação.⁴³

A aplicação de auxiliares pode ser feita antes da funcionalização, em simultâneo com a mesma ou após a funcionalização. Em fibras como o algodão, devido à falta de afinidade com os extratos naturais, é comum a aplicação de auxiliares durante o passo de pré-tratamento. No entanto, a adição de auxiliares em simultâneo com a funcionalização também é utilizada, mas este método pode levar à perda de algum extrato e levar à formação de complexos auxiliar-extrato-auxiliar, o que também pode provocar uma funcionalização irregular.⁴⁴

2.8.1. Mordentes

Mordentes são compostos que apresentam afinidade tanto para a fibra têxtil como para corantes ou agentes funcionais, podendo assim atuar como elo de ligação entre os dois componentes. Se a fibra apresentar afinidade para com estes, o mordente pode aumentar a solidez da funcionalização ao formar complexos insolúveis com os compostos do extrato e com as fibras têxteis, além de melhorar a cor, caso esta esteja presente. A mordentagem é um passo importante quando se está a trabalhar com algodão devido à ausência de grupos amina ou carboxilo que estabeleçam ligação com os agentes funcionais, como compostos fenólicos.⁴⁴

Existem três tipos de mordentes: sais metálicos, óleos e taninos. Os sais metálicos são usados frequentemente em tingimentos e funcionalizações com extratos naturais. Sais de metais como o alumínio(III), crômio(VI), estanho(II ou IV), cobre(II) e ferro(II) são tradicionalmente usados neste processo. No entanto, atualmente os sais de crômio(VI) e cobre(II) têm a sua utilização restringida por questões ambientais. Pelo contrário, o alúmen (sal de alumínio(III) e potássio(I)) e o sal de ferro(II) são considerados como mordentes seguros, uma vez que estão naturalmente presentes no ambiente em abundância.^{39,44}

O alúmen é um dos sais metálicos com maior utilização na indústria têxtil. Este reage com o corante ou com o agente de funcionalização através do seu ião metálico, alumínio(III), formando complexos de coordenação.⁴⁵ Fazendo a mordentagem por pré-tratamento, o alúmen ancora-se às fibras, agindo como ponte de ligação entre os compostos alvo e as fibras formando complexos de coordenação. Este processo está ilustrado na Figura 2.4, utilizando o sal de ferro(II) como exemplo.³⁹

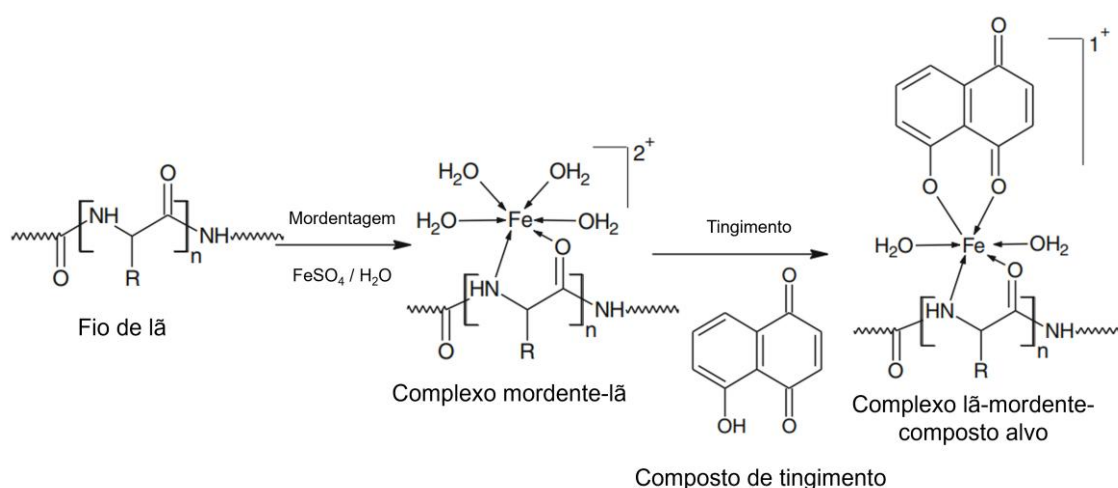


Figura 2.4 – Representação esquemática da interação substrato têxtil-mordente-composto alvo. Adaptado da referência⁴⁶.

Neste trabalho, foi testada a utilização de alúmen como auxiliar na fixação dos compostos bioativos presentes nos extratos naturais obtidos a partir de vários subprodutos.

2.8.2. Modificação da superfície têxtil

A modificação da superfície de fibras, sem alterar a estrutura geral das mesmas, tem sido tema de estudo há vários anos, visando uma melhoria das suas propriedades. A implementação de tecnologias e métodos sustentáveis para o processamento têxtil é sempre de elevada importância na indústria e a modificação da superfície de fibras tem ganho destaque como alternativa e um dos melhores métodos de processamento.⁴²

A modificação dos têxteis pode ser tanto física como química. Modificações físicas incluem o uso de plasma, laser ou feixe de elétrons.⁴² Estes processos permitem uma variedade de processamentos da superfície do substrato como a ativação da superfície por quebra de ligações para criar zonas reativas, dissociação de contaminantes da superfície, entre outros.⁴² A modificação química engloba tratamento do substrato com reagentes, a modificação enzimática e a microencapsulação. A modificação química do algodão pode ser realizada por um pré-tratamento da superfície por cationização. A abordagem por um tratamento de cationização auxilia a interação da fibra com compostos aniônicos e polieletrólitos.⁴⁷ Fibras celulósicas, quando expostas a água, adquirem carga negativa devido à ionização de grupos hidroxilo, resultando na repulsão de compostos aniônicos e diminuindo a eficácia de tingimento ou funcionalização com agentes aniônicos. A utilização de um cationizante contraria esse comportamento, em quantidades menores do que seria necessário pela adição de eletrólitos, como cloreto de sódio.⁴⁸ No caso deste trabalho, o processo de cationização adequa-se à funcionalização dos substratos têxteis com compostos fenólicos, uma vez que os fenóis são ligeiramente acídicos em água, formando aniões.²⁹

A cationização pode ser efetuada a partir de compostos comerciais (como Denimcol Fix GF (CHT) ou Korfast MK T-CB (MK Química), por exemplo) ou de biopolímeros como o quitosano (Figura 2.5). O quitosano é um polímero derivado da quitina a partir da sua deacetilação. Como polímero natural, o quitosano é abundante, não é tóxico nem alergénico e é biodegradável, além de ter atividade antimicrobiana.^{28,48,49} Durante a cationização, compostos presentes no extrato natural podem estabelecer ligação ao substrato têxtil a partir de ligações com os grupos OH e NH₂ presentes na cadeia do quitosano por ligações de hidrogénio e forças van der Waals.^{28,49}

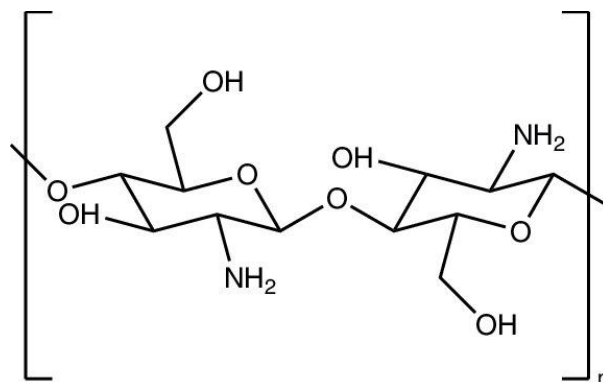


Figura 2.5 – Estrutura química do quitosano. Adaptado da referência ⁵⁰.

Neste projeto, para comparação com a mordentagem com alúmen, foi também testada a utilização do cationizante comercial Denimcol Fix GF (CHT), que é um polímero catiónico sem formaldeído, e do quitosano como auxiliares da funcionalização.

2.8.3. Fixadores

Para além das abordagens por mordentagem ou por modificação da superfície têxtil, também é usual a utilização de fixadores na indústria têxtil. Os fixadores são substâncias químicas aplicadas num têxtil após o seu tingimento ou funcionalização. O objetivo da utilização destes compostos é melhorar a solidez do substrato em questão, prevenindo que perca as suas propriedades prematuramente devido a lavagens ou desvanecimento. O agente fixador cria ligações entre as moléculas funcionais e as fibras têxteis, de forma a melhorar a retenção e a durabilidade quando esta não é obtida pelo processo de mordentagem ou modificação da superfície têxtil.⁵¹

Neste trabalho foram testados dois fixadores diferentes, Optifix TPS Liq (Archroma) e Aquiprime PG (Aquitex), e uma resina, Kemic Pret FF01 (ADI), de forma a tentar melhorar a retenção das propriedades fornecidas aos substratos têxteis após funcionalização e a sua solidez após lavagem. O Optifix TPS Liq tem como composição polihidroxilalquileno poliamina quaternária em solução aquosa. O Aquiprime PG apresenta uma composição de poliisocianatos e amina quaternária polimérica. O Kemic Pret FF01 tem como composição química di-hidroxi-etileno ureia modificada.

2.9. Têxteis funcionais

O processamento têxtil vai desde a produção de fibras até ao acabamento do tecido ou malha em questão. O acabamento (processos mecânicos e químicos realizados após o tingimento) é um passo muito importante na indústria têxtil pois é nesta fase que se atinge o máximo de valor acrescentado do têxtil, melhorando o seu desempenho, conforto e adicionando propriedades funcionais como a proteção UV, atividade antibacteriana ou antioxidante, hidrofobicidade, anti-flamabilidade, entre outras. Após os acabamentos, o produto têxtil está pronto para ser comercializado, tanto para vestuário, como para têxteis-lar, usos comerciais ou técnicos.

Tal como noutras etapas do processamento têxtil, os acabamentos apresentam problemas quanto à sua sustentabilidade e efeitos no ambiente devido à utilização de agentes fixadores, amaciadores, ácidos e sais que criam um efluente poluente para o ecossistema e para os seres humanos. A utilização de biomateriais como extratos naturais, que podem ser derivados de plantas ou de origem animal, coloca-se como alternativa devido à sua origem sustentável, menos prejudicial para o ambiente e advinda de materiais renováveis, apresentando vasta aplicabilidade nos acabamentos funcionais.⁵²

Atualmente, os consumidores têm aumentado a sua demanda por produtos multifuncionais, sem descurar, no entanto, o impacto ambiental que os mesmos possam ter. Este comportamento coloca na indústria têxtil o desafio de desenvolver produtos funcionais com reduzido impacto ambiental. Extratos naturais, para além de poderem providenciar tons únicos, podem transmitir funcionalidades como as já referidas anteriormente. Assim, podem ser aplicados no processamento têxtil para produzir materiais com cor e que sejam multifuncionais.²⁸ As funcionalidades exploradas neste trabalho foram: atividade antibacteriana, proteção à radiação UV, atividade antioxidante e hidrofobicidade.

Têxteis de fibras naturais, como o algodão, fornecem condições ideais para o crescimento de microrganismos. Estes providenciam nutrientes e um ambiente adequado para o seu crescimento em termos de temperatura, humidade e oxigénio. Desta forma, torna-se necessária a sua inibição ou controlo de forma a proteger o utilizador, mas, também, o material em si. Extratos naturais que possuam taninos, quinonas ou naftoquinonas apresentam atividade microbiana e é de interesse a sua aplicação no têxtil.²⁸ Os mecanismos de inibição de crescimento bacteriano podem ser: quelação do ferro, inibição da síntese da parede celular ou disrupção da membrana

celular. Quanto ao primeiro mecanismo, quelação do ferro, este composto é essencial para o crescimento das bactérias. Compostos como as taninos conseguem quelar ferro(III) do seu meio envolvente, levando à inibição do crescimento bacteriano por privação de ferro(III). A inibição de síntese da parede celular ocorre pela inativação das enzimas envolvidas na síntese ou por ligação com a parede celular. Por sua vez, a disrupção da membrana celular ocorre por interação com a membrana afetando o seu potencial ou aumentando a sua permeabilidade.⁵³

A proteção à radiação UV é potenciada pela presença de corantes ou agentes funcionais que tenham capacidade de absorver esta radiação, mas também está dependente de vários outros fatores, como a composição das fibras, porosidade, espessura e massa por unidade de área.²⁸ A capacidade de absorver radiação UV pelos compostos funcionais ocorre pela conversão de energia de excitação eletrónica em energia térmica. A radiação UV de alta energia excita o composto para um estado de energia mais elevado sendo a energia depois dissipada como radiação de onda mais longa. Em alternativa, pode ocorrer isomerização e o composto fragmentar-se em isómeros que não absorvem radiação UV.⁵⁴

A atividade antioxidante de uma malha descreve a capacidade do material para captar radicais livres. Numa malha funcionalizada com compostos fenólicos, o potencial de partilha de eletrões ou de átomos de hidrogénio destes compostos proporciona atividade antioxidante através da eliminação de radicais. Ou seja, os radicais livres são neutralizados por doação de um átomo de hidrogénio ou transferência de um único eletrão por parte do composto antioxidante.^{55,56} Malhas antioxidantes atuam como barreira contra dano oxidativo provocado por radicais livres.⁵⁷

Uma superfície hidrofóbica é aquela que tem capacidade para repelir água, sendo a hidrofobicidade geralmente medida pelo ângulo de contacto entre uma gota de água e a superfície.⁵⁸ Uma superfície que apresente um ângulo de contacto superior a 90° é considerada como sendo hidrofóbica e, se apresentar valor acima dos 150° é designada como superhidrofóbica⁵⁸⁻⁶⁰, como representado na Figura 2.6.

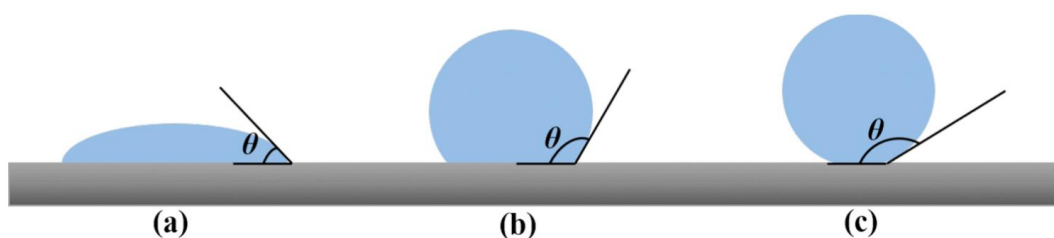


Figura 2.6 – Representação da classificação de uma superfície tendo em conta o ângulo de contacto com uma gota de água: (a) hidrofílica ($\theta < 90^\circ$); (b) hidrofóbica ($90^\circ < \theta < 150^\circ$); (c) superhidrofóbica ($\theta > 150^\circ$). Reproduzida do artigo⁶⁰ com permissão da editora Progress in Organic Coatings.

2.10. Casos de estudo de funcionalização com compostos naturais

Um caso de estudo pelos autores Grifoni, et al. explora as propriedades de proteção UV de tecidos de algodão e de linho quando tingidos com extratos multifuncionais de plantas.⁶¹ De entre as plantas testadas, a alfazema foi uma delas e foram utilizados como mordentes o alúmen de potássio e taninos de castanhas. Neste estudo, os extratos foram obtidos através de um extrator industrial com água quente, sendo os extratos concentrados no final do processo por evaporador industrial com bomba de calor. Os extratos foram analisados por Cromatografia Líquida de alta eficiência (HPLC) para caracterizar os polifenóis presentes, tendo sido identificados quatro classes principais de metabolitos secundários: ácido hidroxicinâmico, flavonoides, cumarinas e antraquinonas. Os resultados apresentaram-se de acordo com o Índice de Cores Internacional que refere que, para corantes naturais, quase 50% dos pigmentos utilizados eram flavonoides, enquanto a maior parte dos outros compostos utilizados era antraquinonas, naftoquinonas e índigoides. A concentração total de fenóis obtida nos vários extratos variou de 0,0031 mg/mL a 0,1893 mg/mL, sendo o valor mais elevado obtido para a alfazema. O processo de tingimento incluiu a lavagem dos substratos têxteis numa solução de hidróxido de sódio em ebulição sendo depois realizada a mordentagem com o alúmen ou os taninos. O tingimento foi realizado numa razão entre substratos e soluções de tingimento 1:20 (m/V) à temperatura ambiente, aumentando gradualmente a mesma até ebulição e ficando a essa temperatura durante 1 hora. Da avaliação dos substratos tingidos quanto à sua capacidade de proteção UV não se obteve substratos de algodão a atingir o valor de proteção mínimo. No entanto, foi possível obter proteção UV no tecido de linho tingido com extrato de alfazema, obtendo UPF 15 a 24.

Outro caso de estudo, pelos autores Silva, et al., explora a produção de malha de algodão com propriedades antimicrobianas e proteção UV a partir do tingimento com

extrato de folhas de eucalipto.²⁸ Neste caso, os extratos foram obtidos a diferentes temperaturas entre 50 e 100 °C adicionando 20 g de folha de eucalipto esmagadas a 1 L de água destilada. A extração foi realizada num banho termostático com agitação por 60 minutos. O extrato foi testado quanto à sua atividade antimicrobiana, demonstrando atividade contra *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* e *Candida albicans*. O processo de tingimento foi realizado testando temperaturas entre 70–100 °C, pH entre 4,5–10,0 e a influência de eletrólitos adicionando 5-20 g/L de cloreto de sódio à solução de tingimento. Também foi testada a utilização de quitosano como pré-tratamento do substrato de algodão. Do tingimento foi possível obter solidez aceitável, propriedades antimicrobianas e proteção UV. As malhas tingidas mostraram atividade antibacteriana contra *S. aureus* e *C. albicans*, não demonstrando inibição contra *E. coli*. Foi também possível desenvolver malhas tingidas que demonstrassem proteção UV entre UPF 15 a 50. Neste estudo, a utilização de quitosano como pré-tratamento provou ser mais eficaz que a utilização de eletrólitos permitindo uma maior absorção da solução de tingimento. O quitosano poderia assim substituir o uso de elevadas quantidades de sal no processo de tingimento, tornando-o mais sustentável.

Um estudo sobre o bagaço de uva pelos autores Fonseca, et al. explorou o uso de bagaço de uva como base para tingimento têxtil, valorizando este tipo de resíduo.⁶² Foram utilizados como substratos têxteis de algodão (natural e cationizado) e lã. O processo de extração do bagaço de uva foi realizado utilizando a água como solução de extração a diferentes valores de pH (pH = 2,4, pH = 8,0 e pH = 12,2). Foram adicionados 30 g de bagaço de uva a 500 mL de solução de extração, permanecendo a uma temperatura de 80 °C por um período de 3 horas. Outra solução de extração foi testada usando água e etanol (50% V/V), mantendo a temperatura e o tempo de extração. O extrato obtido foi posteriormente filtrado e concentrado num evaporador rotativo. A partir do extrato liofilizado foi preparada uma solução de tingimento por dissolução em 25 mL de água destilada e diluição de uma porção da solução 10 vezes. No processo de tingimento, amostras de substrato foram imersas na solução de tingimento sendo testadas duas condições de tingimento: 100 minutos a 50 °C e 320 rpm ou 200 minutos nas mesmas condições. Além dos testes de cor e solidez dos substratos têxteis tingidos, o extrato utilizado foi avaliado quanto à sua capacidade antimicrobiana contra *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*. Do teste a ambas as bactérias não foi possível observar a formação de uma zona de inibição, sendo apenas observada difusão de cor.

A folha de oliveira também foi outro recurso de origem natural alvo de estudos de extração para tingimento e funcionalização têxtil. Segundo o caso de estudo pelos autores Yilmaz, et al., a folha de oliveira foi alvo de estudo para tingimento e acabamento antibacteriano de tecidos de algodão.⁶³ A extração de compostos fenólicos da folha de oliveira foi realizada usando 1 L de água destilada para 40 g de material, num processo de 4 horas. O processo de tingimento dos tecidos de algodão foi realizado utilizando o extrato obtido ou a partir do resíduo moído sem extração com ou sem auxílio de mordentes. Os mordentes utilizados, com água como solvente, foram: 3% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 3% $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 3% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 3% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 3% ZnCl_2 , e 20% $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. O tingimento foi realizado num instrumento de tingimento laboratorial numa proporção entre tecido de algodão e extrato de 1:60 (m/V) ou adicionando o resíduo moído em água, 2,4 g por cada 1 g de tecido de algodão. O processo foi conduzido às temperaturas de 80 °C ou 100 °C. Os testes antibacterianos foram conduzidos para *Staphylococcus aureus* (S. aureus) e *Escherichia coli* (E. coli). Os resultados obtidos mostraram que as amostras têxteis tingidas apresentaram eficiências antibacterianas suficientes para S. aureus dependendo do procedimento de tingimento. O tingimento com extrato de folha de oliveira originou 99,99% e 99% de redução bacteriana a 80 °C e 100 °C, respetivamente. Utilizando diretamente as folhas de oliveira a redução diminuiu para valores de 90% e 65% a 80 °C e 100 °C, respetivamente. Resultados semelhantes foram obtidos para E. coli, apresentando 95% de redução para tingimento com extrato a 80 °C e 83% a 100 °C. Utilizando o resíduo triturado os valores diminuía para 70% e 68%, respetivamente. Os resultados demonstraram que o tingimento a 80 °C produziu melhor eficiência antibacteriana e o uso de extrato de folha de oliveira garantiu uma redução bacteriana mais elevada.

3. Materiais e métodos

Neste capítulo são referidos os materiais utilizados, assim como reagentes, resíduos e subprodutos, solventes e instrumentação utilizados em todos os processos de extração, preparação e funcionalização das malhas de algodão, assim como os respetivos procedimentos. Também são descritas as técnicas de caracterização das malhas obtidas e os métodos de avaliação das propriedades antibacteriana, antioxidante, hidrofobicidade e proteção à radiação UV.

3.1. Materiais, reagentes e solventes

Os reagentes cloreto de colina 98+% ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$), ácido láctico 90% DL ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$), persulfato de potássio 97% ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), ABTS (ácido 2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolina-6-sulfónico) 98%, *D*-(+)-glucose anidra 99% ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) e sacarose ultrapura 99% ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) foram adquiridos à Thermo Scientific. O ácido cítrico anidro ($\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$) foi adquirido à Labkem. O glicerol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) foi adquirido à HiMedia. O fosfato de potássio dibásico (K_2HPO_4) e carbonato de sódio anidro (Na_2CO_3) foram adquiridos à Sigma Aldrich. O fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4) e reagente de Folin Ciocalteu foram adquiridos à Panreac. O ácido acético glacial 99,7% ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) e hidróxido de sódio granulado (NaOH) foram adquiridos à Fisher Scientific. O etanol absoluto ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) foi adquirido à Carlo Erba. A *D*-(-)- frutose >99,0% ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) foi adquirida à TCI. A acetona (CH_3COCH_3) foi adquirida à Labchem. O Optifix TPS Liq foi adquirido à ClaryChem. O Kemic Pret FF 01 foi adquirido à ADI Center Portugal. O Aquiprime PG foi adquirido à Aquitex. O Denimcol fix-gf foi obtido à Tintex textiles. A solução aquosa de hidróxido de sódio 50% (NaOH) foi adquirida à João Manuel Lopes de Barros, Lda. O detergente ECE não fosfatado foi adquirido à Charles Small. O quitosano cg1600 foi adquirido à ChitoClear, Primex. O alúmen de potássio ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) foi adquirido à Sameca PQ.

A funcionalização dos substratos têxteis foi realizada com recurso a extratos de vários resíduos de plantas e frutas. Os resíduos utilizados encontram-se referidos na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Resíduos e subprodutos utilizados e os seus fornecedores

Resíduos e subprodutos	Fornecedor
Alfazema – <i>Lavandula sp.</i>	Ervital (Viseu, Portugal)
Bagaço de uva – <i>Vitis sp.</i>	Soalheiro (Melgaço, Portugal)
Casca de maçã – <i>Malus domestica</i>	Decorgel (Trofa, Portugal)
Dreche	Cerveja Letra (Braga, Portugal)
Folha de eucalipto – <i>Eucalyptus globulus</i>	Caima (Santarém, Portugal)
Folha de oliveira - <i>Olea europaea L.</i>	Obtido internamente
Lúpulo - <i>Humulus lupulus</i>	Cerveja Letra (Braga, Portugal)
Tabaco - <i>Nicotiana tabacum</i>	Cetarsa (Cáceres, Espanha)

O substrato têxtil utilizado foi malha Jersey 100% algodão branqueada com gramagem de $157,0 \pm 0,2$ g/m².

3.2. Pré-tratamento do algodão

Os substratos têxteis de algodão foram alvo de pré-tratamentos com o intuito de melhorar a sua afinidade para com os agentes funcionais. As malhas foram sujeitas a tratamentos de mordentagem com alúmen e a modificação de superfície por cationização com cationizante comercial ou com quitosano. A mordentagem com alúmen foi realizada numa concentração de 10 g/L em água, pH=3,7, para uma proporção de 1:50 (m/V), isto é, por cada 1 g de substrato têxtil adicionaram-se 50 mL de solução. As condições de tratamento foram 30 minutos a 60 °C com agitação a 20 rpm. Já a cationização foi realizada utilizando o cationizante Denimcol Fix-GF, também com uma proporção de banho de 1:50 (m/V) e adicionando cationizante a 4% da massa do substrato. A solução preparada foi ajustada a pH=9,0 com hidróxido de sódio 50%, e recurso a um medidor de pH inoLab 7110, e as condições de tratamento foram 20 minutos a 50 °C com agitação a 20 rpm. Estes pré-tratamentos foram realizados numa Mathis Labomat BFA8-39893, BFA24-90503 ou BFA12-74696, por esgotamento em copos de 100 mL, como representado na Figura 3.1. Após o processo de esgotamento, os substratos têxteis foram alvo de uma lavagem manual, sendo passados por água corrente e secos à temperatura ambiente.

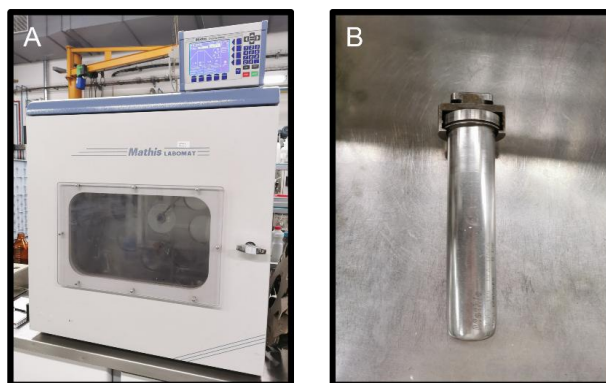


Figura 3.1 – A) Mathis Labomat BFA24-90503 e B) Copo de 100 mL utilizado em Mathis Labomat.

O processo de pré-tratamento com quitosano foi realizado a partir da preparação de uma solução de 0,5% (m/V) de quitosano em 1% (V/V) de ácido acético, pH=3,7, e posterior impregnação dos substratos têxteis. Para tal, foi medida a massa dos provetes de algodão secos que foram depois submersos na solução de quitosano durante 5 minutos e, posteriormente, passados num Foulard Mathis HVF 27291, Figura 3.2A, a uma pressão de 2 a 4 bar e velocidade de 2 m/min. Após este processo voltou-se a medir a massa dos substratos têxteis em húmido de forma a calcular o *pick-up*. Na impregnação, o *pick-up* representa a taxa de absorção do substrato após passagem pelo Foulard, devendo estar entre os 80-90%. Este é calculado pela Equação (3.1).

$$pick - up = \frac{m_{húmido} - m_{seco}}{m_{seco}} \times 100 \quad (3.1)$$

em que $m_{húmido}$ é a massa do substrato têxtil após submersão na solução e m_{seco} é a massa do substrato têxtil antes do processo de submersão, estando seco. Estando o *pick-up* dentro do intervalo pretendido, procedeu-se à termofixação do têxtil por 5 minutos a 150 °C, num secador Mathis DHE 51991, Figura 3.2B.



Figura 3.2 – A) Foulard Mathis HVF 27291; B) Secador Mathis DHE 51991.

3.3. Processos de extração

De modo a tirar o máximo benefício dos resíduos e subprodutos abordados, foram testados diferentes tipos de extração, para averiguar quais as soluções mais promissoras para a extração de diferentes compostos bioativos. Foram testadas soluções mais comuns, como água, solução hidroetanólica contendo hidróxido de sódio 0,3 mol/L ou solução de acetona com água e ácido acético (solução de acetona) na proporção volúmica 70:29,5:0,5, sendo também testados solventes eutéticos. As extrações com água ou solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L foram realizadas para todos os resíduos e subprodutos, enquanto a extração com solução de acetona foi apenas testada para o bagaço de uva e os solventes eutéticos foram testados para a casca de maçã. As extrações com os solventes eutéticos foram realizadas num Sonicador Qsonica Q700-220 e as restantes extrações foram testadas em Mathis Labomat, por agitação mecânica.

O procedimento para a extração aquosa seguiu a metodologia descrita na referência ²⁸. A extração foi realizada adicionando 20 g de resíduo por cada litro de água e extraíndo a 100 °C por 30 minutos com agitação a 20 rpm. A extração com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L seguiu um protocolo interno do CITEVE. Preparou-se uma solução de hidróxido de sódio 0,3 mol/L contendo 20% (V/V) de etanol. A solução 0,3 mol/L de hidróxido de sódio foi preparada a partir do hidróxido de sódio granulado dissolvido em água e posteriormente foi adicionado etanol absoluto, numa proporção 1:4 (V/V), 1 mL de etanol por cada 4 mL de solução de hidróxido de sódio adicionados. Utilizando esta solução, a extração é realizada numa proporção entre massa de resíduo e volume de solução de 1:10. O processo decorreu por 60 minutos a 50 °C com agitação a 25 rpm. A extração com acetona seguiu a metodologia descrita na referência ²⁷. Foi preparada uma solução de acetona, água e ácido acético glacial 99,7% na razão volúmica de 70:29,5:0,5. A razão utilizada entre resíduo e solução de extração foi também de 1:10 (m/V) e o processo decorreu por 100 minutos a 45 °C com agitação a 25 rpm. Após as extrações, todos os extratos obtidos foram filtrados com um tecido de seda de forma a retirar as partículas maiores de resíduo e, de seguida, filtrados numa centrífuga Centurion C400 de forma ser possível retirar as partículas mais pequenas que estivessem presentes nos extratos naturais e que pudessem afetar a funcionalização.

As extrações com os solventes eutéticos seguiram a metodologia descrita na referência ⁴¹. Inicialmente foram preparados os vários solventes, indicados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Condições de síntese dos solventes eutéticos utilizados

NADES			
Composição	Razão molar	Acrónimo	% de água adicionada
Cloreto de colina:Glicerol	1:2	DES-1	0
Cloreto de colina:Ácido láctico	1:3	DES-2	0
Cloreto de colina:Ácido cítrico	1:1	DES-3	30
Glucose:Sacarose:Frutose	1:1:1	DES-4	50

Para a preparação destes solventes, os componentes foram colocados em frascos de vidro fechados, tendo em conta a sua razão molar e com a adição de diferentes percentagens (m/m) de água para diminuir a viscosidade. Foram considerados 5 g de cloreto de colina como massa inicial para teste da síntese dos NADES, assim como 5 g de glucose no caso do DES-4. Após se juntar os componentes em frascos de vidro com agitação magnética, cada frasco foi colocado num banho de água e mantido por 3 horas a 80 °C até ocorrer a formação de um fluido homogéneo, como representado na Figura 3.3.

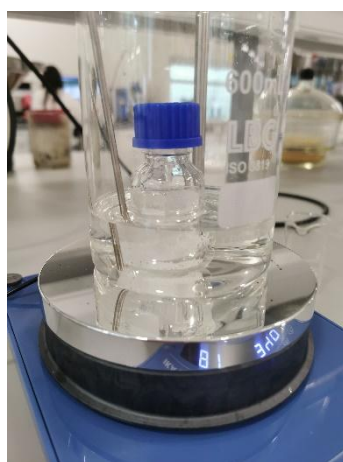


Figura 3.3 – Montagem realizada para a síntese dos NADES.

Tendo os solventes preparados, as extrações foram realizadas numa proporção entre massa de resíduo e volume de NADES de 1:30 (posteriormente foi testado 1:10), num gobelé. O gobelé foi colocado num banho de gelo, para contrariar o aquecimento do processo, sendo a sonda do sonicador introduzida a cerca de 2 cm a partir da superfície da solução de DES com a casca de maçã. Na Figura 3.4 está representada a montagem realizada para a extração.



Figura 3.4 – Montagem realizada para o processo de extração por sonicação.

O único parâmetro definido para a sonicação foi uma amplitude de 70% (de 700 W de potência), sendo os outros parâmetros automaticamente definidos pelo software do sonicador tendo em conta a viscosidade do meio. Cada extração teve um tempo total de 40 minutos com um ciclo de trabalho de 75%, ou seja, 45 segundos de pulso por cada minuto. Este ciclo de trabalho permite evitar o sobreaquecimento da sonda e uma maior eficácia do banho de gelo no que toca a controlar a temperatura de extração. Após o término das extrações, estas foram filtradas com o auxílio de uma bomba de vácuo e tecido de seda, que permitia a passagem do extrato ao contrário de filtros de papel.

Posteriormente, após a obtenção e caracterização de várias amostras, a extração por sonicação foi também testada usando as soluções de extração utilizadas na extração por agitação, como forma de comparação entre a extração por agitação e a extração por sonicação. Para isso, para resíduos específicos, foram testadas as soluções de extração aquosa, hidroetanólica com hidróxido de sódio 0,3 mol/L e com acetona. Para todas as soluções foi realizado o mesmo procedimento, seguindo a metodologia das extrações com os solventes eutéticos, apenas alterando a proporção

entre massa de resíduo e volume de solução para 1:10. O extrato obtido foi filtrado por centrifugação e utilizado para funcionalização nesse estado.

O rendimento das extrações seria calculado com base na massa de fenóis extraídos de cada resíduo/subproduto. No entanto, a quantidade de fenóis medida em cada resíduo/subproduto foi inferior à obtida em alguns extratos, o que sugere que não foi possível quantificar todos os fenóis presentes nos resíduos e subprodutos tratados. Assim, não foi possível calcular o rendimento de cada extração.

3.4. Caracterização dos solventes eutéticos

Para avaliar se a síntese dos solventes foi realizada de forma correta, estes foram caracterizados através de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) e Calorimetria de Varrimento Diferencial (DSC). Os espectros de infravermelho foram adquiridos num espectrofotómetro PerkinElmer Spectrum One, nos laboratórios do CITEVE, sendo efetuados 16 ciclos de varrimento no intervalo de 4000 a 600 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} . Os termogramas de DSC foram adquiridos num DSC 3+ da marca Mettler Toledo, nos laboratórios do CITEVE, de -50 °C a 400 °C e rampa de aquecimento de 10 °C/min, com nitrogénio como gás de purga.

3.5. Determinação da quantidade de fenóis nos extratos

A determinação da quantidade de fenóis presentes nos extratos foi realizada pelo método de Folin Ciocalteu.⁶⁴ Este é um método de referência para a determinação e quantificação de compostos fenólicos devido à sua simplicidade e reprodutibilidade. O reagente de Folin, oxidante, constituído por ácido fosfomolibdico ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) e ácido fosfotúngstico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$), reage com agentes redutores (antioxidantes), formando um complexo solúvel de cor azul (exemplo, Figura 3.5). Os fenóis e polifenóis enquadram-se nessa categoria, sendo dos antioxidantes mais importantes de origem vegetal. O reagente de Folin apresenta-se como uma solução amarela composta por compostos complexos que, reduzidos, formam um cromóforo azul com absorvância máxima a $\lambda = 765 \text{ nm}$.⁶⁴

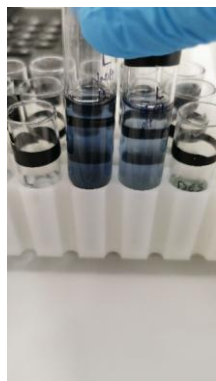


Figura 3.5 – Reação do reagente de Folin com agentes redutores formando um complexo de cor azul.

Foi preparada uma solução aquosa de Folin de concentração 0,5 mol/L (fator de diluição de 4). Como os fenóis reagem com o reagente de Folin apenas em condições básicas⁶⁴, pH=10, foi preparada uma solução de carbonato de sódio 3,8% (m/V) para realizar esse ajuste. A solução aquosa de carbonato de sódio apresenta concentração 0,36 mol/L.

Para quantificar a quantidade de fenóis nos extratos, colocaram-se 50 µL de cada extração num tubo de vidro e fez-se reagir com 1 mL de solução de Folin e 4 mL de solução de carbonato de cálcio 3,8%. Deixou-se reagir por 2 horas e, de seguida, leu-se a absorvância no comprimento de onda de 765 nm, num espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu UV-2600i. Em caso de obtenção de valores demasiado elevados de absorvância, procedeu-se à diluição das extrações, começando por uma diluição de fator 4. A análise da quantidade de fenóis no resíduo sólido tem o mesmo procedimento, fazendo reagir com o Folin, inicialmente, 10 mg de resíduo.

A quantificação dos fenóis presentes nos extratos foi realizada através de uma curva de calibração padrão de ácido gálico, padrão de referência para expressar atividade antioxidante.⁶⁴

3.6. Funcionalização dos substratos têxteis

A funcionalização dos substratos têxteis foi realizada principalmente por esgotamento e impregnação, em tudo semelhantes aos pré-tratamentos. As extrações aquosas, de solução hidroetanólica com hidróxido de sódio 0,3 mol/L e de solução de acetona foram testadas como banhos para funcionalização dos têxteis por esgotamento e impregnação, enquanto as extrações com solventes eutéticos só foram testadas para

funcionalização por impregnação devido à sua viscosidade. Posteriormente, tal como a realização de extrações com os solventes mais comuns por sonicação, a funcionalização também foi testada com recurso a sonicação.

Os substratos têxteis funcionalizados foram:

- Malha de algodão sem pré-tratamento (controlo-CTRL)
- Malha de algodão com pré-tratamento de quitosano (Quito)
- Malha de algodão cationizada (CAT)
- Malha de algodão com pré-tratamento de alúmen (Al)

A funcionalização por esgotamento (Esg) foi realizada na Mathis Labomat. Neste caso, colocaram-se os diferentes substratos têxteis em copos de Mathis de 100 mL e adicionou-se em cada um deles os extratos obtidos, numa proporção 1:50, 1 g de substrato têxtil por 50 mL de extrato funcional. De forma a averiguar o efeito da alteração do pH no extrato na funcionalização das malhas de algodão, este processo foi realizado utilizando-se o extrato obtido, e o extrato com alteração de pH (realizado nas extrações aquosa ou solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L), permitindo a comparação entre ambas as funcionalizações. Os extratos de pH ácido (normalmente obtidos na extração aquosa, pH=4–5) tiveram o seu pH alterado para o intervalo 10–11 com recurso a hidróxido de sódio 50% e os extratos de pH básico (normalmente obtidos na extração alcalina, pH=10–11) tiveram o seu pH alterado para o intervalo 4–5 com recurso a ácido acético glacial 99,7%. Na malha controlo foi também testado o uso de alúmen como mordente aquando da funcionalização, isto é, adicionado ao extrato numa concentração de 10 g/L. As condições de tratamento foram de 60 minutos a 60 °C com agitação a 20 rpm. Após a funcionalização, as amostras obtidas foram alvo de uma lavagem manual, retirando o excesso de extrato através de uma passagem por água corrente, e secagem à temperatura ambiente. Desta forma, da funcionalização por esgotamento obtiveram-se dois conjuntos de amostras diferentes, como resumido na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Resumo dos diferentes substratos têxteis funcionalizados (pré-tratamento, solução de extração, pH do extrato) e o seu código de identificação

Substratos têxteis funcionalizados

Extração aquosa (AQ)	Extração com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L (NaOH)	Extração com solução de acetona (ACT)/Extração com NADES
- CTRL funcionalizado com extrato (CTRL B) - CTRL funcionalizado com extrato a pH=10–11 (CTRL BSCO) - CTRL funcionalizado com extrato e alúmen (CTRL AI) - Quito funcionalizado com extrato (Quito B) - Quito funcionalizado com extrato a pH=10–11 (Quito BSCO) - CAT funcionalizado com extrato (CAT B) - CAT funcionalizado com extrato a pH=10–11 (CAT BSCO) - AI funcionalizado com extrato (AI B) - AI funcionalizado com extrato a pH=10–11 (AI BSCO)	- CTRL funcionalizado com extrato (CTRL B) - CTRL funcionalizado com extrato a pH=4–5 (CTRL ACD) - CTRL funcionalizado com extrato e alúmen (CTRL AI) - Quito funcionalizado com extrato (Quito B) - Quito funcionalizado com extrato a pH=4–5 (Quito ACD) - CAT funcionalizado com extrato (CAT B) - CAT funcionalizado com extrato a pH=4–5 (CAT ACD) - AI funcionalizado com extrato (AI B) - AI funcionalizado com extrato a pH=4–5 (AI ACD)	- CTRL funcionalizado com extrato (CTRL B) - Quito funcionalizado com extrato (Quito B) - CAT funcionalizado com extrato (CAT B) - AI funcionalizado com extrato (AI B)

A funcionalização por impregnação (Imp) foi realizada por Foulard, sendo o seu procedimento idêntico ao processo de pré-tratamento com quitosano. Os substratos têxteis a funcionalizar foram submersos no extrato obtido durante 5 minutos e,

posteriormente, passados através dos rolos do Foulard Mathis HVF 27291 a uma pressão de 2 a 4 bar e velocidade de 2 m/min. Após este processo, procedeu-se à termofixação por 5 minutos a 150 °C, num secador Mathis DHE 51991. Os extratos usados foram os mesmos da funcionalização por esgotamento, bem como as alterações de pH ou a adição do mordente alúmen aquando da funcionalização, obtendo um conjunto de amostras idêntico ao indicado na Tabela 3.3, mas neste caso obtidos por impregnação ao invés de esgotamento. No caso da extração com os NADES, a funcionalização foi apenas realizada por impregnação, devido à viscosidade dos extratos obtidos.

De forma geral, as amostras obtidas foram identificadas por: resíduo/subproduto, solução de extração, método de funcionalização, substrato têxtil funcionalizado e pH do extrato (Tabela 3.3). Por exemplo, uma malha pré tratada com quitosano e funcionalizada com o extrato aquoso de folha de eucalipto pelo processo de esgotamento é identificada da seguinte forma: Eucalipto_AQ_Esg_Quito_B.

Posteriormente, e tal como para a extração por sonicação, também foi testada a funcionalização por sonicação para as amostras mais promissoras obtidas na funcionalização convencional, como forma de comparação. Esta funcionalização foi realizada de duas formas: (i) realização da extração no sonicador e posterior funcionalização do substrato também no sonicador, e (ii) realização da funcionalização do substrato em simultâneo com a extração no sonicador. Em ambos os casos, a extração seguiu o procedimento já referido anteriormente, tendo a extração decorrido durante 40 minutos com amplitude de sonicação de 70%, no mesmo Sonicador Qsonica Q700-220. Na funcionalização em simultâneo com o processo de extração, o substrato têxtil foi também adicionado ao gobelé onde se realizou a extração, ou seja, foi introduzido juntamente com a solução de extração e o resíduo. No caso em que a funcionalização foi realizada em separado, a extração foi realizada, filtrada e depois adicionada num gobelé juntamente com a malha a funcionalizar, sendo a funcionalização realizada nas mesmas condições da extração (por sonicador) durante um total de 20 minutos.

3.7. Solidez da funcionalização à lavagem

De forma a testar a solidez das funcionalizações, as amostras obtidas foram sujeitas a processos de lavagem. Estes foram realizados com recurso a um detergente padrão,

detergente ECE não fosfatado. Os ciclos de lavagem foram realizados numa razão de 1:100 (m/V) entre a malha funcionalizada e a solução de detergente, tendo esta sido preparada numa concentração de 4 g/L, por 20 minutos a 40 °C com agitação a 20 rpm. As lavagens foram realizadas numa Mathis Labomat, em copos de 100 mL. Após a lavagem, as amostras eram passadas por água e secas à temperatura ambiente.

Inicialmente foi realizada apenas uma lavagem às malhas funcionalizadas. Em caso de solidez à lavagem, as amostras foram sujeitas a um total de cinco ciclos de lavagem.

3.8. Aplicação de fixadores

Para as amostras mais promissoras, e com o objetivo de melhorar a solidez à lavagem e manutenção das propriedades obtidas, foram testados diferentes fixadores: Optifix TPS Liq, Aquiprime PG e a resina Kemic Pret FF 01. Paralelamente, foi testado o uso do alúmen como mordente após funcionalização.

O alúmen como pós-mordentagem foi testado nas malhas funcionalizadas sendo aplicado por esgotamento e impregnação. No caso do esgotamento, a pós-mordentagem foi realizada numa proporção de 1 g de substrato têxtil funcionalizado para 50 mL de solução de alúmen 10 g/L, a pH=3,7, durante 15 minutos a 70 °C com agitação a 20 rpm numa Mathis Labomat. Já por impregnação, no Foulard, também com uma solução de alúmen concentração 10 g/L, imergindo as amostras na solução por 5 minutos e, de seguida, passando pelo Foulard a uma pressão de 2 a 4 bar e velocidade de 2 m/min. A termofixação foi efetuada no secador a 150 °C por 5 minutos.

O fixador Optifix TPS Liq também foi testado por esgotamento e impregnação. Foi utilizada, por esgotamento, uma proporção de 1 g de malha funcionalizada para 50 mL de solução de fixador, com uma concentração de 3% em relação à massa do material a tratar. As condições de tratamento foram de 20 minutos a 40 °C com agitação a 20 rpm. Por sua vez, para tratamento por impregnação, foi preparada uma solução de 30 g/L de fixador Optifix, as amostras foram imersas durante 5 minutos nessa solução e posteriormente passadas pelo Foulard nas mesmas condições que pós-mordentagem com alúmen. Por fim, as amostras sofreram processo de secagem a 130 °C.

O fixador Aquiprime PG foi testado apenas por esgotamento, numa proporção de 1 g substrato funcionalizado para 50 mL de solução de fixador, com uma concentração de

5% em relação à massa do material a tratar e pH=6,4. O processo foi realizado durante 40 minutos a 40 °C com agitação a 20 rpm.

A resina, por sua vez, tinha a sua aplicação recomendada por impregnação. Uma solução 100 g/L foi preparada, tendo o seu pH sido ajustado ao intervalo 4-4,5, num medidor de pH inoLab 7110. As malhas foram, da mesma forma que nos outros fixadores, imersas na solução e, de seguida, passadas no Foulard em condições idênticas. Depois, as malhas sofreram um processo de secagem a 100 °C até estarem secas e um posterior processo de termofixação a 140 °C por 3 minutos. Os fixadores e a resina tiveram a sua aplicação seguindo o método recomendado pelas empresas fornecedoras.

3.9. Solidez da cor à luz

De forma a avaliar os efeitos da incidência da luz solar no substrato têxtil e na sua cor, amostras das malhas funcionalizadas foram aplicadas numa cartolina contendo recortes 4 cm × 2 cm que permitissem o contacto direto entre a luz solar e as malhas funcionalizadas, como representado na Figura 3.6. Este processo foi realizado nas amostras funcionalizadas com os extratos obtidos por extração aquosa ou com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L. As malhas foram expostas à luz solar por um período de 72 horas, sendo as cartolinas colocadas numa janela com boa exposição solar e as malhas isoladas de outro tipo de iluminação que não a luz do sol. Após o tempo de exposição, as amostras foram avaliadas visualmente e selecionadas, tendo em conta também a propriedade antioxidante, para a medição das coordenadas de cor e da força colorística.

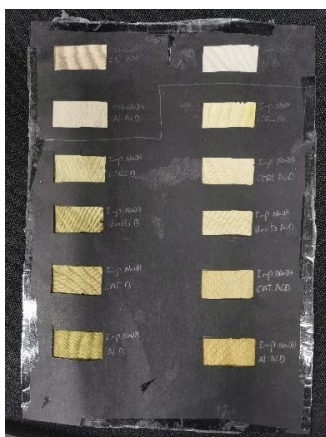


Figura 3.6 – Representação da preparação de substratos têxteis funcionalizados para exposição à luz solar.

3.10. Medição de coordenadas de cor e força colorística

Os extratos obtidos, além de terem compostos funcionais, também adquiriram cor proveniente dos resíduos. Desta forma, em alguns casos, através do processo de funcionalização dos substratos de algodão foi possível conferir-lhes cor. A cor adquirida foi avaliada segundo o método CIELAB com recurso a um espectrofotómetro Datacolor Spectro 750. A região da amostra a ser analisada foi colocada no espectrofotómetro em contacto com um feixe de luz no intervalo de comprimento de onda de 360 a 700 nm para uma área analisada USAV – 6,6 mm iluminado, 2,5 mm medido – obtendo-se valores das coordenadas $L^*a^*b^*$ e o valor para a força colorística (K/S). A coordenada L^* mede a luminosidade da amostra, enquanto a^* e b^* medem a cromaticidade (tonalidade e croma), a^* no eixo vermelho-verde e b^* no eixo amarelo-azul,⁶⁵ Figura 3.7. A razão K/S entre o coeficiente de absorção (K) e o coeficiente de dispersão (S), é um valor utilizado para determinar a profundidade da cor de um substrato têxtil.⁶⁶

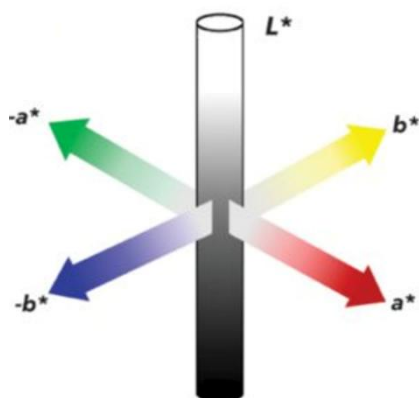


Figura 3.7 – Representação tridimensional do espaço de cor CIELAB. Adaptado da referência ⁶⁷.

Foram analisadas todas as malhas funcionalizadas, assim como as malhas mais promissoras após exposição à luz em termos de conjugação entre capacidade antioxidante e resultados da exposição.

3.11. Atividade antibacteriana

De modo a avaliar a atividade antibacteriana das amostras funcionalizadas e devido ao elevado número de amostras, procedeu-se a uma análise qualitativa do crescimento

de uma bactéria gram-positiva, neste caso *S. Aureus* (*Staphylococcus aureus*), por difusão em placa de ágar. Esta bactéria é gram-positiva.

Os testes qualitativos são úteis e rápidos quando é necessário analisar um elevado número de amostras. Este teste consiste na inoculação da bactéria em análise em placas de ágar, a aplicação dos substratos têxteis no mesmo e a posterior incubação em condições ideais de crescimento. Estes métodos avaliam a atividade antibacteriana pela formação de halo, ou seja, a ausência de crescimento de bactéria na zona e em volta do substrato.⁶⁸

Como meio de cultura para estes testes foi utilizado TSA (ágar trípico de soja). As placas para análise da atividade antibacteriana foram preparadas a partir da adição de 10 mL deste meio de cultura à base de ágar e, após secagem, a sua inoculação pela adição de mais 5 mL de TSA com adição de bactéria, 1 mL por cada 150 mL de meio de cultura. Após as placas estarem solidificadas, procedeu-se à aplicação de amostras das malhas funcionalizadas. Em cada amostra foram recortadas 3 subamostras circulares de 1 cm de diâmetro que foram aplicadas na placa de ágar até aderência total. As placas já com as amostras aplicadas foram depois colocadas numa estufa de incubação a 37 °C, permanecendo em incubação por um período de 18-24 horas. Após a incubação, procedeu-se à análise visual e qualitativa da atividade antibacteriana de cada amostra, pela verificação da existência ou ausência de um halo de inibição e pela verificação de existência ou ausência de inibição na superfície de contacto entre a amostra e o ágar.

Uma forma simples de quantificar a atividade antibacteriana é através do teste de difusão em disco de ágar. Este teste utiliza os halos de inibição formados para quantificar a atividade antibacteriana das amostras. Este teste foi realizado nas amostras obtidas através da metodologia descrita na referência ⁶⁹. A análise dos resultados é realizada da seguinte forma:

1. Medição do diâmetro da zona de inibição (d_{iz}) e do diâmetro do disco (d), com software adequado (neste trabalho, ImageJ). Representação na Figura 3.8.
2. Determinação do diâmetro normalizado do “halo” antibacteriano (nw_{halo}) de cada amostra através da Equação (3.2):

$$nw_{halo} = \frac{\frac{d_{iz} - d}{2}}{d} \quad (3.2)$$

3. Determinação da média e desvio padrão do diâmetro normalizado com os valores determinados de nw_{halo} para cada subamostra.

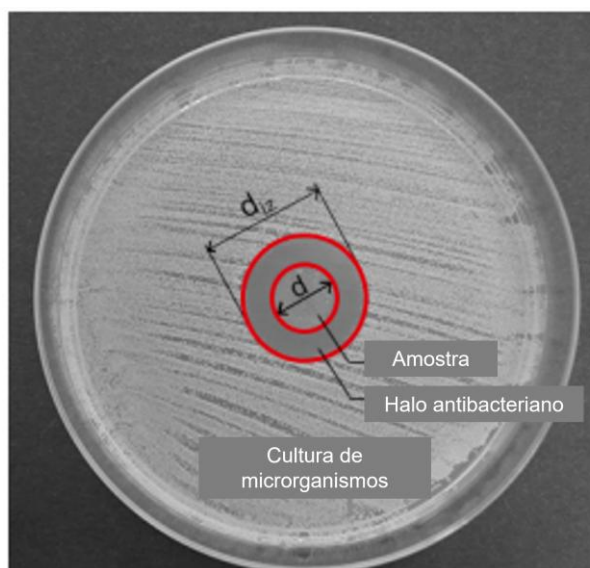


Figura 3.8 – Medições para o diâmetro normalizado do halo antibacteriano. Adaptado da referência ⁶⁹.

3.12. Atividade antioxidante

A atividade antioxidante pode ser avaliada a partir de vários métodos, sendo um dos mais utilizados a captura do radical 2,2'-azinobis(3-etilbenzotiazolina-6-acido sulfónico) (ABTS). Este radical apresenta uma tonalidade azul-esverdeado e a adição de substâncias com poder antioxidante (compostos dadores de hidrogénio, como compostos fenólicos) à solução provoca uma alteração estrutural traduzida na perda da cor, ou seja, na capacidade de absorção no comprimento de onda $\lambda = 734 \text{ nm}$ ⁷⁰, como é possível visualizar na Figura 3.9.

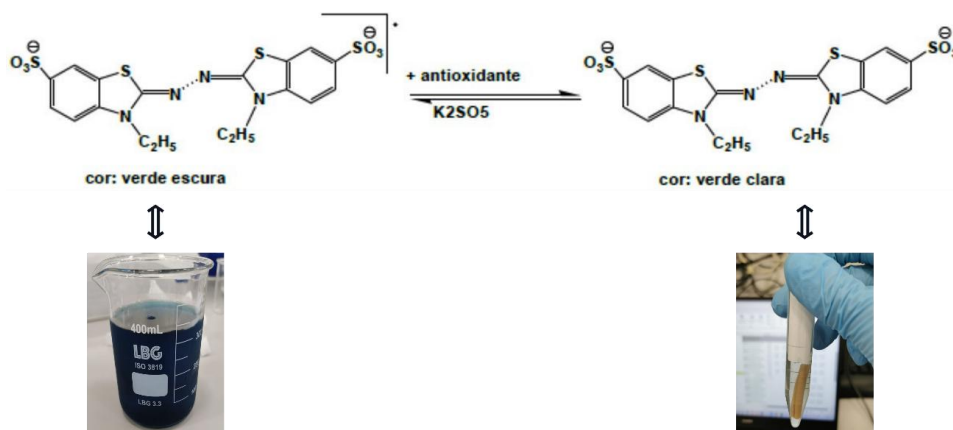


Figura 3.9 – Reação do radical ABTS ao reagir com um composto antioxidante, sofrendo alteração estrutural e perdendo a sua tonalidade azul-esverdeado. Adaptado da referência ⁷¹.

Para determinar a atividade antioxidante começou-se, primeiramente, por preparar uma solução-mãe de formação do radical ABTS^{•+} dissolvendo 0,0960 g de ABTS e 0,0165 g de persulfato de potássio 97% em 25 mL de água desionizada. Após preparação, esta solução ficou em repouso por 16 horas, à temperatura ambiente, na ausência de luz e com proteção de papel de alumínio. A solução de trabalho ABTS^{•+} foi obtida diluindo a solução-mãe com tampão fosfato 0,1 mol/L e pH = 7,4 até uma absorvância de $0,700 \pm 0,025$ a $\lambda = 734$ nm. A solução de tampão fosfato 0,1 mol/L e pH = 7,4 foi preparada através da preparação de soluções de fosfato de potássio dibásico (K_2HPO_4) 1 mol/L e fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4) 1 mol/L e posterior diluição. A análise das amostras têxteis/sólidas foi realizada medindo a massa de 0,125 g de amostra e adicionando 5 mL da solução de trabalho ABTS, deixando reagir por 30 minutos. Após o tempo de reação, a absorvância da solução foi medida a $\lambda = 734$ nm, assim como a absorvância controlo da solução de trabalho, num espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu UV-2600i. A atividade antioxidante foi calculada através da % de inibição do radical ABTS pela Equação (3.3):

$$\% \text{ Inibição} = \frac{Abs_{controlo} - Abs_{amostra}}{Abs_{amostra}} \times 100 \quad (3.3)$$

sendo $Abs_{controlo}$ a absorvância da solução de trabalho de ABTS e $Abs_{amostra}$ a absorvância lida para a amostra em estudo. Uma amostra pode ser considerada como sendo antioxidante quando apresenta uma percentagem de inibição superior a 80%, segundo estipulação interna do CITEVE.

As amostras analisadas quanto à propriedade antioxidante foram aquelas cuja funcionalização foi realizada com os extratos que apresentaram maiores quantidades de fenóis. As amostras que apresentaram um valor elevado de inibição foram testadas inicialmente após a realização de uma lavagem e as que continuaram a apresentar bom resultado foram submetidas a um total de cinco lavagens seguido de reavaliação da sua atividade antioxidante.

3.13. Hidrofobicidade

Todas as amostras foram testadas quanto à sua hidrofobicidade ou possível repelência a água. Como forma de seleção das malhas funcionalizadas com maior hidrofobicidade ou capacidade de repelência, realizou-se inicialmente um teste simples

de aplicação de uma gota de água (cerca de 40 μL) em vários pontos da malha (exemplo, Figura 3.10), medindo o tempo que a gota permanecia na superfície da malha sem nenhuma alteração visível. Este teste permitiu observar a homogeneidade das funcionalizações, assim como determinar de forma rápida as malhas de maior interesse em termos de hidrofobicidade. As malhas que ultrapassassem 1 minuto sem alteração visível da gota foram posteriormente analisadas no tensiómetro quanto ao ângulo de contacto entre a gota e a malha funcionalizada.



Figura 3.10 – Exemplo de um substrato têxtil funcionalizado com capacidade hidrofóbica.

Os melhores resultados foram analisados num tensiómetro ótico Biolin Scientific Attension Theta Flex Auto 1. Foi medido o ângulo de contacto aplicando uma gota de 3 μL na superfície de uma amostra das malhas seleccionadas, medindo o ângulo de contacto automaticamente através do software do tensiómetro.

3.14. Proteção à radiação UV

A proteção UV das malhas funcionalizadas foi analisada tendo como base a norma AS/NZS 4399:2017. Foi realizada uma análise inicial num espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu UV-2600i, usando uma esfera de integração para avaliar a capacidade de proteção à radiação UV das malhas funcionalizadas com extratos com maior conteúdo de fenóis. Cada malha foi colocada na esfera de integração, tendo em atenção a possibilidade de estar demasiado esticada ou dobrada (o que poderia afetar a medição), analisando-se a sua percentagem de transmitância entre $\lambda = 290 \text{ nm}$ e $\lambda = 400 \text{ nm}$. A radiação ultravioleta é constituída por três tipos: UV-A (315–400 nm), UV-B (290–315 nm) e UV-C (100–290 nm). A radiação UV-C é absorvida pela camada de ozono, enquanto as radiações UV-A e UV-B atingem a superfície da Terra e causam problemas

de saúde sérios, tais como cancro de pele, queimaduras solares e fotoenvelhecimento. Desta forma, é necessário prestar especial atenção na transmissão ultravioleta nos têxteis para a radiação UV-A e UV-B.⁵⁴ Tendo os valores de transmitância adquiridos seguiu-se a norma para calcular o fator de proteção UV (UPF) da malha, segundo o espectro solar de Melbourne, pela (3.4):

$$UPF = \frac{\sum_{290}^{400} E_{\lambda} \times S_{\lambda} \times \Delta\lambda}{\sum_{290}^{400} E_{\lambda} \times S_{\lambda} \times T_{\lambda} \times \Delta\lambda} \quad (3.4)$$

em que S_{λ} é a eficácia espectral eritemal relativa, E_{λ} é a irradiância espectral solar, T_{λ} é a transmitância espectral do item, $\Delta\lambda$ é a variação do comprimento de onda em nm e λ é o Comprimento de onda em nm.

As malhas que obtiveram resultados de UPF acima dos 50+ foram posteriormente enviadas para os laboratórios do CITEVE para voltarem a ser analisadas segundo a mesma norma, num analisador de transmitância UV labsphere UV-2000.

3.15. Caracterização dos resíduos/subprodutos e extratos

Os resíduos e subprodutos utilizados foram caracterizados quanto à sua morfologia por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM), num microscópio Hitachi FlexSEM 1000 no Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território da FCUP. As amostras foram alvo de sputtering de ouro de forma a se tornarem mais condutoras e as imagens foram adquiridas utilizando eletrões secundários. Foram utilizadas as ampliações de 100× e 1000×.

Os extratos obtidos, além da sua caracterização quanto ao seu conteúdo em fenóis, também foram caracterizados por espectroscopia FT-IR para extrações específicas. Os espectros de infravermelho foram adquiridos num espectrofotómetro PerkinElmer Spectrum BX do Departamento de Química e Bioquímica da FCUP, sendo efetuados 64 ciclos de varrimento no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} .

3.16. Caracterização das amostras funcionalizadas

As malhas funcionalizadas, para além da avaliação das propriedades antibacteriana e antioxidante, hidrofobicidade e proteção à radiação UV foram caracterizadas quimicamente por espectroscopia FT-IR e, quanto à sua morfologia, por SEM. Os espectros de infravermelho foram adquiridos num espectrofotómetro PerkinElmer Spectrum BX do Departamento de Química e Bioquímica da FCUP, sendo efetuados 64 ciclos de varrimento no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} . Quanto à morfologia por SEM, as malhas foram caracterizadas num microscópio Hitachi FlexSEM 1000 no Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território da FCUP. As amostras foram alvo de sputtering de ouro de forma a se tornarem mais condutoras e as imagens foram adquiridas utilizando eletrões secundários. Foram utilizadas as ampliações de 100×, 500× e 1000× e 5000×.

4. Resultados e discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos, assim como a discussão, de todo o processo de funcionalização de substratos têxteis, desde a caracterização dos solventes preparados e dos extratos obtidos até à caracterização das malhas funcionalizadas e análise das suas aplicações. Para permitir uma melhor compreensão dos resultados obtidos, esta secção foi dividida em duas partes – a caracterização e as aplicações.

4.1. Caracterização dos solventes, resíduos/subprodutos, extrações e malhas funcionalizadas

4.1.1. Caracterização dos NADES

a) Espetroscopia FT-IR

De forma a averiguar se a síntese dos solventes eutéticos foi corretamente realizada estes foram alvo de caracterização por espectroscopia FT-IR, de modo a confirmar a presença de interações entre o dador de hidrogénio e o aceitador. Os espectros para os DES 1 a 3 estão apresentados na Figura 4.1, incluindo os espectros dos componentes individuais.

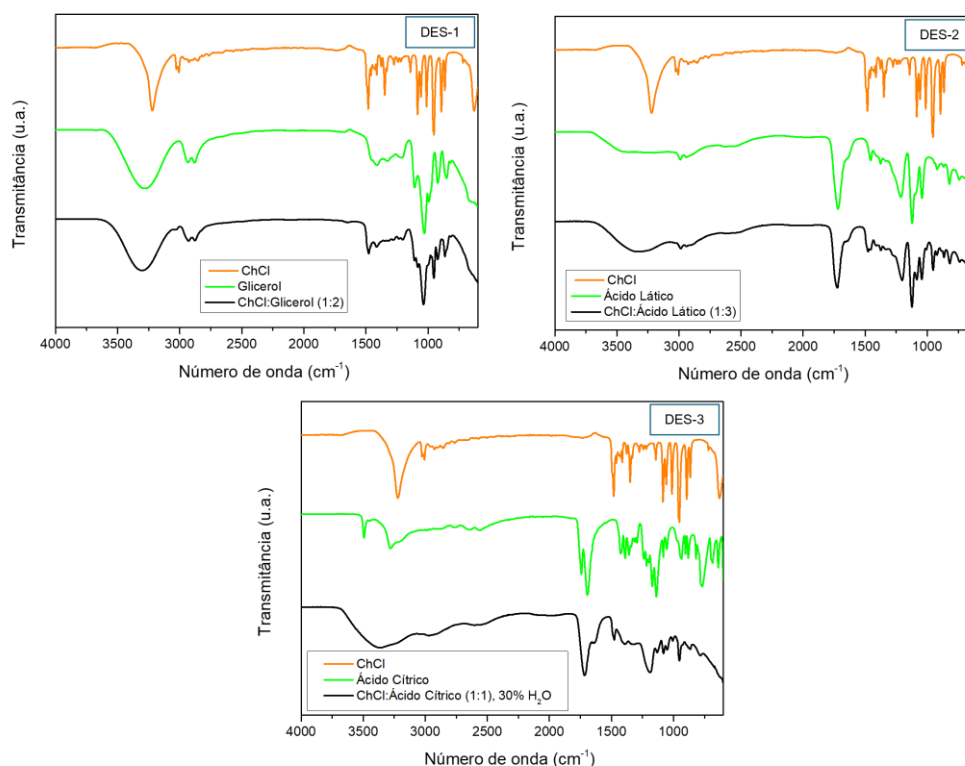


Figura 4.1 – Espectros FT-IR dos solventes eutéticos DES-1, DES-2 e DES-3 e componentes individuais.

Nos espectros FT-IR dos NADES é possível observar que a combinação dos dois componentes provoca alterações no respetivo espectro em comparação com os espectros individuais. O espectro do cloreto de colina apresenta uma banda a cerca de 3220 cm^{-1} correspondente à vibração de estiramento O–H, picos a 3005 cm^{-1} correspondentes a vibração de estiramento C–H, uma banda associada à vibração de deformação O–H a 1482 cm^{-1} e bandas características na região $1200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ associadas às vibrações de estiramento C–N e C–O.^{72–74}

Avaliando o espectro do glicerol é possível observar uma banda a 3286 cm^{-1} correspondente à vibração de estiramento O–H, uma banda a 2900 cm^{-1} característica da vibração de estiramento C–H e bandas na região $1200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ associadas a vibração de estiramento C–O–H. No espectro do DES-1 é possível observar sobreposição das bandas de ambos os constituintes, com mais preponderância para as relacionadas como glicerol devido à sua presença em maior quantidade. No entanto, são observáveis alterações como uma banda de estiramento O–H mais larga e deslocada para 3306 cm^{-1} , o que pode indicar a formação de ligações de hidrogénio entre o glicerol e o cloreto de colina.⁷³ Também é possível observar a ausência das bandas do cloreto de colina a 3005 cm^{-1} .

No espectro do ácido láctico é possível observar uma banda a 3447 cm^{-1} correspondente à vibração de estiramento O–H, picos na região de 2900 cm^{-1} característicos de vibração de estiramento C–H e bandas na região de $1200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ associadas a estiramento C–O e O–H. No espectro do DES-2 é possível observar sobreposição das bandas de ambos os constituintes, com mais preponderância para o espectro do ácido láctico devido à sua presença em maior quantidade. No entanto, são observáveis alterações como o alargamento e deslocamento da banda associada à vibração de estiramento O–H para 3325 cm^{-1} .

No espectro do ácido cítrico é possível observar um pico a 3491 cm^{-1} e uma banda a 3286 cm^{-1} correspondentes a modos de vibração de estiramento O–H, bandas a 2644 cm^{-1} e 2555 cm^{-1} correspondentes ao estiramento C–H, um pico a 1687 cm^{-1} correspondente ao estiramento C=O e bandas em torno de $1200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ associadas a vibrações de estiramento C–O e O–H. No espectro do DES-3 é visível a sobreposição das bandas de ambos os constituintes, mas com alterações importantes. São observáveis alterações como uma banda de estiramento O–H mais larga e deslocada para 3376 cm^{-1} , o deslocamento da banda do cloreto de colina a 3005 cm^{-1} para 2954 cm^{-1} , a diminuição de intensidade da banda a 1687 cm^{-1} e deslocamento para 1722 cm^{-1} e alterações nas bandas da região $1200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, como a diminuição do número de bandas, o que sugere a formação do solvente eutético.⁷⁴

O espectro do DES-4, formado por açúcares, está apresentado na Figura 4.2.

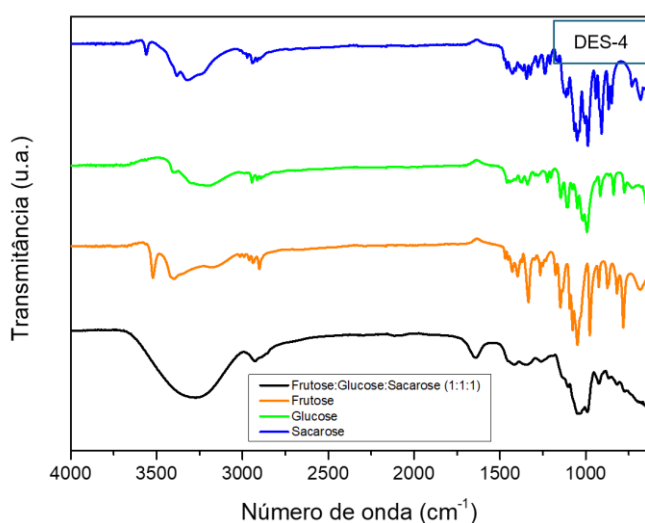


Figura 4.2 – Espectros FT-IR dos solvente eutético DES-4 e componentes individuais.

No espectro do DES-4 (obtido sem adição de água) é possível observar sobreposição das bandas dos constituintes, sendo observável alterações. A banda na zona dos 3500–3000 cm⁻¹ sofre alongamento, demonstrando a formação de mais ligações de hidrogénio e a síntese do DES. Outras alterações podem ser verificadas, como o surgimento da banda de vibração de deformação O–H a 1641 cm⁻¹. Na zona de impressão digital, entre 1500–1000 cm⁻¹, é possível observar o alargamento de algumas bandas no NADES em comparação com os compostos individuais, relacionadas com vibrações de estiramento C–O, O–H e C–O–C, resultantes de interações entre as moléculas dos açúcares.⁷⁵

b) DSC

Para verificar o sucesso da síntese dos solventes eutéticos também se procedeu à análise dos mesmos por DSC. Solventes eutéticos são misturas de compostos que apresentam um ponto de fusão inferior aos componentes individuais devido à criação de ligações de hidrogénio intermoleculares.⁷⁶ A deteção de pontos de fusão mais baixos nos DES sintetizados em comparação com componentes individuais confirma a correta síntese dos mesmos. Os pontos de fusão dos componentes individuais estão identificados na Tabela 4.1 segundo valores retirados da referência ⁷⁷.

Tabela 4.1 – Pontos de fusão dos compostos utilizados na síntese dos NADES ⁷⁷

Composto	Ponto de fusão (°C)
Cloreto de colina	305 (decompõe)
Glicerol	18,2
Ácido láctico	16,9
Ácido cítrico	153
Glucose	146 (decompõe)
Sacarose	181
Frutose	103

Os gráficos de DSC para cada um dos DES estão apresentados na Figura 4.3.

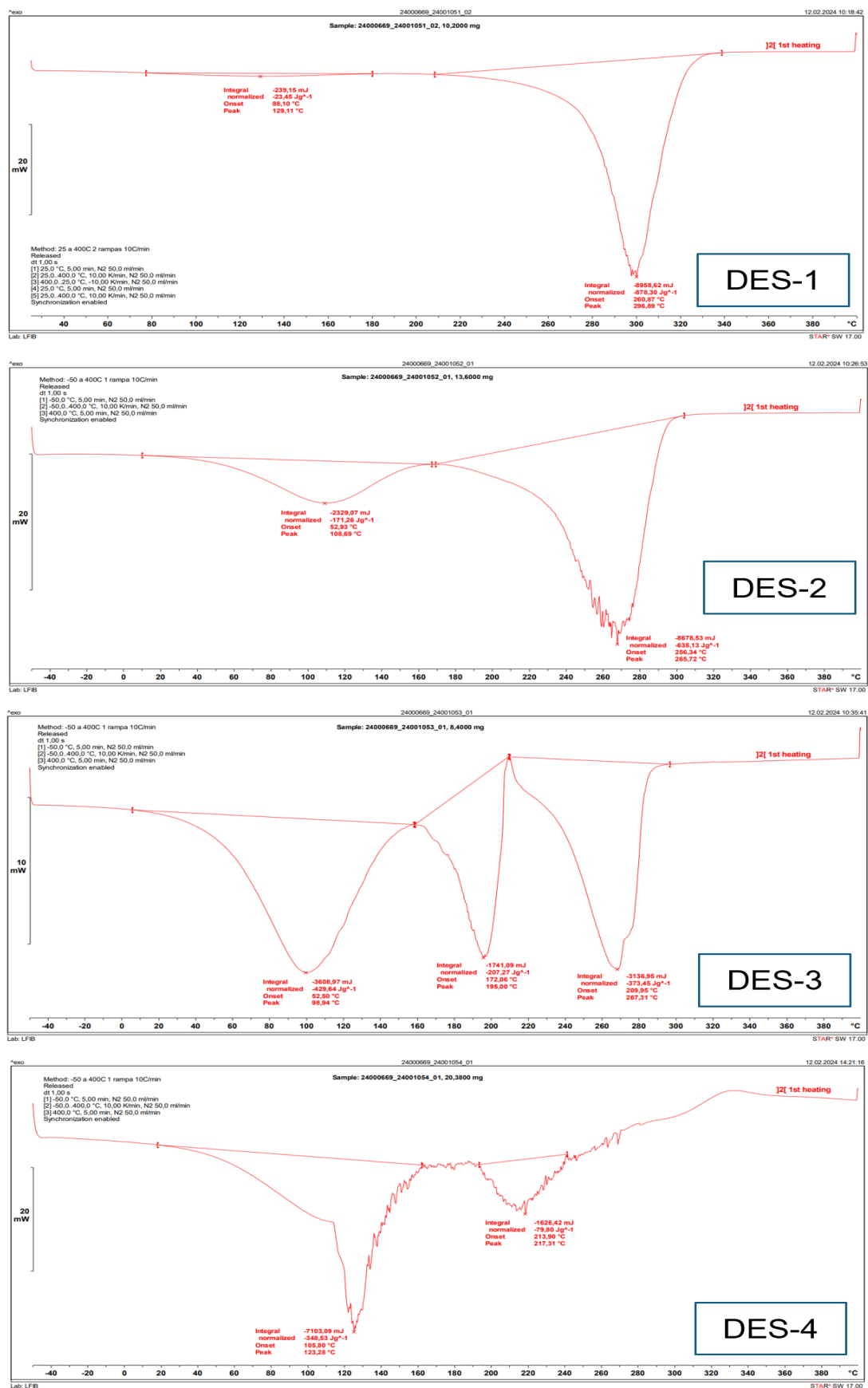


Figura 4.3 – Análise por DSC dos vários NADES sintetizados.

A partir do estudo de Silva, et al., em que se obteve os DSC para componentes puros (cloreto de colina, glicerol e ácido cítrico), foi observado um pico endotérmico a 65,11 °C para o cloreto de colina possivelmente indicador de uma fase de transição no arranjo cristalográfico.⁷⁸ Nos gráficos de DSC obtidos, este pico não é observado em nenhum dos DES contendo cloreto de colina, indicando que as suas moléculas estavam todas envolvidas em interações moleculares com os dadores de hidrogénio, produzindo soluções eutéticas. Nos vários DES é possível observar picos endotérmicos na região dos 70 a 130 °C resultantes da perda de água, ou seja, da água adicionada na síntese dos DES (DES-3 e DES-4) ou já possivelmente nos compostos individuais. No DES-4 é possível observar um pico exotérmico por volta dos 130 °C, podendo corresponder ao processo de cristalização onde as moléculas libertam energia para adotar uma estrutura mais ordenada. Segundo os estudos de Aroso, et al. e Mulia, et al., este processo pode ser observado em misturas eutéticas de viscosidade elevada devido à mistura incompleta dos componentes.^{78,79}

No DES-1 e DES-2 é possível observar, no segundo evento endotérmico a decomposição térmica dos NADES a valores próximos de 300 °C. No DES-4, o mesmo processo de degradação ocorre por volta de 213 °C. No DES-3 ocorre degradação térmica do NADES no terceiro evento endotérmico, a 267 °C.

4.1.2. Caracterização dos resíduos/subprodutos

Os vários resíduos e subprodutos utilizados neste trabalho foram alvo de caracterização por espectroscopia FT-IR com o intuito de realizar uma identificação inicial dos compostos que iriam ser extraídos.

Na Figura 4.4 encontram-se representados os espectros FT-IR de alfazema, bagaço de uva, casca de maçã e dreche, enquanto na Figura 4.5 encontram-se representados os espectros FTIR de folha de eucalipto, lúpulo, folha de oliveira e tabaco.

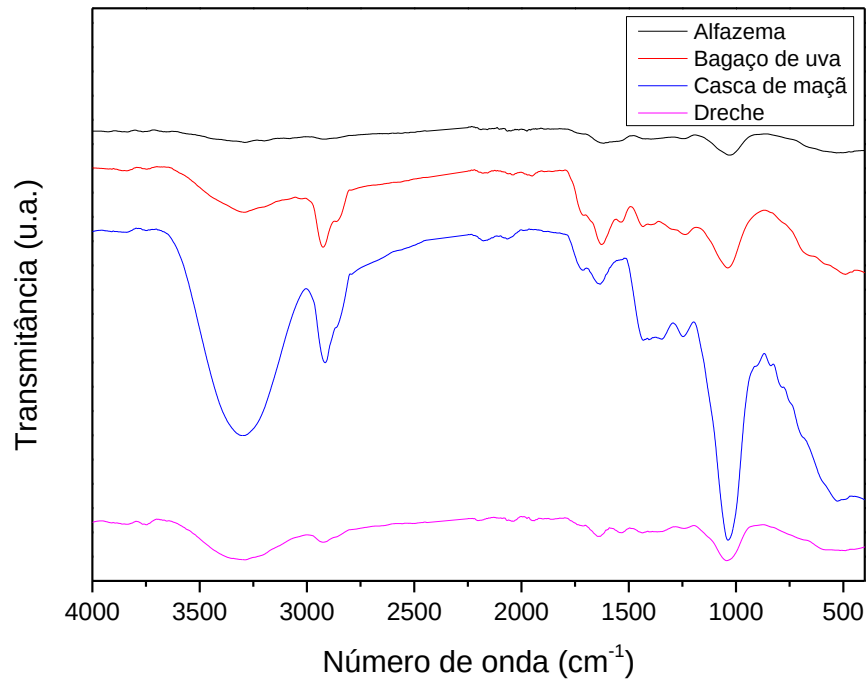


Figura 4.4 – Espectros FT-IR dos resíduos/subprodutos alfazema, bagaço de uva, casca de maçã e dreche.

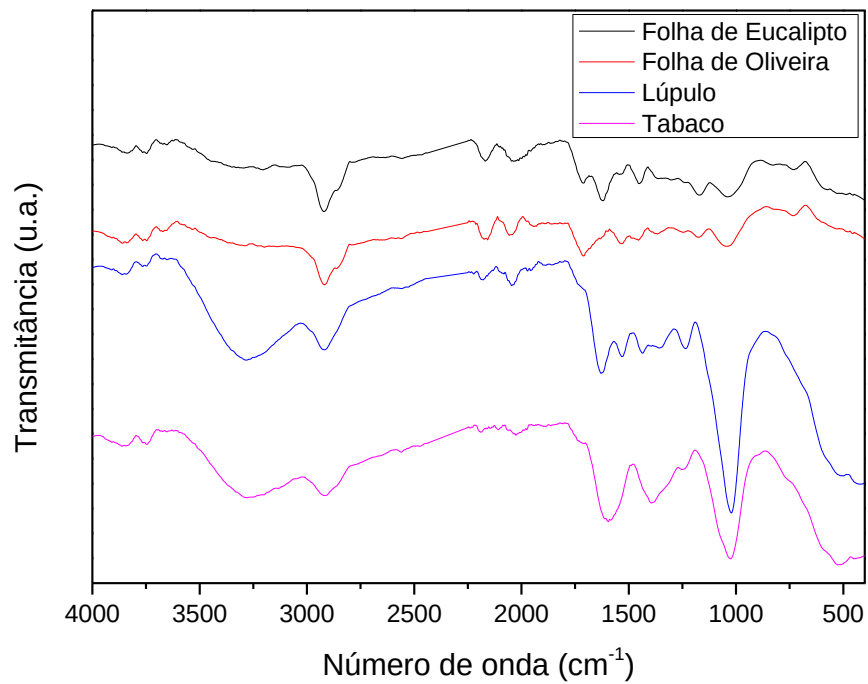


Figura 4.5 – Espectros FT-IR dos resíduos/subprodutos folha de eucalipto, lúpulo, folha de oliveira e tabaco.

Nos espectros FT-IR dos vários resíduos/subprodutos destaca-se a presença de várias semelhanças entre os mesmos. Na região de 3300 cm^{-1} é possível observar uma banda alargada nos vários espectros (não sendo muito visível nos espectros de alfazema, folha de eucalipto e folha de oliveira), derivada da vibração de estiramento da ligação O–H, podendo ser resultado de presença de ligações intermoleculares e da presença de água.^{80,81} Os picos na região de $1650\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, nomeadamente vibração de estiramento C=C ($1682\text{--}1615\text{ cm}^{-1}$), vibração de deformação C–H (1300 cm^{-1}) e vibração de estiramento O–H ($1100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$) podem ser indicativos da presença de anéis aromáticos^{80,81} Também é possível identificar a presença de banda na região de 2900 cm^{-1} associada à vibração de estiramento C–H. Sendo a estrutura base de fenóis definida pela presença de grupos OH e anéis aromáticos, os espectros apontam para a presença de compostos fenólicos nos resíduos/subprodutos abordados.

4.1.3. Caracterização dos extratos

Os extratos caracterizados por espectroscopia FT-IR foram aqueles cujos substratos funcionalizados apresentaram melhores resultados, ou seja, que apresentaram propriedades como atividade antibacteriana e/ou antioxidante, hidrofobicidade ou proteção contra a radiação UV. Estes resultados estão apresentados em 4.2. - Aplicações dos substratos funcionalizados. Os extratos caracterizados foram os obtidos a partir de folha de eucalipto e de lúpulo.

Os espectros dos extratos de folha de eucalipto e de lúpulo por extração usando solução hidroetanólica de hidróxido de sódio $0,3\text{ mol/L}$ estão apresentados na Figura 4.6.

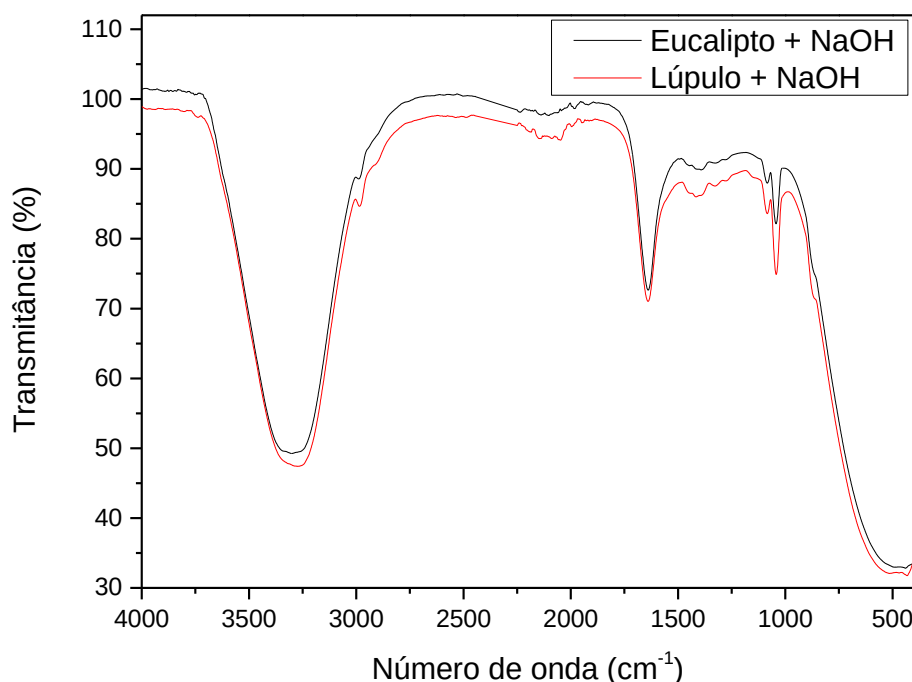


Figura 4.6 – Espectros FT-IR dos extratos de folha de eucalipto e lúpulo obtidos por extração com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L.

Analisando os espectros dos dois extratos é possível verificar uma semelhança bastante grande entre eles, apresentando picos nos mesmos números de onda e com intensidades semelhantes. A banda a 3300 cm^{-1} é característica de vibração de estiramento dos grupos O–H, estando presentes tanto nos fenóis extraídos como nos constituintes da solução de extração (água, etanol e hidróxido de sódio). Face à grande quantidade de solvente em relação aos fenóis extraídos, é expectável que a banda observada seja principalmente característica da solução de extração. O pico a 1050 cm^{-1} é característico do estiramento C–O dos álcoois, o que vai de encontro à utilização de etanol na solução de extração. A banda a 1640 cm^{-1} pode corresponder ao modo de deformação O–H da água.⁸²

Os extratos de folha de eucalipto obtidos por extração com sonicação também foram caracterizados por espectroscopia FT-IR. Foram analisados espectros dos extratos obtidos tanto por extração aquosa como por extração com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio a 0,3 mol/L, realizados através de agitação e sonicação. Os resultados estão representados na Figura 4.7.

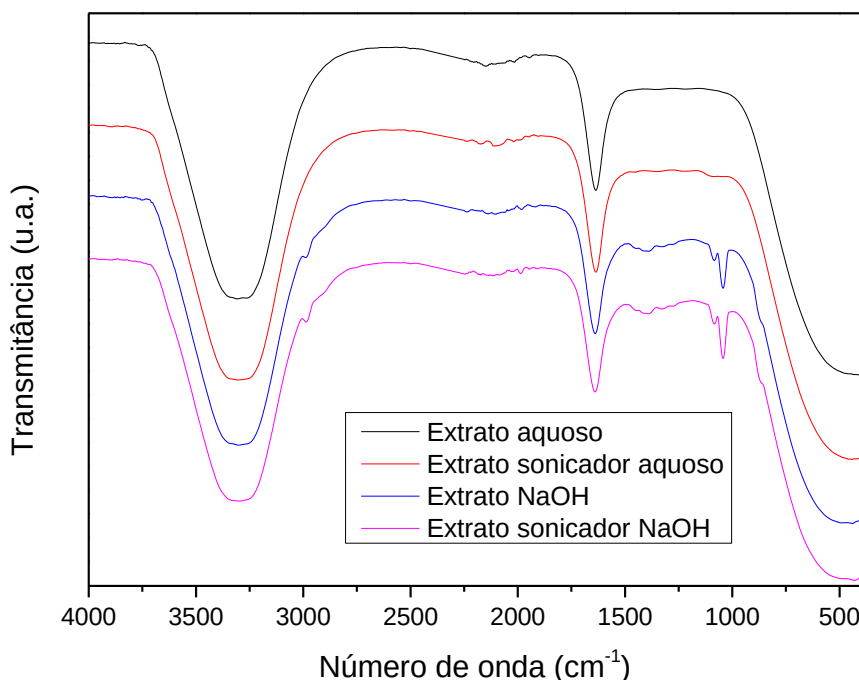


Figura 4.7 – Espectros FT-IR dos extratos de folha de eucalipto obtidos por extração aquosa e extração com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L, por agitação e sonicação.

Observando os espectros é possível verificar a semelhança entre extratos obtidos a partir da mesma solução de extração. Em todos os espectros é possível observar uma banda a 3500-3000 cm^{-1} característica de vibração de estiramento O-H e uma banda a 1630 cm^{-1} correspondente ao modo de vibração de deformação O-H, provenientes dos grupos O-H presentes nos constituintes do solvente. Nos espectros obtidos para os extratos aquosos, em comparação com os extratos obtidos por extração com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L, observa-se a menor intensidade da banda a cerca de 1050 cm^{-1} característico da vibração de estiramento C-O dos álcoois que é consistente com a utilização de água como meio de extração para os extratos aquosos. Comparando os espectros de extratos obtidos por agitação com os dos extratos obtidos por sonicação não é possível observar diferenças entre eles, apesar do extrato por sonicação aquoso apresentar uma concentração de fenóis 7,1 vezes superior ao extrato aquoso obtido por agitação, e o extrato por solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L por sonicação apresentar concentração de fenóis 3,2 vezes superior ao obtido por agitação, como será discutido em 4.2.1. – Conteúdo fenólico total – Extratos. Estes resultados reforçam a análise de que os espectros obtidos se devem aos constituintes das soluções de extração utilizadas (água, etanol e hidróxido de sódio).

4.1.4. Caracterização dos substratos têxteis funcionalizados

a) Espetroscopia FT-IR

Foram obtidos espectros de FT-IR da malha controlo, dos substratos pré-tratados e das amostras funcionalizadas com o intuito de analisar alterações na composição química da superfície da malha de algodão provocadas pelos pré-tratamentos ou pela funcionalização com os extratos, derivado de interações entre os fenóis e o algodão. Os espectros para comparação entre a malha controlo e as malhas pré-tratadas encontram-se representados na Figura 4.8.

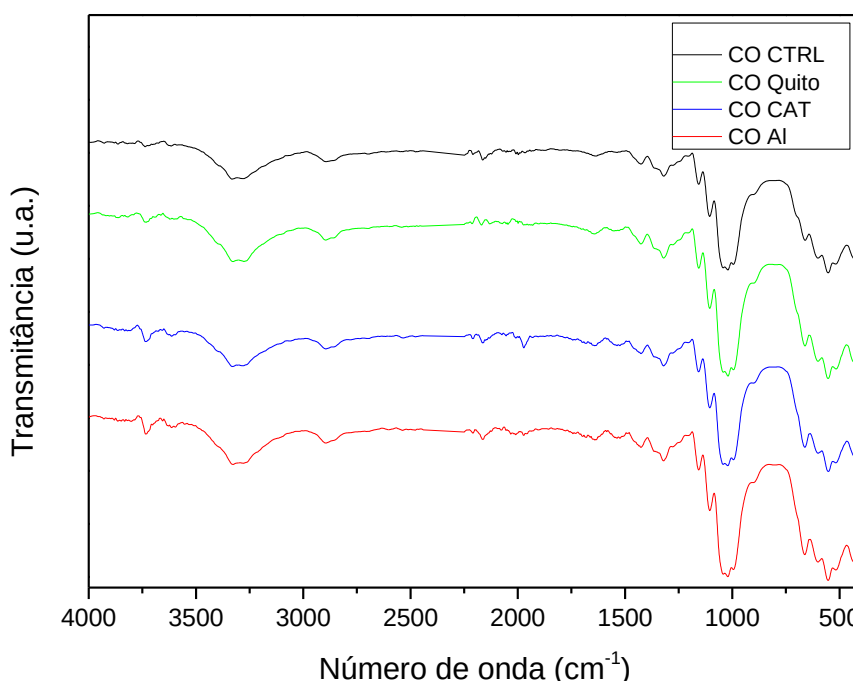


Figura 4.8 – Espectros FT-IR do substrato têxtil controlo e de substratos têxteis com os diferentes pré-tratamentos.

Não é possível observar diferenças substanciais entre o espectro da malha controlo e os das malhas com pré-tratamentos, sugerindo que esta mantém a estrutura. As fibras de algodão são compostas por 88%-97% de celulose⁸³, o que define o espectro da malha, sendo os restantes constituintes ceras, proteínas, pectina, lenhina e hemicelulose.^{83,84} A banda observada a 3300 cm^{-1} é característica da vibração de estiramento O–H da celulose (3 por monómero), lenhina e água. A banda a 2890 cm^{-1} é característica da vibração de estiramento C–H na celulose e hemicelulose, sendo que a ausência de um pico por volta de 1730 cm^{-1} , correspondente a vibração de estiramento C=O, pode

indicar um conteúdo baixo de hemicelulose, pois seria característico do grupo carboxilo da hemicelulose. O pico a 1634 cm^{-1} pode estar relacionado com a presença de água nas fibras de algodão (deformação O–H). A banda a 1426 cm^{-1} está associada à vibração de flexão simétrica de CH_2 na celulose, enquanto as bandas a 1365 cm^{-1} e 1320 cm^{-1} são relativas às vibrações de flexão dos grupos C-H e C-O dos anéis aromáticos na celulose, respetivamente. O pico intenso a 1021 cm^{-1} corresponde às vibrações de estiramento C-O e O-H do polissacarídeo na celulose. A inflexão a 898 cm^{-1} indica a presença de vibrações de deformação de ligações β -glicosídicas entre os monossacarídeos da celulose.⁸⁴

Relativamente aos substratos têxteis funcionalizados, selecionaram-se para caracterização por espectroscopia FT-IR os que foram funcionalizados com extratos de folha de eucalipto e lúpulo com extração por solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L, uma vez que apresentaram propriedades mais promissoras. No caso dos espectros das malhas funcionalizadas com o mesmo extrato em que houve variação do método de pré-tratamento não é possível observar diferenças relevantes mesmo variando o método de funcionalização (esgotamento ou impregnação). Devido à sua semelhança, foi selecionada uma amostra funcionalizada com cada um dos extratos (folha de eucalipto e lúpulo) de modo a comparar as duas funcionalizações por espectroscopia FT-IR. Primeiro foi comparado o espectro do têxtil funcionalizado com o extrato de lúpulo por impregnação com o da malha controlo (sem nenhum tratamento), encontrando-se os espectros apresentados na Figura 4.9.

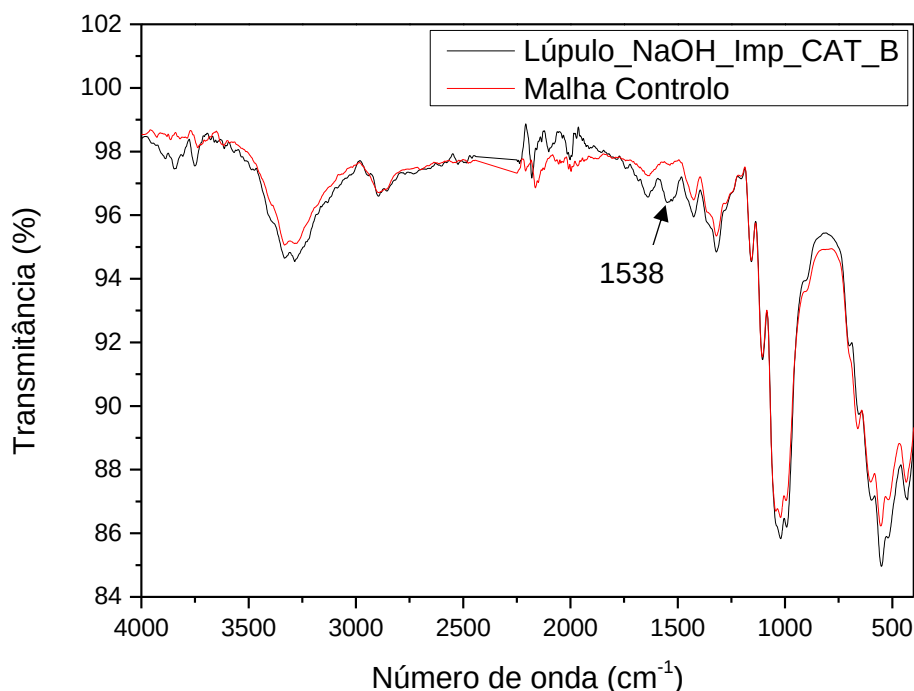


Figura 4.9 – Espectros FT-IR do substrato têxtil controlo e de um substrato têxtil funcionalizado por impregnação com extrato de lúpulo obtido por extração com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L.

É possível verificar o aumento de intensidade da banda a 1538 cm^{-1} (assinalada na Figura 4.9) no espectro da amostra funcionalizada, que pode ser atribuído aos grupos fenólicos que estavam presentes no extrato, uma vez que a região $1600\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ é característica das vibrações de anéis aromáticos. A banda observável a 1640 cm^{-1} , que sai de baixa intensidade, pode ser originária da absorção de água por parte do substrato têxtil (deformação O–H). O aparecimento de picos na região de $4000\text{--}3750\text{ cm}^{-1}$ pode ser causado por mudanças nas ligações de hidrogénio da celulose, consequência da reação competitiva entre grupos O–H intermoleculares da celulose e os grupos O–H ou disponíveis nos extratos.⁸⁵ Pode ocorrer sobreposição das bandas características da celulose com as bandas dos compostos fenólicos não sendo possível confirmar a funcionalização apenas a partir deste método. A análise das propriedades descritas na seção 4.2 – Aplicações dos substratos funcionalizados confirma a correta funcionalização dos substratos têxteis.

O substrato têxtil funcionalizado com extrato de lúpulo também foi comparado com o substrato têxtil funcionalizado com o extrato de folha de eucalipto por espectroscopia FT-IR, com os espectros representados na Figura 4.10.

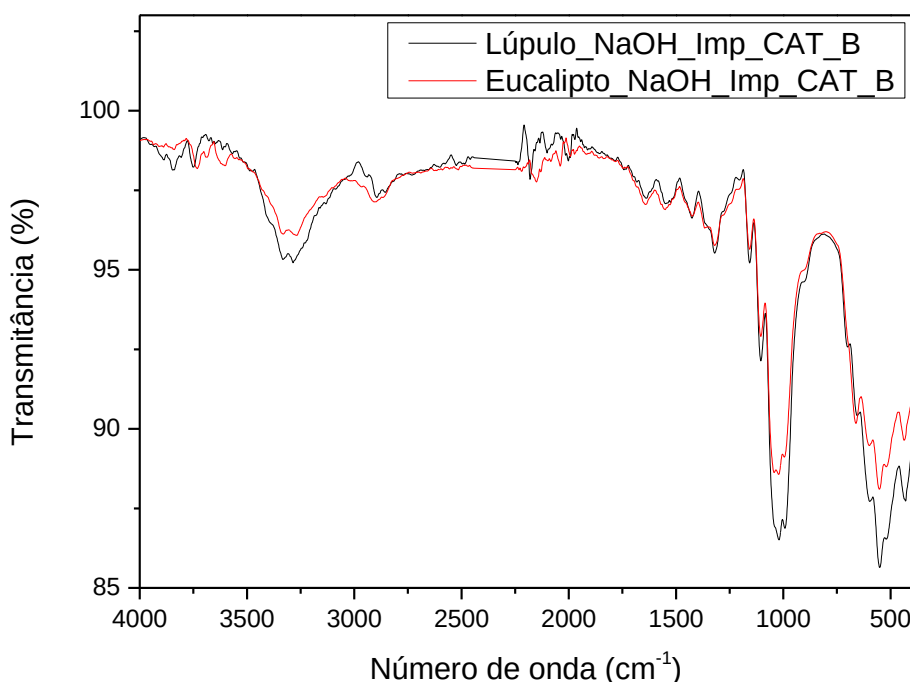


Figura 4.10 – Espectros FT-IR de um substrato têxtil funcionalizado por impregnação com extrato de lúpulo e um substrato têxtil funcionalizado por impregnação com extrato de folha de eucalipto, obtidos por extração com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L.

Entre os espectros dos substratos têxteis funcionalizados com extratos diferentes só é possível observar uma ligeira diferença de intensidade nas bandas, apresentando a amostra funcionalizada com extrato de lúpulo bandas mais intensas a 3309 cm^{-1} (estiramento O-H da celulose), 1025 cm^{-1} (estiramento C-O e O-H do polissacarídeo na celulose) e 550 cm^{-1} . Estas ligeiras variações podem estar relacionadas com alterações na superfície do substrato têxtil por funcionalização com extratos diferentes, não se observando outras alterações como desvio dos picos.

b) SEM

A morfologia de superfície dos substratos têxteis, desde a malha controlo a malhas com pré-tratamento e malhas funcionalizadas, também foi analisada com o intuito de avaliar se os pré-tratamentos ou as funcionalizações promovem alguma alteração na superfície do substrato têxtil de algodão. As imagens de SEM da malha controlo e dos substratos têxteis com os pré-tratamentos são apresentadas na Figura 4.11.

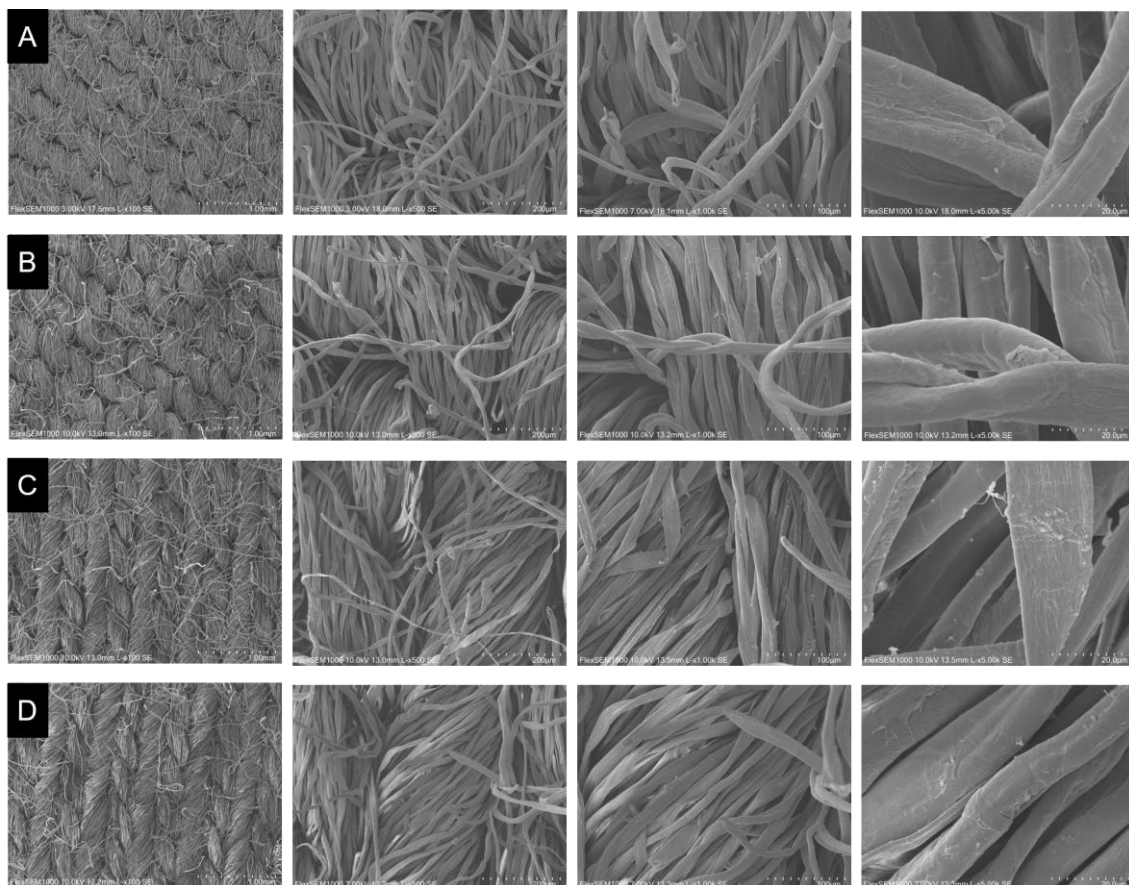


Figura 4.11 – Imagens de SEM de: A) substrato têxtil controlo; B) substrato têxtil com pré-tratamento com quitosano; C) substrato têxtil com pré-tratamento com cationizante comercial; D) substrato têxtil com pré-tratamento com alumínio. Ampliações de 100x, 500x, 1000x e 5000x, da esquerda para a direita.

As imagens de SEM dos substratos têxteis alvo de pré-tratamento apresentadas na Figura 4.11 não demonstram diferenças relevantes para com a malha de controlo (Figura 4.11A), exceto no caso do substrato têxtil com pré-tratamento com cationizante comercial (Figura 4.11C). Nesta malha pré-tratada é possível notar que as fibras de algodão não apresentam uma superfície tão lisa, sugerindo possivelmente o seu revestimento com polímero.

Para além dos pré-tratamentos também se obtiveram imagens de SEM de malhas após funcionalização com extratos de folha de eucalipto ou lúpulo com o intuito de averiguar possíveis alterações causadas pelas funcionalizações na superfície dos substratos têxteis. Os resultados estão apresentados na Figura 4.12.

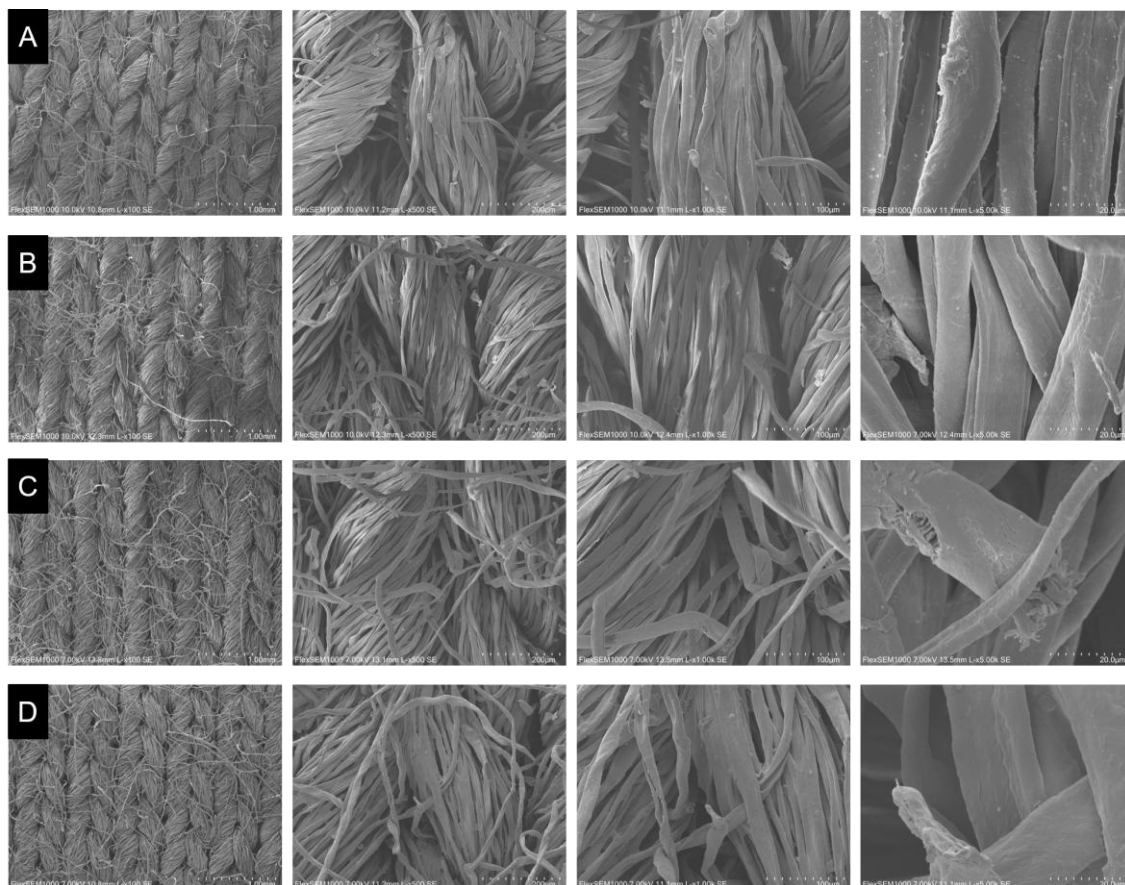


Figura 4.12 – Imagens de SEM de substratos têxteis funcionalizados com extratos de folha de eucalipto e lúpulo. A) Eucalipto_NaOH_Esg_Quito_B; B) Eucalipto_NaOH_Esg_CAT_B; C) Eucalipto_Aq_Sonicador_CAT_B e D) Lúpulo_NaOH_Imp_CAT_ACD. Ampliações 100x, 500x, 1000x e 5000x, da esquerda para a direita.

Nas micrografias dos substratos têxteis funcionalizados com extratos de folha de eucalipto e lúpulo é possível observar algumas partículas sobre as fibras das amostras Eucalipto_NaOH_Esg_Quito_B (A), Eucalipto_Aq_Sonicador_CAT_B (C) e Lúpulo_NaOH_Imp_CAT_ACD (D) da Figura 4.12. Estas partículas são provenientes dos extratos usados ou do pré-tratamento com cationizante comercial; no entanto, o mesmo não é observável na amostra Eucalipto_NaOH_Esg_CAT_B (Figura 4.12B). Esta pode conter menor teor de extrato funcionalizado, não sendo visível nas micrografias.

Por fim, foram obtidas imagens de SEM das amostras Eucalipto_NaOH_Esg_Quito_B e Eucalipto_Aq_Sonicador_CAT_B após ciclos de uma e cinco lavagens. Os resultados estão apresentados na Figura 4.13. Só foram obtidas micrografias após cinco ciclos de lavagem para a amostra Eucalipto_Aq_Sonicador_CAT_B, uma vez que esta evidenciou atividade antioxidante

após esses ciclos. A amostra Eucalipto_NaOH_Esg_Quito_B perdeu a sua hidrofobicidade após um ciclo de lavagem.

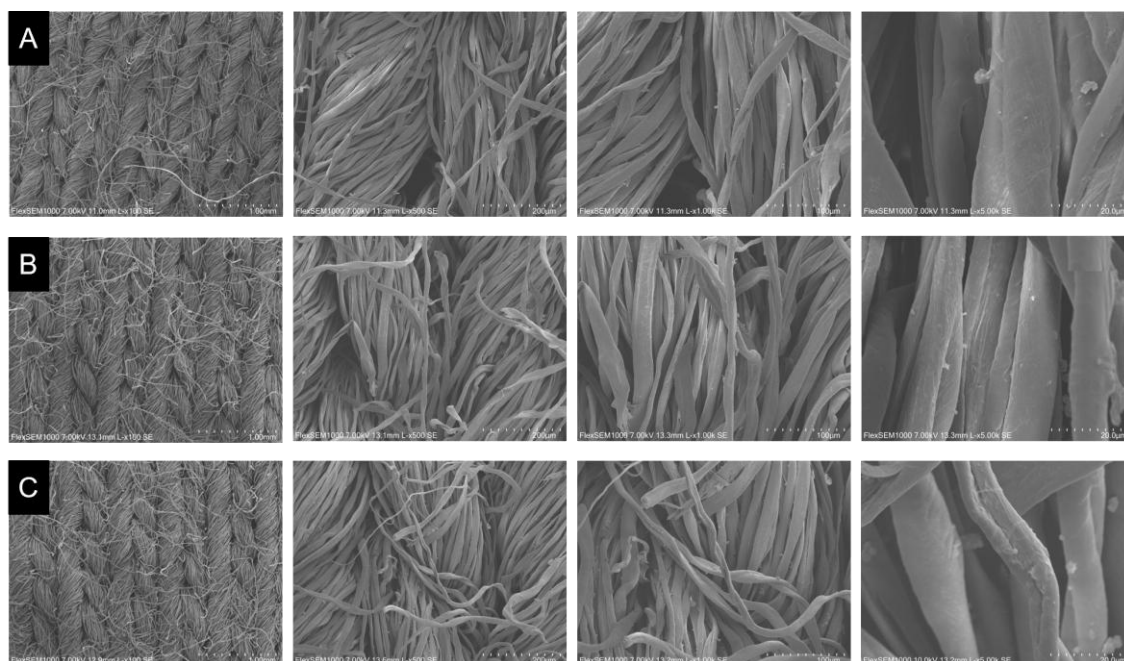


Figura 4.13 – Imagens de SEM de substratos têxteis funcionalizados com extratos de folha eucalipto após ciclos de lavagem: A) Eucalipto_NaOH_Esg_Quito_B com 1 lavagem; B) Eucalipto_Aq_Sonicador_CAT_B com uma lavagem e C) Eucalipto_Aq_Sonicador_CAT_B com cinco lavagens. Ampliações 100×, 500×, 1000× e 5000×, da esquerda para a direita.

Tanto após o processo de uma lavagem como de cinco lavagens não são verificadas alterações significativas na aparência superficial destes substratos têxteis funcionalizados.

4.2. Aplicações dos substratos funcionalizados

4.2.1. Conteúdo fenólico total - Extratos

Para a extração de compostos fenólicos, como referido, foram testadas várias soluções de extração: água, solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L, solução de acetona e os vários solventes eutéticos. Foram selecionadas estratégias distintas consoante o resíduo/subproduto: a água e a solução hidroetanólica de hidróxido de sódio foram testadas para todos os resíduos/subprodutos por agitação mecânica, enquanto a solução de acetona foi aplicada para o bagaço de uva testando

a metodologia da referência ²⁷. Os solventes eutéticos foram testados para a casca de maçã seguindo a metodologia da referência ⁴¹.

O conteúdo fenólico total foi avaliado pelo método de Folin⁶⁴ e com os resultados obtidos pretende-se compreender qual a estratégia mais adequada e eficiente para a extração de fenóis assim como os extratos mais promissores para a funcionalização. Desta forma, o conteúdo fenólico total foi determinado através da curva de calibração com padrão de ácido gálico representada pela Equação (4.1) e apresentada na Figura A1 do anexo 1.

$$Abs = 20,824m_{EAG} - 0,0109 \quad (4.1)$$

sendo Abs a absorvância lida para a amostra em estudo e m_{EAG} a massa de equivalentes de ácido gálico. O conteúdo fenólico total é determinado em mg de equivalentes de ácido gálico (EAG). Na Figura 4.14 encontra-se representada a concentração de fenol (CF) obtida em mg de EAG por litro de extrato, para os extratos com valores mais elevados em conteúdo fenólico.

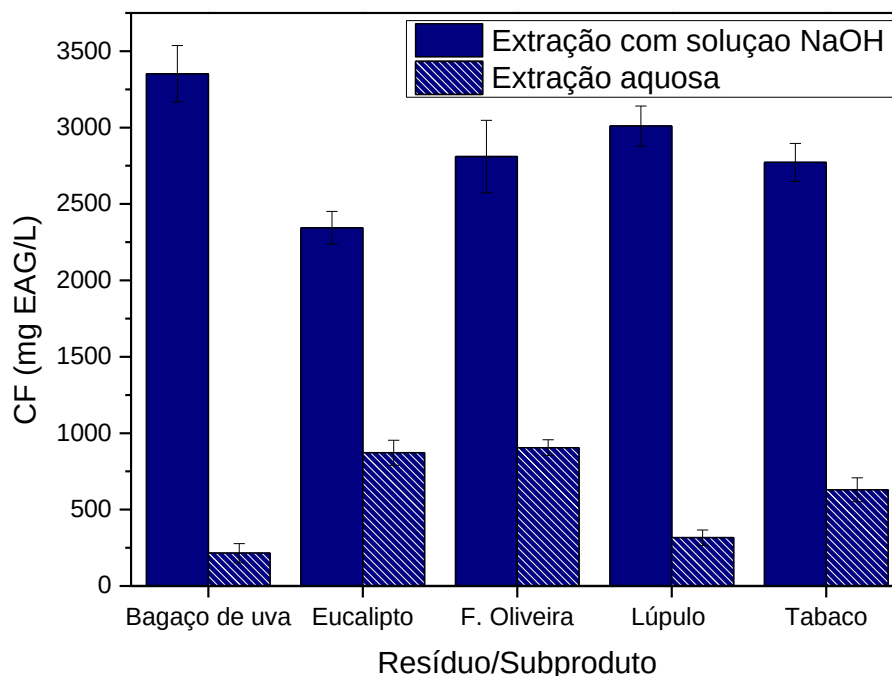


Figura 4.14 – Concentração de fenol presente em extratos obtidos por extração aquosa e extração com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L para diferentes resíduos/subprodutos, determinada através de três ensaios.

A análise por Folin dos extratos permite quantificar os compostos fenólicos extraídos dos resíduos/subprodutos e que serão utilizados para a funcionalização dos substratos têxteis. Os extratos com maior concentração de fenol foram obtidos a partir da extração com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L. A comparação entre os resultados de extração aquosa e os obtidos por extração com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L revela que a utilização de hidróxido de sódio auxilia na extração de compostos fenólicos. Os valores de concentração fenólica obtidos foram 2,6 (extrato de folha de eucalipto) a 15,6 (extrato de bagaço de uva) vezes superiores aos obtidos por extração aquosa. Entre todos os resíduos e subprodutos analisados, o extrato de bagaço de uva apresentou maior concentração de fenóis, atingindo os 3352 mg EAG/L. A diferença observada entre a extração aquosa e a extração com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L pode ser atribuída ao carácter ligeiramente ácido dos compostos fenólicos. O hidróxido de sódio presente na solução reage com os fenóis formando fenóxido de sódio, um sal solúvel em água.⁸⁶ Esta reação permite uma maior extração dos compostos fenólicos presentes nos resíduos e subprodutos estudados.

Após as extrações por agitação mecânica, a extração por sonicação foi testada com o resíduo de bagaço de uva e de folha de eucalipto. Como meio de comparação entre os dois métodos de extração, foram realizadas extrações com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L. Foi escolhida esta solução de extração devido à obtenção de uma maior quantidade de fenóis nos extratos obtidos por agitação mecânica. No entanto, também foi testada a extração aquosa com o intuito de observar se o auxílio de ultrassons aumentaria a quantidade de fenóis extraídos. É de interesse a exploração da extração aquosa devido à sua natureza ecológica, explorando formas que possam auxiliar na extração sem recurso a outros compostos. Na Figura 4.15 encontra-se representada a concentração de fenol pelos processos de agitação e sonicação para os extratos: bagaço de uva extraído com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L e folha de eucalipto extraída com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L e com água.

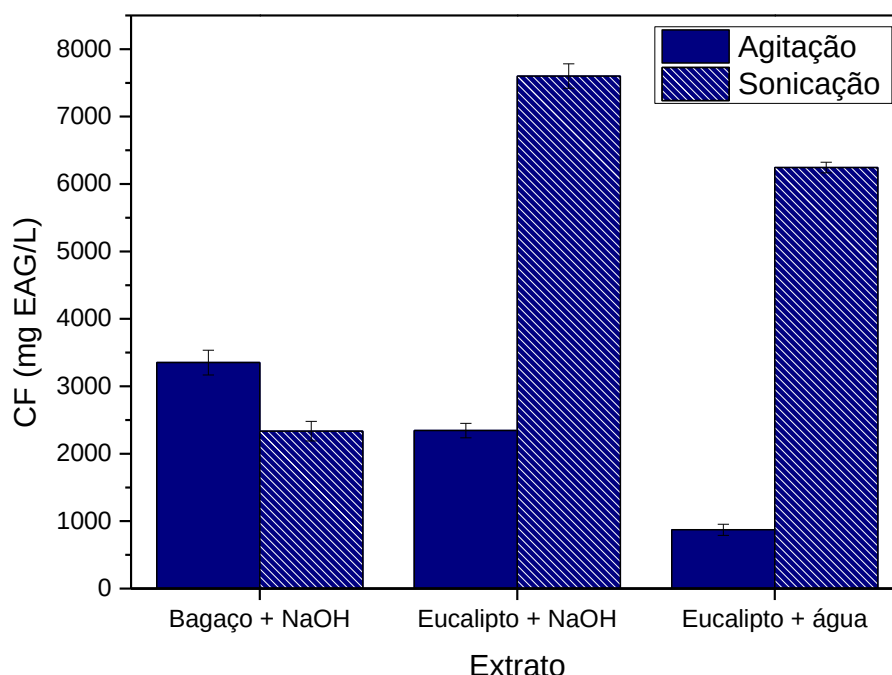


Figura 4.15 – Concentração de fenol presente em extratos obtidos por extração aquosa e extração com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L por agitação ou sonicação para bagaço de uva e folha de eucalipto, determinada através de três ensaios.

Os resultados obtidos pelo método de Folin indicam que a utilização do sonicador potencia a extração de compostos fenólicos, tanto na extração com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L como na extração aquosa, no caso da folha de eucalipto. Para o bagaço de uva, a extração por sonicação originou uma concentração de fenol 1,4 vezes menor que a extração por agitação mecânica (2334 vs. 3352 mg EAG/L). No entanto, para a folha de eucalipto, a extração com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L é potenciada por sonicação em comparação com extração por agitação mecânica (7601 vs. 2344 mg EAG/L), sendo a concentração de fenol obtida 3,2 vezes superior. A extração aquosa da folha de eucalipto é largamente potenciada por sonicação quando comparada com o extrato realizada por agitação mecânica (6245 vs. 872 mg EAG/L), originando uma concentração de fenol 7,1 vezes superior. A concentração de fenol obtida por sonicação com água é 1,2 vezes menor que a da extração por sonicação com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L (6245 vs. 7601 mg EAG/L). No entanto é 2,6 vezes superior à extração por agitação com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L (6245 vs. 2344 mg EAG/L). Este resultado é promissor para a

exploração da extração aquosa, pelo menos no caso da folha de eucalipto, conseguindo obter-se de forma mais ecológica compostos fenólicos em concentrações comparáveis aos obtidos com recurso a outras soluções.

Os extratos obtidos a partir de extrações com a solução de acetona também foram avaliados pelo método de Folin, tanto por agitação como com recurso ao sonificador, encontrando-se os resultados apresentados na Figura 4.16.

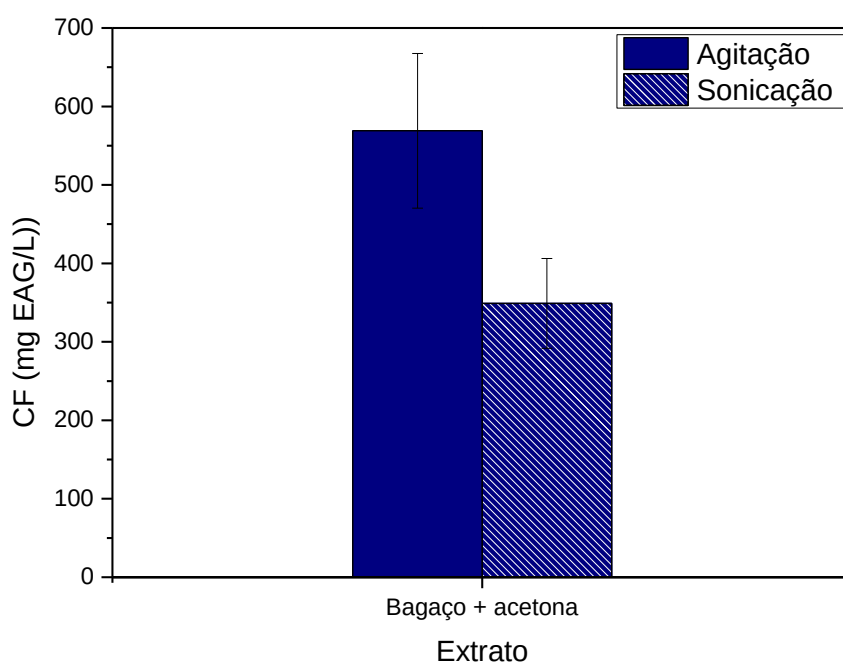


Figura 4.16 – Concentração de fenol presente em extratos obtidos por extração com solução de acetona para bagaço de uva, por agitação e sonicação, determinada através de três ensaios.

A utilização do meio de extração solução de acetona não originou valores elevados de fenóis extraídos, quando comparado com os resultados anteriores. Na extração por agitação foi obtida uma quantidade superior de fenóis em comparação com a extração por sonicação (569 vs. 349 mg EAG/L), seguindo a tendência da extração do bagaço de uva com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L. Obteve-se valores mais elevados para o método de extração tradicional, agitação, em vez do método de extração por sonicação. Estes resultados colocam a extração por sonicação como um método de interesse a explorar quando se está a trabalhar com folha de eucalipto, mas não tanto com o bagaço de uva, pelo menos para as soluções de extração abordadas. A diferença de resultados poderá estar relacionada com as estruturas de ambos os resíduos. As folhas de eucalipto apresentam uma estrutura menos fibrosa e mais porosa

do que os constituintes do bagaço de uva, como é possível observar pelas imagens de SEM na Figura 4.17. Esta diferença permite que as ondas ultrassónicas penetrem mais facilmente, melhorando o contacto entre solução de extração e matriz e uma maior eficiência na quebra das células vegetais, o que promove uma extração mais eficiente dos fenóis. A diferença nos valores obtidos por extração com água da folha de eucalipto, originando por sonicação uma concentração de fenol 7,1 vezes superior, pode estar relacionada com um efeito de cavitação mais intenso, favorecendo a rutura das paredes celulares.

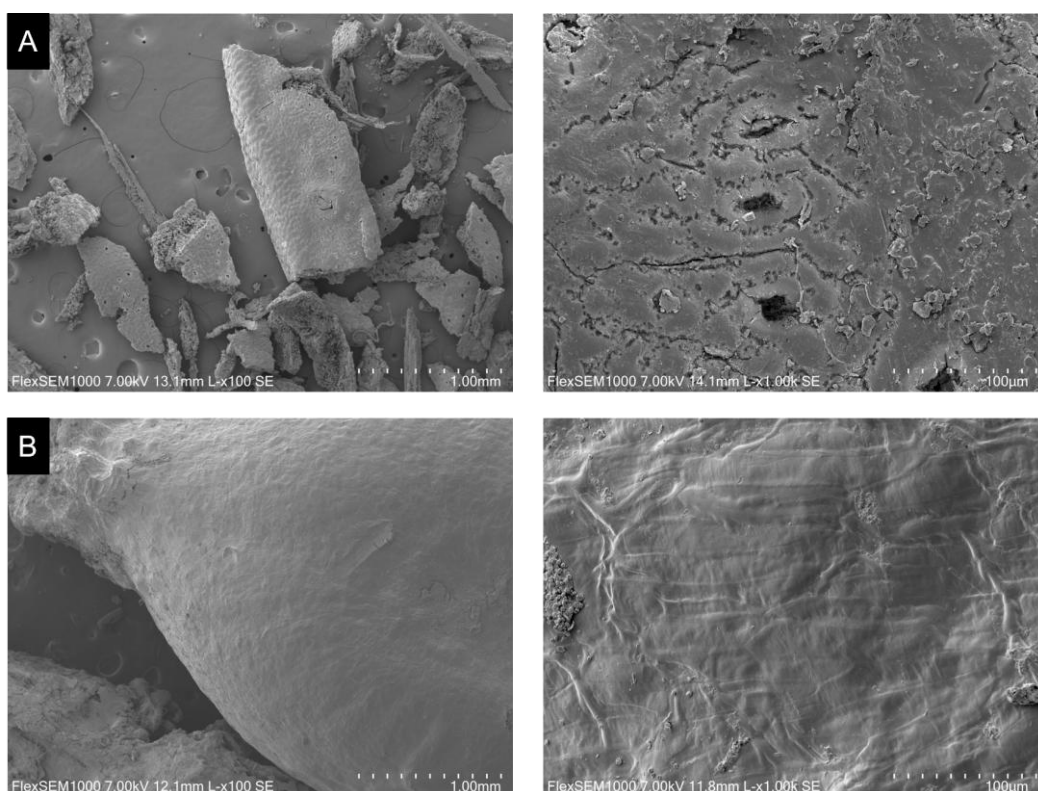


Figura 4.17 – Imagens SEM dos resíduos de: A) folha de eucalipto e B) bagaço de uva. Ampliações 100× e 1000×, da esquerda para a direita.

As extrações testadas com os solventes eutéticos e recurso a sonicação para a casca de maçã trouxeram problemas no que toca à funcionalização do substrato têxtil. A funcionalização com os extratos obtidos deixou os substratos têxteis com toque gorduroso e promoveu a absorção de humidade do ar devido à característica higroscópica tanto do cloreto de colina como dos açúcares utilizados. Devido a esses problemas e à reduzida viabilidade industrial têxtil do método de extração com solventes eutéticos, apenas alguns extratos foram analisados e alguns substratos têxteis

funcionalizados antes de se abandonar este método. Os resultados que foram analisados encontram-se representados na Figura 4.18.

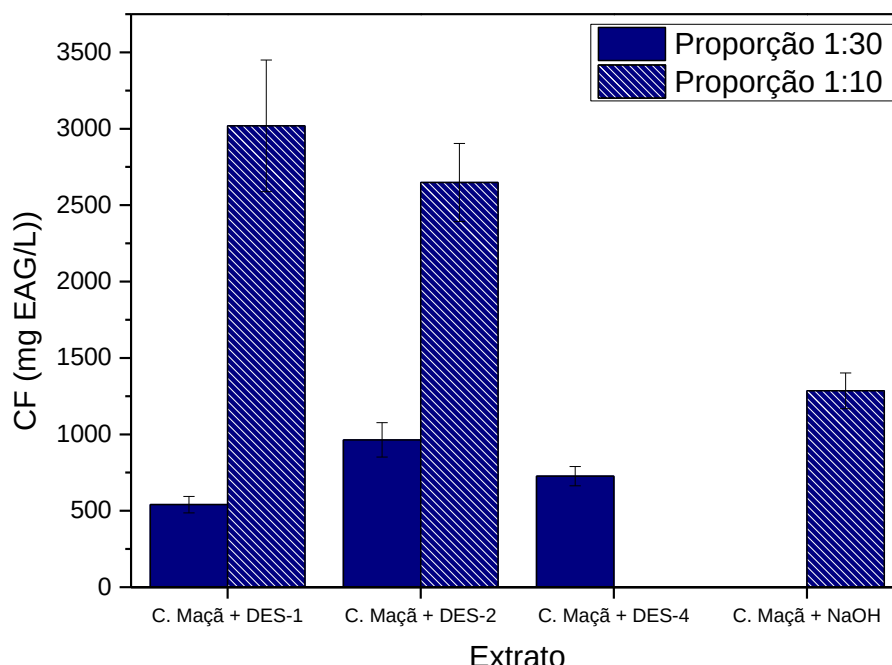


Figura 4.18 – Concentração de fenol presente em extratos obtidos por extração com os vários NADES e com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L para bagaço de uva em diferentes proporções, determinada através de três ensaios.

As extrações iniciais foram realizadas numa proporção de 1 g de resíduo por cada 30 mL de NADES (1:30), seguindo a metodologia da referência ⁴¹. Era esperado que a conjugação dos solventes eutéticos com extração por ultrassons, além de se apresentar como uma opção mais ecológica, potenciase a extração de polifenóis da casca de maçã. No entanto, não é possível comparar com a extração por agitação utilizando solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L devido ao uso de proporção diferente entre massa de resíduo e volume de NADES nos dois métodos, 1:30 em vez de 1:10. Assim, posteriormente, foram realizadas extrações na mesma proporção (1:10) que as extrações com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L. Os resultados que foram obtidos para o DES-1 e DES-2 indicam que a conjugação de solventes eutéticos e extração por ultrassons potencia a extração de polifenóis da casca de maçã, em comparação com o método mais tradicional de agitação e extração com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L. Devido à reduzida viabilidade da utilização têxtil industrial dos NADES, aos problemas de funcionalização direta e falta

de instrumentação na indústria para realização das extrações, os solventes DES-3 e DES-4 já não foram testados para extração na proporção 1:10. O DES-4, devido à sua constituição não ser à base de cloreto de colina (ao contrário de DES-1, DES-2 e DES-3), foi inicialmente testado na extração com proporção 1:30, mas a funcionalização apresentou os mesmos problemas que com extratos dos outros DES.

A extração de polifenóis utilizando solventes eutéticos e com recurso a sonicator mostra ser um método promissor e uma abordagem mais ecológica do que a utilização de soluções de extração mais comuns como o etanol, acetona, entre outros. No entanto, a sua utilização não se enquadra nos resultados que se pretende obter neste projeto, devido aos problemas encontrados ao realizar funcionalização dos substratos têxteis.

4.2.2. Atividade antibacteriana

Existem resíduos, como por exemplo a folha de eucalipto, cuja atividade antibacteriana é conhecida e explorada²⁸. Já outros resíduos aqui abordados são mais explorados para outro tipo de propriedades, como atividade antioxidante no caso do bagaço de uva.²⁵ Não obstante, a atividade antibacteriana da malha após funcionalização foi avaliada para todas as amostras. Apesar das propriedades antibacterianas potenciais dos extratos obtidos, a transferência dessas propriedades para o algodão após a funcionalização não é garantida. Vários fatores podem influenciar este processo, incluindo os diferentes pré-tratamentos e o método de funcionalização utilizado, seja por esgotamento ou impregnação, entre outros. Para avaliar a atividade antibacteriana das amostras de algodão funcionalizadas com extratos naturais, foi adotado o método de difusão em ágar, permitindo uma análise rápida e eficaz, adequada ao elevado número de amostras geradas durante o processo.

De forma a confirmar que os resultados obtidos são devidos exclusivamente à funcionalização realizada, inicialmente foram analisadas amostras de malhas controlo. Estas incluem a malha sem nenhum tratamento, com um dos pré-tratamentos e uma malha tratada apenas com hidróxido de sódio 0,3 mol/L, de forma a simular a extração com esta solução e averiguar se o hidróxido de sódio poderia induzir algum falso positivo na atividade antibacteriana contra *S. Aureus*. Os resultados demonstraram que a malha de algodão original não apresenta atividade antibacteriana, nem esta é conferida por nenhum dos pré-tratamentos aplicados. Embora o quitosano seja conhecido pelas suas propriedades antibacterianas, inclusive para a bactéria em questão^{28,50}, o pré-tratamento

realizado com quitosano não produziu os resultados esperados. Como ilustrado na Figura 4.19, estas conclusões são evidenciadas pela opacidade do meio nos locais onde as amostras foram colocadas, indicando o crescimento da bactéria, e pela presença de colónias nessas mesmas zonas, identificáveis pelos pontos brancos visíveis.

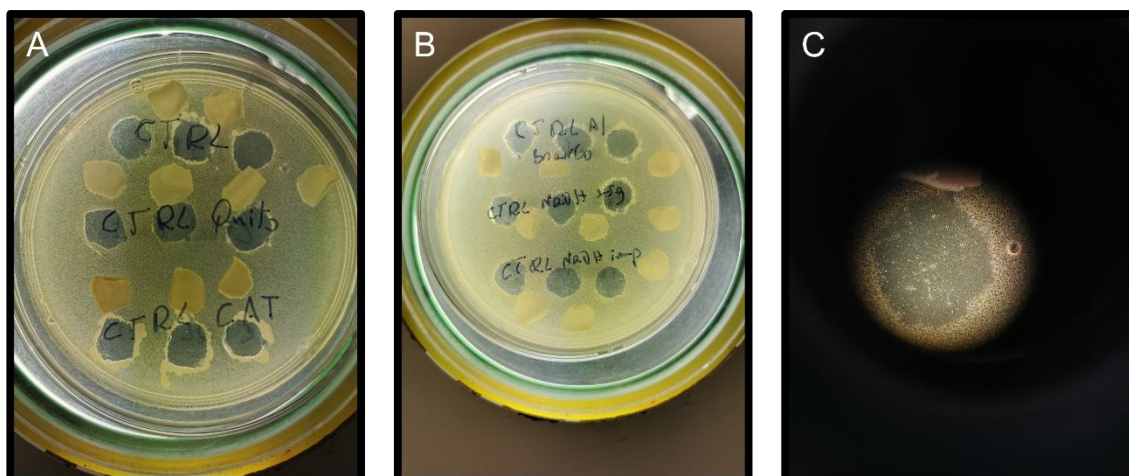


Figura 4.19 – Estudo da atividade antibacteriana de: A) substrato têxtil controlo e com pré-tratamento com quitosano e cationizante comercial e B) substrato têxtil com pré-tratamento com alumínio e testes de hidróxido de sódio. C) Ampliação da zona de contacto do substrato têxtil com o ágar, evidenciando a presença de colónias.

Após se excluir a possibilidade de os pré-tratamentos conferirem atividade antibacteriana e de o hidróxido de sódio interferir nos resultados, concluiu-se que a atividade antibacteriana observada nas malhas se deve à funcionalização com os compostos bioativos extraídos dos resíduos/subprodutos. A avaliação da atividade antibacteriana de todas as amostras têxteis revelou que alguns resultados se mostraram promissores, sendo possível obter atividade antibacteriana em substratos têxteis funcionalizados com extratos de bagaço de uva, casca de maçã, dreche, folha de eucalipto e lúpulo. As amostras mais promissoras foram obtidas por funcionalização com extrato de lúpulo extraído com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L. Um total de onze amostras, de dezoito estudadas, evidenciaram atividade antibacteriana contra *S. Aureus*, das quais nove se observou surgimento de halo de inibição, indicando uma maior inibição da bactéria. A Tabela 4.2 apresenta um resumo dos resultados obtidos de atividade antibacteriana.

Tabela 4.2 – Resumo dos resultados obtidos de atividade antibacteriana nos substratos têxteis funcionalizados

Resíduo/subproduto	Tipo de extração	Número de amostras	Ocorrência de halo de inibição
Bagaço de uva	Acetona, agitação	4	Sim, 4 amostras
Casca de maçã	DES-2, sonicador	2	Sim, 2 amostras
Dreche	Água, agitação	9	Não
Folha de eucalipto	Água, NaOH, agitação	30	Sim, 8 amostras
Lúpulo	NaOH, agitação	11	Sim, 10 amostras

A análise da Tabela 4.2 mostra que, entre os extratos testados, o extrato de folha de eucalipto e do lúpulo demonstram maior potencial (exemplo de amostras funcionalizadas, Figura 4.20). Estes extratos destacam-se tanto pelo número total de amostras funcionalizadas que exibiram atividade antibacteriana quanto pelo número de amostras funcionalizadas em que foi observado o aparecimento de halos de inibição.

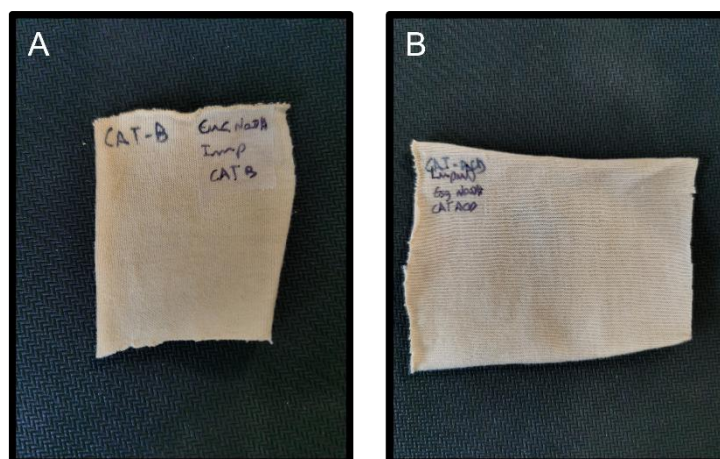


Figura 4.20 – Exemplos de substratos têxteis funcionalizados com atividade antibacteriana: A) Eucalipto_NaOH_Imp_CAT_B e B) Lúpulo_NaOH_Esg_CAT_ACD.

A extração por acetona realizada ao bagaço de uva resultou na obtenção de compostos ativos com atividade antibacteriana, tendo esta propriedade sido obtida tanto na funcionalização por esgotamento quanto por impregnação. As quatro amostras com atividade antibacteriana foram: Bagaço_ACT_Esg_CTRL_B, Bagaço_ACT_Esg_Quito_B, Bagaço_ACT_Esg_AI_B e Bagaço_ACT_Imp_Quito_B.

Em relação à dreche também foram obtidos resultados interessantes, com amostras apresentando alguma atividade antibacteriana a partir de extração aquosa, ou seja, uma extração mais sustentável. No entanto, não se obteve nenhuma amostra com atividade antibacteriana que permitisse a ocorrência de halo de inibição. As amostras funcionalizadas com extrato de dreche que exibiram atividade antibacteriana foram todas funcionalizadas por esgotamento, mostrando-se um método de funcionalização mais eficaz para os compostos extraídos da dreche. Da reduzida exploração dos solventes eutéticos, foi possível obter resultados positivos. A extração da casca de maçã com DES-2, permitiu a obtenção de compostos com atividade antibacteriana, tendo-se desenvolvido dois substratos têxteis funcionalizados que apresentavam atividade antibacteriana: C.Maçã_DES-2_Imp_Quito_B e C.Maçã_DES-2_Imp_CAT_B. Os resultados para o bagaço de uva e para a casca de maçã podem ser confirmados na Figura 4.21.

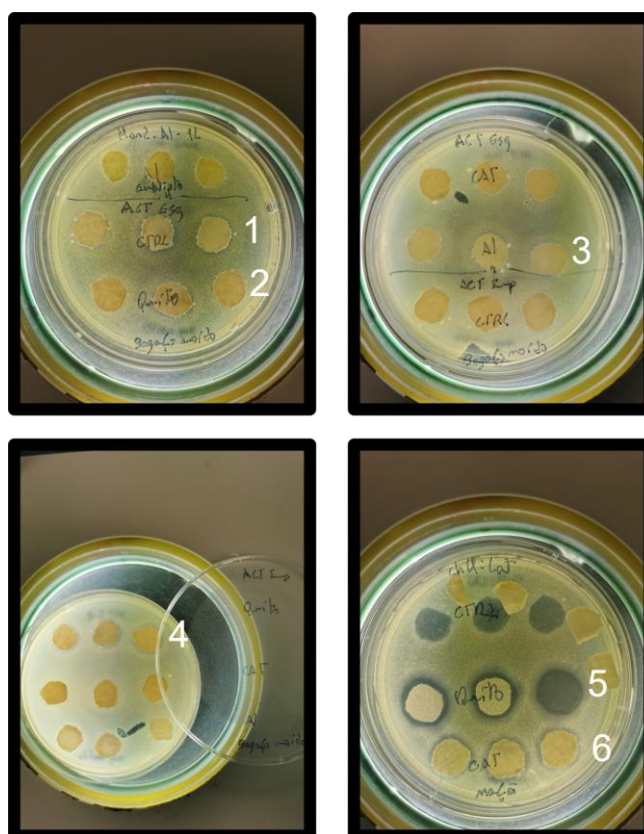


Figura 4.21 – Estudo da atividade antibacteriana de substratos têxteis funcionalizados com extratos de bagaço de uva e casca de maçã. Substratos com atividade antibacteriana: 1) Bagaço_ACT_Esg_CTRL_; 2) Bagaço_ACT_Esg_Quito_B; 3) Bagaço_ACT_Esg_AI_B; 4) Bagaço_ACT_Imp_Quito_B; 5) C. Maçã_DES-2_Imp_Quito_B e 6) C. Maçã_DES-2_Imp_CAT_B.

Os halos obtidos para os têxteis funcionalizados com extrato de bagaço de uva (1, 2, 3 e 4) são bastante reduzidos, enquanto os halos nos substratos funcionalizados com

extrato de casca de maçã (5 e 6) são maiores e de mais fácil visualização indicando uma maior inibição bacteriana.

Como mencionado anteriormente, as funcionalizações com os extratos obtidos por NADES conferiram às malhas um toque gorduroso e promoveram absorção de humidade do ar devido à sua composição. Por essa razão, as malhas funcionalizadas foram alvo de uma lavagem antes da análise para remover os constituintes do NADES. As amostras C.Maçã_DES-2_Imp_Quito_B e C.Maçã_DES-2_Imp_CAT_B apresentaram solidez à lavagem, mostrando-se os pré-tratamentos com quitosano e com agente de cationização comercial mais eficazes para fixar os compostos extraídos. Embora não seja viável a sua exploração na indústria têxtil, o DES-2 mostrou-se uma alternativa sustentável para a extração de compostos bioativos da casca de maçã com atividade antibacteriana considerável, promovendo o desenvolvimento de um halo de inibição nestas duas amostras.

Os extratos de folha de eucalipto e lúpulo conferiram os resultados mais promissores, tanto em termos de número de substratos têxteis que exibiram atividade antibacteriana, quanto no número de substratos em que observou formação de um halo de inibição. Relativamente à folha de eucalipto, obteve-se atividade antibacteriana em têxteis funcionalizados com extrato aquoso e extrato obtido por extração com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L. No entanto, o surgimento de halos de inibição ocorreu apenas em substratos funcionalizados com extrato obtido através de solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L. Estas malhas foram: Eucalipto_NaOH_Imp_CTRL_B, Eucalipto_NaOH_Imp_Quito_B, Eucalipto_NaOH_Imp_CAT_B e Eucalipto_NaOH_Imp_AI_B. Para as malhas em que houve alteração do pH do extrato (de pH=10-11 para pH=4-5), também foi possível observar formação de halo de inibição, ainda que reduzido. No caso do extrato de lúpulo, apenas foi possível obter resultados positivos para têxteis funcionalizados com extrato obtido por extração com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L. As amostras funcionalizadas com lúpulo para as quais se obtiveram estes resultados foram: Lúpulo_NaOH_Esg_Quito_ACD, Lúpulo_NaOH_Esg_CAT_ACD, Lúpulo_NaOH_Imp_CTRL_B, Lúpulo_NaOH_Imp_CTRL_AI, Lúpulo_NaOH_Imp_Quito_B, Lúpulo_NaOH_Imp_Quito_ACD, Lúpulo_NaOH_Imp_CAT_B, Lúpulo_NaOH_Imp_CAT_ACD, Lúpulo_NaOH_Imp_AI_B e Lúpulo_NaOH_Imp_AI_ACD. Estes resultados mostraram-se bastante promissores devido à formação de halos de inibição consideravelmente maiores do que os observados para as amostras funcionalizadas com extrato de folha de eucalipto,

refletindo uma maior atividade antibacteriana. Os resultados anteriormente referidos para a folha de eucalipto e o lúpulo podem ser confirmados na Figura 4.22.

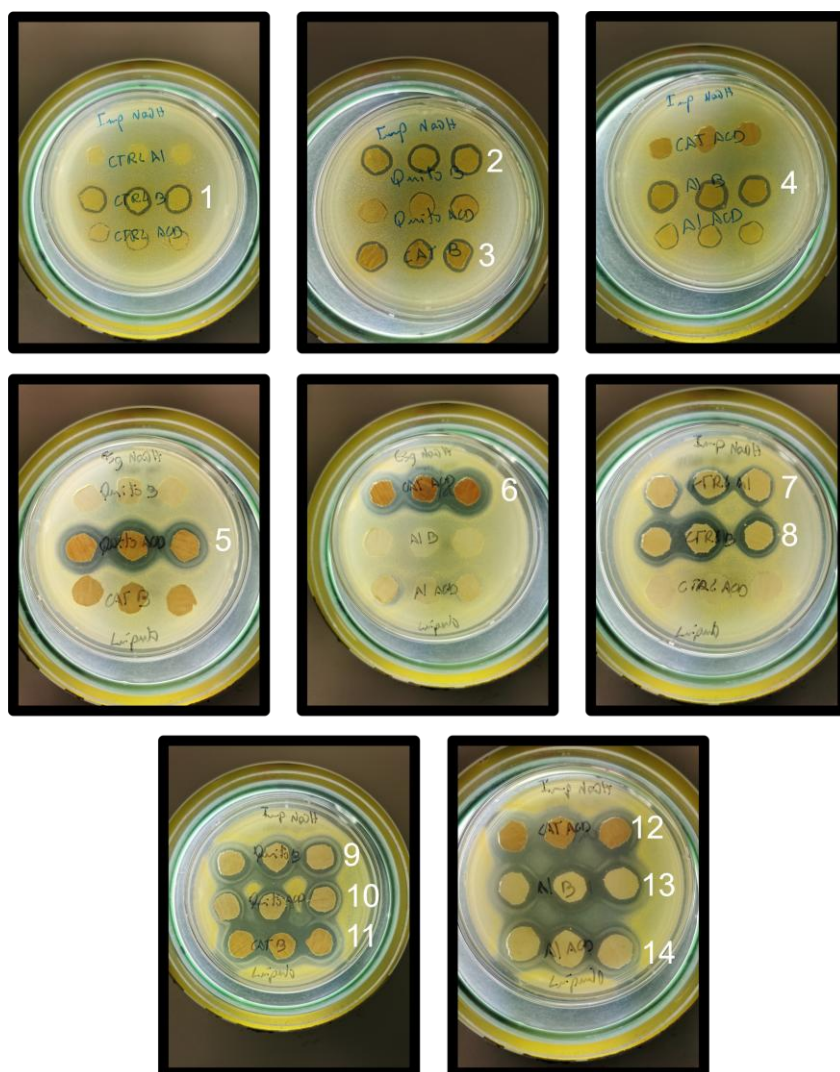


Figura 4.22 – Estudo da atividade antibacteriana de substratos têxteis funcionalizados com extratos de folha de eucalipto e lúpulo. Substratos com atividade antibacteriana e formação de halo de inibição: 1) Eucalipto_NaOH_Imp_CTRL_B; 2) Eucalipto_NaOH_Imp_Quito_B; 3) Eucalipto_NaOH_Imp_CAT_B; 4) Eucalipto_NaOH_Imp_AI_B; 5) Lúpulo_NaOH_Esg_Quito_ACD; 6) Lúpulo_NaOH_Esg_CAT_ACD; 7) Lúpulo_NaOH_Imp_CTRL_AI; 8) Lúpulo_NaOH_Imp_CTRL_B; 9) Lúpulo_NaOH_Imp_Quito_B; 10) Lúpulo_NaOH_Imp_Quito_ACD; 11) Lúpulo_NaOH_Imp_CAT_B; 12) Lúpulo_NaOH_Imp_CAT_ACD; 13) Lúpulo_NaOH_Imp_AI_B e 14) Lúpulo_NaOH_Imp_AI_ACD.

A avaliação destes resultados foi realizada com base no diâmetro normalizado do halo de inibição (nw_{halo}), conforme descrito na (3.2. Os valores obtidos das medições para o diâmetro (d) e diâmetro da zona de inibição (d_{iz}) de cada amostra identificada na Figura 4.22 estão representados na Tabela 4.3. A Tabela 4.3 inclui também o diâmetro normalizado médio calculado para cada amostra. Para as amostras 11, 12, 13 e 14 da Figura 4.22 não foi possível obter 3 medições do diâmetro da zona de inibição devido à

sobreposição de halos de inibição entre amostras na réplica central de cada amostra. Assim, foram obtidos dados apenas da réplica à esquerda e à direita.

Tabela 4.3 – Valores medidos necessários para o cálculo do diâmetro normalizado do halo de inibição (nw_{halo})

Amostra	d_{iz1} / cm	d_{iz2} / cm	d_{iz3} / cm	d / cm	nw_{halo}	Desvio padrão
1	1,285	1,249	1,241	1	0,13	0,01
2	1,326	1,308	1,283	1	0,15	0,01
3	1,299	1,236	1,231	1	0,13	0,02
4	1,443	1,385	1,393	1	0,20	0,02
5	1,764	1,900	1,652	1	0,39	0,06
6	1,768	1,904	2,011	1	0,45	0,06
7	1,439	1,441	1,460	1	0,22	0,01
8	1,592	1,725	1,55	1	0,31	0,05
9	1,912	1,915	1,883	1	0,45	0,01
10	1,557	1,704	1,682	1	0,32	0,04
11	1,829	-	1,815	1	0,411	0,005
12	1,848	-	1,808	1	0,41	0,01
13	1,982	-	1,835	1	0,45	0,05
14	1,903	-	1,874	1	0,44	0,01

Com base nos valores obtidos de diâmetro normalizado do halo de inibição, é possível comparar quantitativamente a atividade antibacteriana de cada amostra, permitindo uma avaliação mais precisa da atividade antibacteriana. A comparação entre amostras está expressa na Figura 4.23.

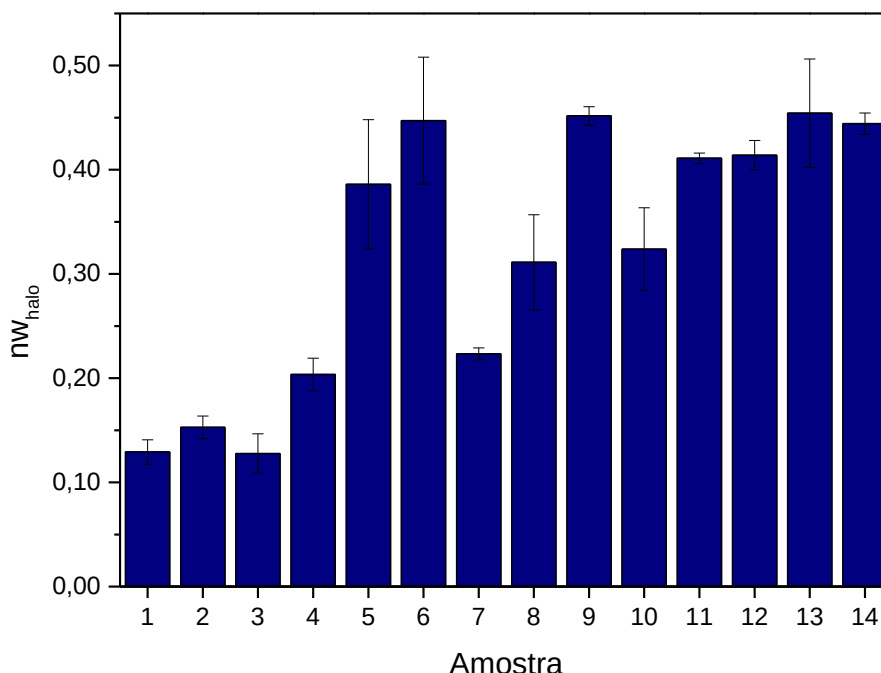


Figura 4.23 – Comparação do diâmetro normalizado do halo de inibição (nw_{halo}) entre os vários substratos têxteis funcionalizados, determinado através de três ensaios.

A análise do gráfico apresentado na Figura 4.23 revela que todas as amostras funcionalizadas com extrato de folha de eucalipto (1 a 4) apresentam uma atividade antibacteriana inferior à das amostras funcionalizadas com extrato de lúpulo (5 a 14). Observa-se que a maioria das amostras funcionalizadas com extrato de lúpulo apresenta níveis semelhantes de atividade antibacteriana, sendo que a amostra que exibe uma maior atividade antibacteriana é a identificada como Lúpulo_NaOH_Imp_AI_B (13).

Todas as amostras que apresentaram atividade antibacteriana foram novamente avaliadas após serem submetidas ao processo de um ciclo de lavagem com o objetivo de testar a solidez da funcionalização no que concerne à atividade antibacteriana. No entanto, nenhuma das amostras manteve a atividade antibacteriana, permitindo o crescimento da bactéria *S. Aureus* por toda a placa. De forma a incrementar a solidez à lavagem e manter a atividade antibacteriana, as amostras funcionalizadas com extrato de folha de eucalipto e de lúpulo que evidenciaram halo de inibição foram submetidas a testes com diferentes fixadores. Foram testados o alúmen como mordente após funcionalização, bem como os fixadores Optifix TPS Liq, Aquiprime PG e a resina Kemic

Pret FF 01. Os testes com alúmen e com o fixador Optifix TPS Liq foram conduzidos exclusivamente nas amostras funcionalizadas com extrato de folha de eucalipto devido à indisponibilidade de stock de lúpulo no momento da realização dos testes. A pós-mordentagem com alúmen das amostras não resultou em melhorias significativas, uma vez que não foi observada atividade antibacteriana em amostras que anteriormente apresentavam tal atividade. Por outro lado, o uso do fixador Optifix não anulou os resultados obtidos pela funcionalização. Contudo, os halos de inibição obtidos foram menores e, após um processo de lavagem, os têxteis não exibiram atividade antibacteriana, semelhante ao que ocorreu sem a utilização do fixador. Pela Figura 4.24 é possível observar a diminuição da atividade antibacteriana das réplicas funcionalizadas após tratamento com o fixador.

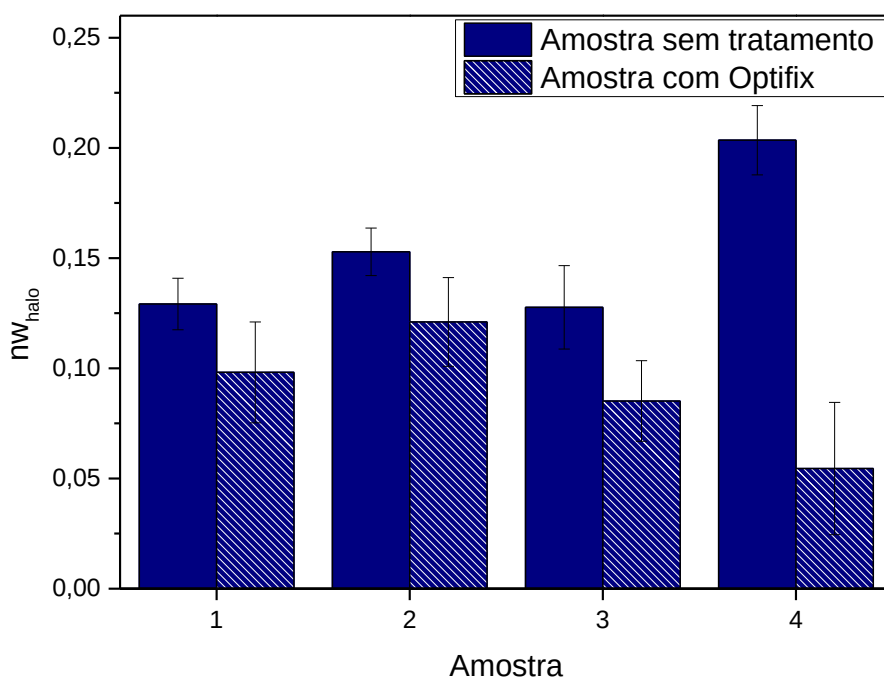


Figura 4.24 – Comparação do diâmetro normalizado do halo de inibição (nw_{halo}) para os substratos têxteis funcionalizados Eucalipto_NaOH_Imp_CTRL_B (1), Eucalipto_NaOH_Imp_Quito_B (2), Eucalipto_NaOH_Imp_CAT_B (3) e Eucalipto_NaOH_Imp_Al_B (4) entre o substrato sem tratamento após funcionalização e com a aplicação do fixador Optifix, determinado através de três ensaios.

A utilização do fixador Aquiprime PG e da resina Kemic Pret FF 01 foi testada tanto nas amostras funcionalizadas com extrato de folha de eucalipto quanto com extrato de lúpulo, mas somente para as amostras 3, 5 e 11 devido a restrições de tempo. Os resultados demonstraram que as amostras funcionalizadas com extrato de folha de eucalipto perderam a atividade antibacteriana em ambos os casos. Por outro lado, as

amostras funcionalizadas com extrato de lúpulo mantiveram atividade antibacteriana, embora inferior às amostras sem nenhum tratamento, conforme evidenciado na Figura 4.25. Após a lavagem, as amostras não apresentaram atividade antibacteriana, independentemente do tratamento com fixadores. Em suma, as tentativas de melhorar a solidez à lavagem, preservando a atividade antibacteriana após um ciclo de lavagem, não foram bem-sucedidas, indicando que os fixadores testados foram ineficazes para as funcionalizações avaliadas. É possível que a aplicação destes tenha criado uma película à superfície do substrato têxtil, interferindo com as funcionalizações realizadas.

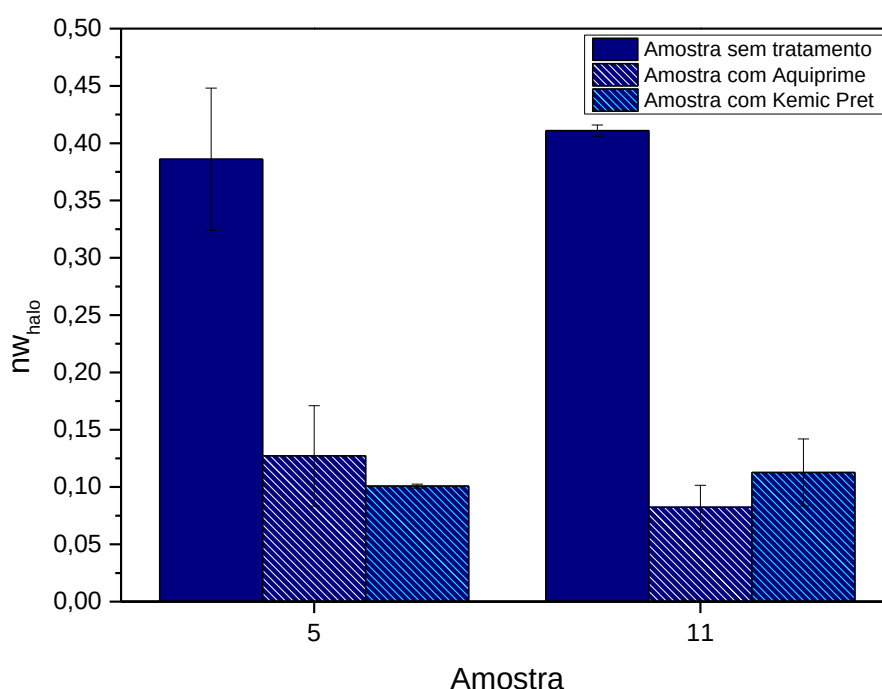


Figura 4.25 – Comparação do diâmetro normalizado do halo de inibição (nw_{halo}) para os substratos têxteis funcionalizados Lúpulo_NaOH_Esg_Quito_ACD (5) e Lúpulo_NaOH_Imp_CAT_B (11), entre o substrato sem tratamento após funcionalização e com a aplicação do fixador Aquiprime e da resina Kemic Pret, determinado através de três ensaios.

A atividade antibacteriana também foi avaliada em substratos têxteis funcionalizados com recurso a sonicador. A extração de lúpulo não foi testada devido a não haver quantidade do mesmo na altura da realização. No entanto foram testadas a extração aquosa da dreche e as extrações aquosa e hidroetanólica com hidróxido de sódio 0,3 mol/L da folha de eucalipto de forma a verificar se a utilização de ultrassons auxiliaria a extração dos compostos capazes de conferir atividade antibacteriana. Foram testados dois métodos: a extração em simultâneo com a funcionalização e a extração seguida de funcionalização, ambas realizadas no sonicador. As amostras selecionadas foram:

Dreche_AQ_Sonicador_CAT_B, Eucalipto_AQ_Sonicador_Quito_B, Eucalipto_AQ_Sonicador_CAT_B e Eucalipto_NaOH_Sonicador_CAT_B.

Apesar de a extração por sonicação ter proporcionado uma maior quantidade de compostos fenólicos, no caso da folha de eucalipto – 4.2.1. Conteúdo fenólico total - extratos – os substratos funcionalizados por sonicação não demonstraram atividade antibacteriana, não indo de encontro aos resultados das amostras previamente obtidas.

4.2.3. Atividade antioxidante

A atividade antioxidante funciona como um escudo contra dano oxidativo provocado por radicais livres, podendo ser usadas em têxteis, embalagens, cosméticos, entre outros.⁵⁷ Devido à variedade de aplicações e utilidade desta propriedade, é de interesse avaliar os substratos têxteis que após funcionalização tenham adquirido atividade antioxidante fornecida pelos fenóis extraídos. A seleção das amostras a analisar foi feita tendo em conta quais extratos apresentavam a maior quantidade de fenóis (uma vez que compostos fenólicos estão normalmente associados à atividade antioxidante⁸⁷) e a atividade antioxidante de cada resíduo, representada na Figura 4.26.

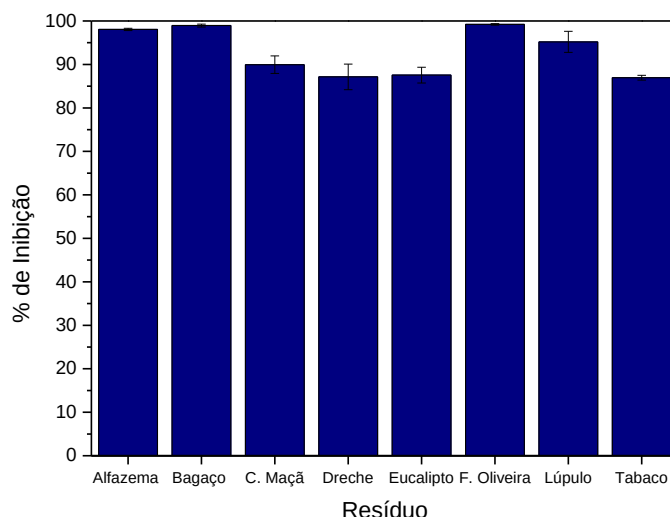


Figura 4.26 – Atividade antioxidante dos resíduos e subprodutos utilizados, determinada através de três ensaios.

Avaliando a atividade antioxidante de cada resíduo no estado em que estavam armazenados, sem qualquer processamento, pelo método de ABTS, é possível observar pela Figura 4.26 que os resíduos que apresentam uma maior atividade

antioxidante, ou seja, uma maior percentagem de inibição ao radical ABTS são a alfazema, o bagaço de uva, a folha de oliveira e o lúpulo, ultrapassando os 90% de inibição. No entanto, em termos de extratos, os extratos de alfazema obtidos não apresentaram quantidade elevada de fenóis, ao contrário do extrato de folha de eucalipto por extração com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L onde se quantificou mais fenóis. Dessa forma, optou-se por avaliar a atividade antioxidante dos substratos têxteis funcionalizados com extratos obtidos a partir de extração com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L de: bagaço de uva, folha de eucalipto, folha de oliveira e lúpulo. A escolha destes resíduos/subprodutos teve como base uma maior quantidade de fenóis nos extratos. Os resíduos de bagaço de uva, folha de oliveira e lúpulo também apresentaram maior atividade antioxidante. Assim, apenas foram testadas as amostras funcionalizadas com extratos que não sofreram alteração do pH, devido ao elevado volume de amostras.

Todas os substratos têxteis funcionalizados com os referidos extratos apresentaram uma percentagem de inibição superior a 90%. Para comparação, o substrato têxtil sem nenhum tratamento apresentou uma inibição de 21%. Amostras que apresentem uma percentagem de inibição superior a 80% foram consideradas com atividade antioxidante promissora. Para além disso, é de interesse avaliar o comportamento das amostras após um ciclo de lavagem de forma a verificar a solidez das funcionalizações e a manutenção da atividade antioxidante dos substratos têxteis. Assim, após uma lavagem, verificou-se que a maioria das amostras apresenta uma tendência de diminuição do seu nível de inibição ao radical ABTS para valores maioritariamente abaixo dos 50%, perdendo a sua atividade antioxidante. Estes resultados mostram uma baixa solidez das funcionalizações, quer por esgotamento quer por impregnação, independentemente do pré-tratamento aplicado. Apenas três amostras funcionalizadas com extrato de bagaço e três amostras funcionalizadas com extrato de folha de eucalipto apresentaram valores de percentagem de inibição acima ou próximo dos 80% após lavagem, mantendo ainda alguma atividade antioxidante. As amostras foram: Bagaço_NaOH_Imp_Quito_B (1), Bagaço_NaOH_Imp_CAT_B (2), Bagaço_NaOH_Imp_Al_B (3), Eucalipto_NaOH_Esg_CAT_B (4), Eucalipto_NaOH_Imp_CAT_B (5) e Eucalipto_NaOH_Imp_Al_B (6). Os compostos fenólicos funcionalizados nestas podem apresentar uma maior afinidade para com o substrato têxtil e pré-tratamentos utilizados, permitindo uma melhor solidez à lavagem. O método de funcionalização, por impregnação em cinco das seis amostras, também

pode ser um fator de influência na funcionalização. Amostra 1 e 4 identificadas na Figura 4.27.

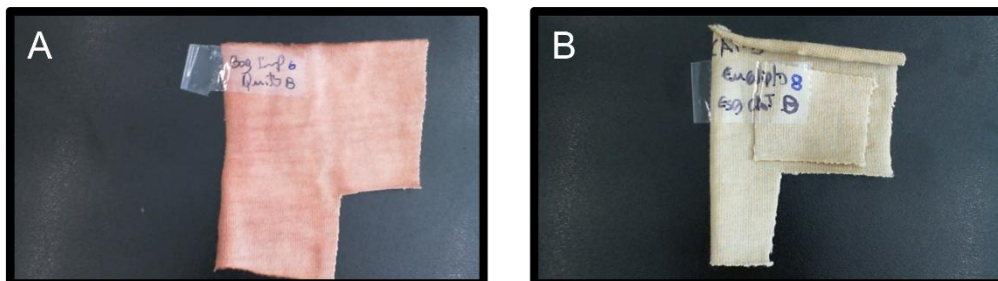


Figura 4.27 – Exemplos de substratos têxteis funcionalizados com atividade antioxidante. A) Bagaço_NaOH_Imp_Quito_B e B) Eucalipto_NaOH_Esg_CAT_B.

Neste sentido, estas 6 amostras foram alvo de um total de cinco lavagens, tendo-se voltado a avaliar a atividade antioxidante no final do processo. Os resultados comparativos entre amostras controlo (sem lavagem) e com um e cinco ciclos de lavagem estão representados na Figura 4.28.

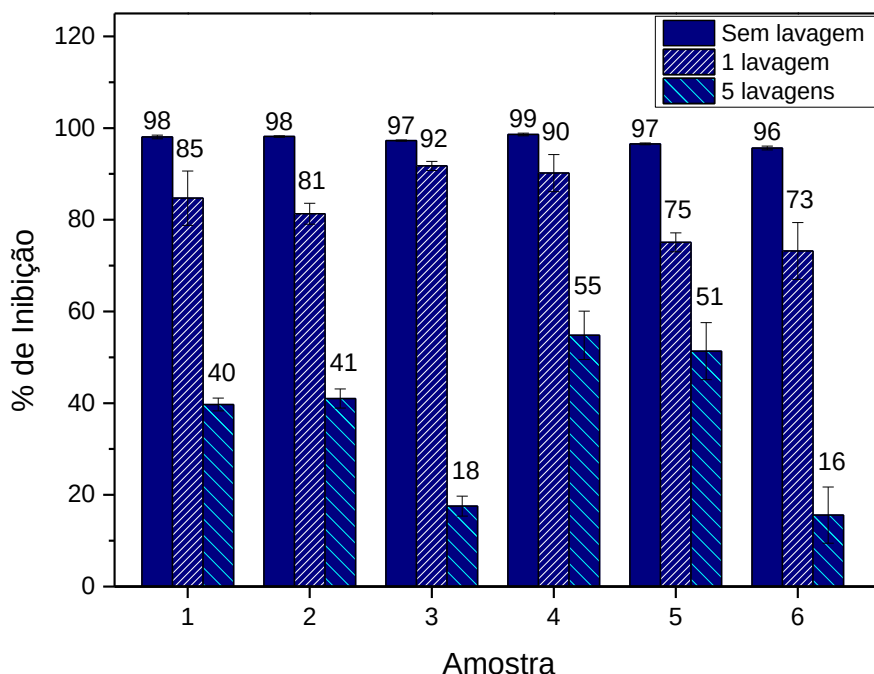


Figura 4.28 – Atividade antioxidante dos substratos têxteis funcionalizados Bagaço_NaOH_Imp_Quito_B (1), Bagaço_NaOH_Imp_CAT_B (2), Bagaço_NaOH_Imp_AI_B (3), Eucalipto_NaOH_Esg_CAT_B (4), Eucalipto_NaOH_Imp_CAT_B (5) e Eucalipto_NaOH_Imp_AI_B (6) e comparação após um e cinco ciclos de lavagem, determinada através de três ensaios.

Pela Figura 4.28 é possível analisar que estas amostras apresentaram valores próximos dos 80% após um ciclo de lavagem. Comparativamente à atividade antibacteriana, é possível observar uma maior solidez à lavagem, conseguindo manter alguma atividade antioxidante mesmo após lavagem. No entanto, após cinco ciclos de lavagem, todas as amostras reduzem a sua atividade antioxidante, baixando para valores de percentagem de inibição de 50% ou menos. Desta forma, observando as amostras 3 e 6, é possível inferir que o pré-tratamento com alúmen parece promover uma menor fixação dos compostos de funcionalização, uma vez que após cinco ciclos de lavagem as amostras apresentaram valores de percentagem de inibição inferiores a 20%. Relativamente às restantes amostras, apesar de se verificar a perda de atividade antioxidante, essas apresentaram valores superiores a 39%, tanto com pré-tratamento com quitosano como com cationizante comercial.

Com o intuito de incrementar a atividade antioxidante após lavagem e permitir a manutenção da mesma após cinco lavagens, foi testado o uso de fixadores. Para tal, foi testado tanto o uso do alúmen como mordente após funcionalização, como o uso dos fixadores Optifix TPS Liq, Aquiprime PG e a resina Kemic Pret FF 01. O alúmen e o Optifix foram testados para todas as amostras, já o Aquiprime e o Kemic Pret foram apenas testados para a amostra 5, por questões de gestão de tempo. Os resultados do uso do alúmen como mordente e do fixador Optifix estão presentes na Figura 4.29 e na Figura 4.30. Na Figura 4.29 são apresentados os resultados para as amostras funcionalizadas com extrato de bagaço de uva.

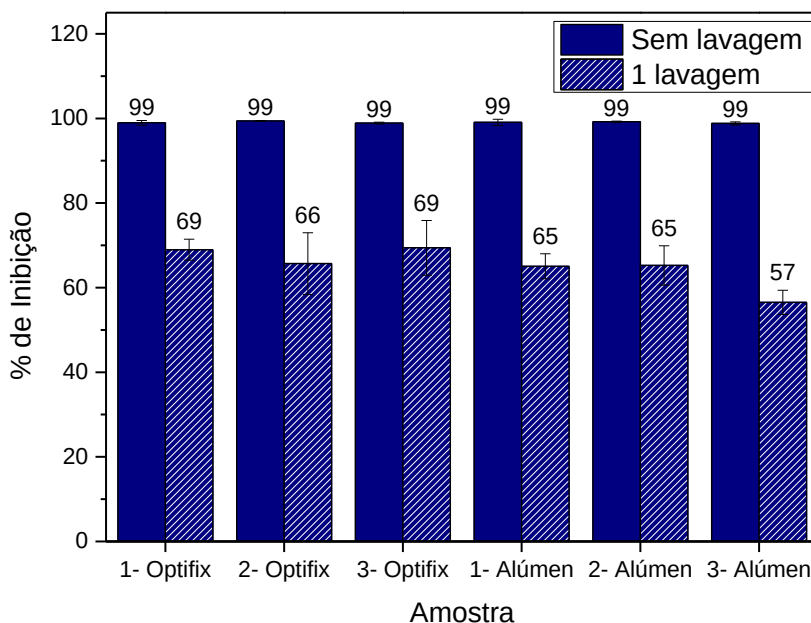


Figura 4.29 – Atividade antioxidante dos substratos têxteis funcionalizados Bagaço_NaOH_Imp_Quito_B (1), Bagaço_NaOH_Imp_CAT_B (2) e Bagaço_NaOH_Imp_Al_B (3) com pós-tratamento com o fixador Optifix ou com alúmen e comparação após um ciclo de lavagem, determinada através de três ensaios.

Pela Figura 4.29 é possível verificar que, no caso das amostras funcionalizadas com extrato de bagaço de uva, tanto a utilização do alúmen como a utilização do fixador Optifix não melhoraram a solidez à lavagem. Não é observável nenhum efeito do pós-tratamento nas amostras, uma vez que após um ciclo lavagem, é observável uma diminuição da percentagem de inibição do radical ABTS. É possível que estes pós-tratamentos tenham afetado a afinidade existente entre algodão e compostos de funcionalização, promovida pelos pré-tratamentos. Também é possível que estes tenham criado uma película na superfície do têxtil. Tendo-se verificado a perda de atividade antioxidante logo após um ciclo de lavagem, já não se procedeu à realização de cinco ciclos de lavagem.

Na Figura 4.30 são apresentados os resultados para as amostras funcionalizadas com extrato de folha de eucalipto.

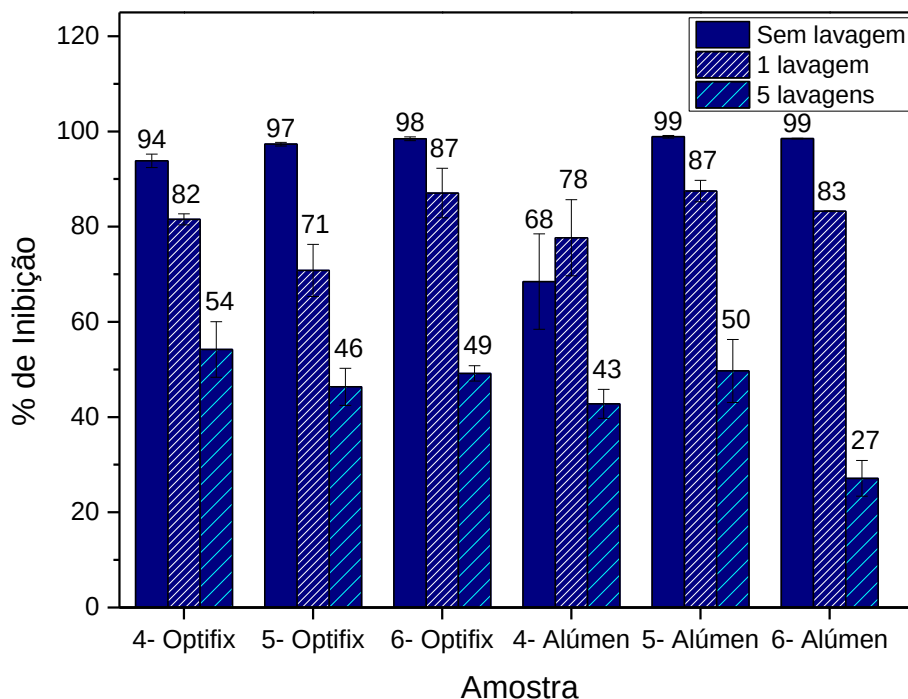


Figura 4.30 – Atividade antioxidante dos substratos têxteis funcionalizados Eucalipto_NaOH_Esg_CAT_B (4), Eucalipto_NaOH_Imp_CAT_B (5) e Eucalipto_NaOH_Imp_Al_B (6) com pós-tratamento com o fixador Optifix ou com alúmen e comparação após um e cinco ciclos de lavagem, determinada através de três ensaios.

Neste caso, não são notadas diferenças significativas na utilização de um pós-tratamento exceto nas amostras 6 e 4-alúmen. No caso da amostra 6, que tem como pré-tratamento alúmen, a percentagem de inibição após cinco lavagens aumentou em comparação com as mesmas amostras sem pós-tratamento, principalmente no caso do uso do fixador. No entanto, uma vez que se verificou que as amostras perdem atividade antioxidante após a primeira lavagem, estes pós-tratamentos parecem não ser promissores para as amostras em questão. A amostra 4-alúmen apresenta um aumento de atividade antioxidante após uma lavagem, uma vez que o pós-tratamento com alúmen a tornou mais hidrofóbica, demonstrando resposta inadequada face à solução de ABTS. Após uma lavagem, a amostra tornou-se menos hidrofóbica.

Além destes pós-tratamentos foi, como referido, também testada a utilização do fixador Aquiprime e da resina Kemic Pret, sendo os resultados apresentados na Figura 4.31.

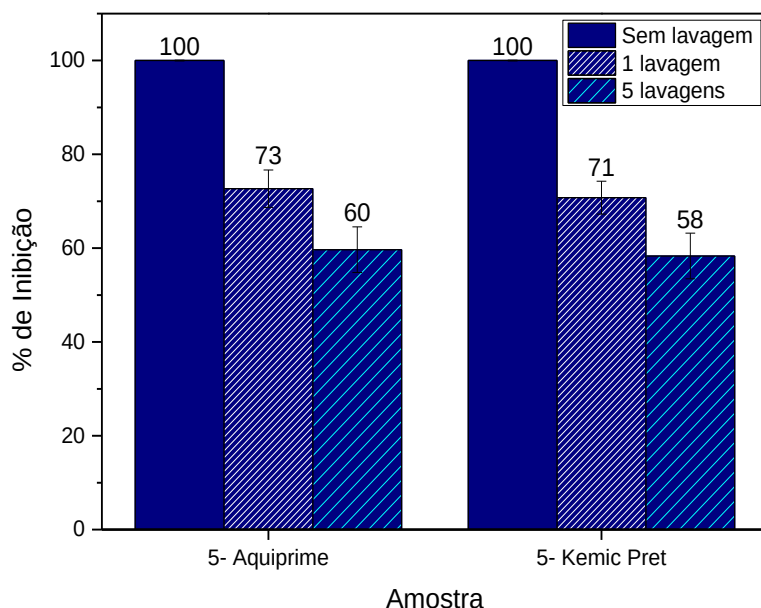


Figura 4.31 – Atividade antioxidante do substrato têxtil funcionalizado Eucalipto_NaOH_Imp_CAT_B (5) com pós-tratamento com o fixador Aquiprime ou com a resina Kemic Pret e comparação após um e cinco ciclos de lavagem, determinada através de três ensaios.

A utilização destes pós-tratamentos também não conferiu o resultado pretendido, tendo-se obtido resultados próximos da amostra 5 sem nenhum pós-tratamento e não se obtendo solidez às lavagens suficiente para conseguir manter a atividade antioxidante após 1 lavagem. É possível que a aplicação destes fixadores tenha um papel contrário ao pretendido, removendo o composto ativo ou recobrando o agente com um filme polimérico, deixando de se ter acesso ao mesmo.

Alguma destas amostras foram depois replicadas através de extração e funcionalização por sonicação. Foram testadas as extrações aquosas e com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L de folha de eucalipto e a extração com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L do bagaço de uva de forma a averiguar a influência do processo na extração dos compostos que forneceram atividade antioxidante às amostras. Em ambos os casos foram testadas a extração em simultâneo com a funcionalização e o processo em separado, ou seja, primeiro extração e só depois funcionalização também no sonicador. Para tal, foram selecionadas as seguintes amostras: Eucalipto_AQ_Sonicador_CAT_B, Eucalipto_NaOH_Sonicador_CAT_B e Bagaço_NaOH_Sonicador_AI_B. Para facilitar a identificação, uma vez que cada amostra tem a sua funcionalização testada de duas formas, ou seja, extração e

funcionalização em simultâneo (E+F), ou realização da extração e posterior funcionalização do substrato (F), as amostras estão identificadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Identificação dos substratos têxteis funcionalizados por sonicação com extratos de folha de eucalipto e bagaço de uva quanto à sua atividade antioxidante

Amostra	Identificação
Eucalipto_NaOH_Sonicador_CAT_B (E+F)	1
Eucalipto_NaOH_Sonicador_CAT_B (F)	2
Eucalipto_AQ_Sonicador_CAT_B (E+F)	3
Eucalipto_AQ_Sonicador_CAT_B (F)	4
Bagaço_NaOH_Sonicador_AI_B (E+F)	5
Bagaço_NaOH_Sonicador_AI_B (F)	6

Os valores de atividade antioxidante obtidos para os substratos têxteis funcionalizados identificados na Tabela 4.4 estão representados na Figura 4.32.

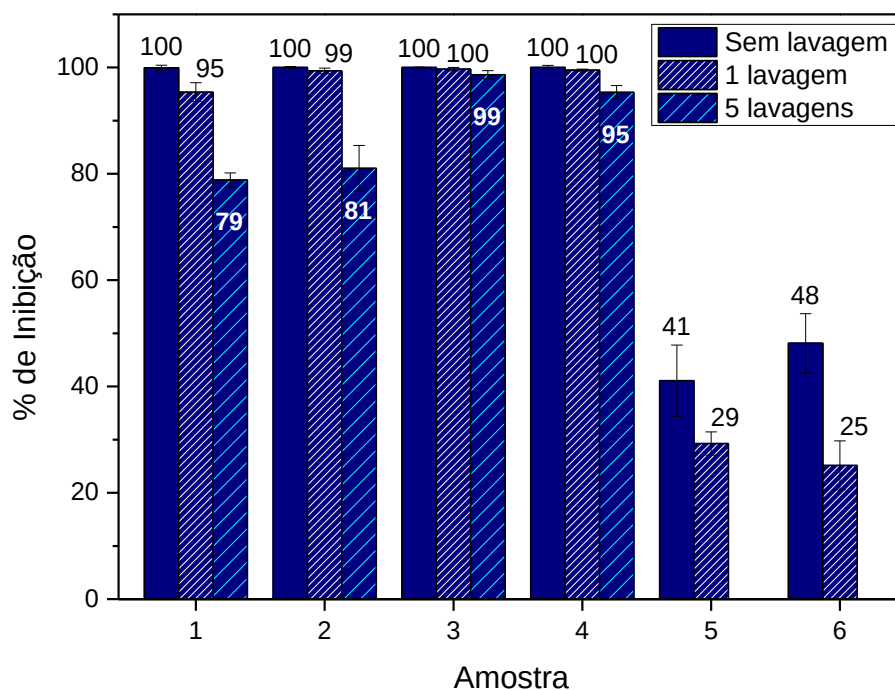


Figura 4.32 – Atividade antioxidante dos substratos têxteis funcionalizados Eucalipto_NaOH_Sonicador_CAT_B (E+F) (1), Eucalipto_NaOH_Sonicador_CAT_B (F) (2), Eucalipto_AQ_Sonicador_CAT_B (E+F) (3), Eucalipto_AQ_Sonicador_CAT_B (F) (4), Bagaço_NaOH_Sonicador_AI_B (E+F) (5) e Bagaço_NaOH_Sonicador_AI_B (F) (6) e comparação após um e cinco ciclos de lavagem, determinada através de três ensaios.

Pela análise da Figura 4.32 verifica-se que as amostras obtidas por sonicação obtiveram resultados discrepantes. Por um lado, as amostras funcionalizadas com extrato de bagaço de uva (5 e 6) não apresentaram atividade antioxidante, ao contrário das amostras funcionalizadas com extrato obtido através de extração por agitação e funcionalização por esgotamento ou impregnação. Este resultado pode ser explicado pela quantificação de fenóis realizada aos extratos por Folin. No caso do bagaço de uva, a extração por agitação revelou uma concentração superior de fenóis em comparação com a extração por sonicação. Uma menor quantidade de fenóis associado a um método de funcionalização diferente pode ser fator para que estas amostras não apresentassem atividade antioxidante. Por outro lado, as amostras funcionalizadas com extrato de folha de eucalipto (1, 2, 3 e 4), além de apresentarem atividade antioxidante também conseguiram apresentar a solidez que se pretendia quando se testou os pós-tratamentos como os fixadores, o alúmen e a resina. Estas amostras, representadas na Figura 4.33, apresentam uma atividade antioxidante próxima dos 100% de inibição antes de lavagem e demonstram menor perda de atividade antioxidante após uma e cinco lavagens. Ao contrário das amostras obtidas pelos métodos convencionais, estas amostras funcionalizadas com extrato de folha de eucalipto por sonicação apresentam solidez à lavagem, apresentando atividade antioxidante após cinco lavagens. As amostras 1 e 2, por extração com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L, após cinco lavagens apresentam valores de percentagem de inibição do radical ABTS próximos dos 80%, o valor definido para uma amostra apresentar atividade antioxidante. Já as amostras 3 e 4 apresentam resultados muito promissores, superiores a 95% após cinco lavagens, sendo obtidas através de funcionalização com extração aquosa de folha de eucalipto. Utilizando o sonicador, foi possível obter substratos têxteis funcionalizados a partir de extratos de folha de eucalipto que mantiveram a sua atividade antioxidante mesmo após cinco ciclos de lavagem. Este processo permitiu também a utilização exclusiva de água como solução de extração, apresentando-se como uma alternativa mais ecológica para a extração de compostos bioativos.

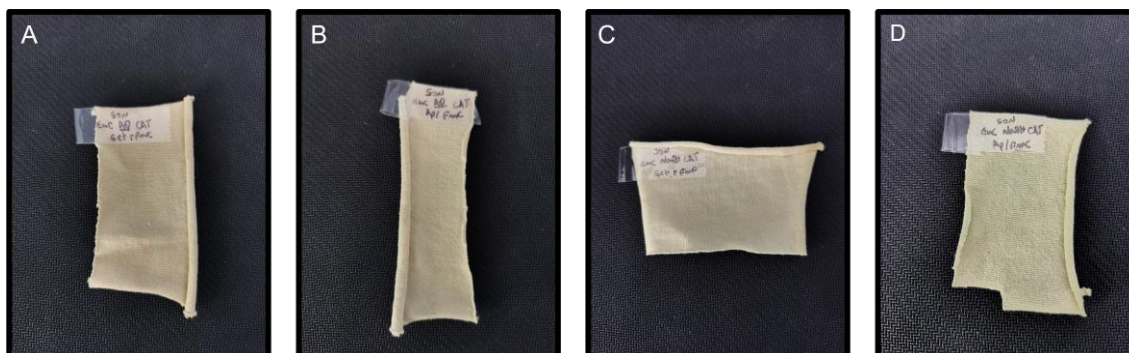


Figura 4.33 – Exemplos de substratos têxteis funcionalizados por sonicação com extrato de folha de eucalipto que apresentam atividade antioxidante: A) Eucalipto_AQ_Sonicador_CAT_B (E+F); B) Eucalipto_AQ_Sonicador_CAT_B (F); C) Eucalipto_NaOH_Sonicador_CAT_B (E+F) e D) Eucalipto_NaOH_Sonicador_CAT_B (F).

4.2.4. Solidez da cor à luz – Força colorística

A exploração de resíduos naturais neste projeto teve como objetivo a extração de compostos bioativos, nomeadamente fenóis, e a funcionalização de substratos têxteis com os extratos obtidos. No entanto, e tratando-se de resíduos e subprodutos naturais, a obtenção de algum tipo de cor nos extratos é inevitável e, consequentemente, a funcionalização dos substratos têxteis fornece a característica secundária de cor às fibras, neste caso, de algodão. A exposição à luz das amostras, de forma a avaliar a solidez da cor conferida pelos extratos, é uma forma indireta de avaliar a atividade antioxidante das amostras, uma vez que a presença de elementos antioxidantes funciona como proteção contra a degradação oxidativa causada pela luz ambiente.⁵⁷

As alterações visíveis nas amostras expostas à luz solar são causadas por mudanças irreversíveis nos cromóforos presentes pelo processo de fotodegradação. A exposição constante vai reduzindo a capacidade das moléculas para absorver na zona visível do espetro, perdendo a sua cor viva e assumindo um tom mais esbranquiçado. A interação com a luz pode acontecer de diversas formas após a absorção de um fóton e a passagem para o estado excitado, desde processos físicos de relaxamento da molécula, a reações fotoquímicas que levam à sua degradação e à formação de novos produtos. A degradação da molécula no seu estado fotoexcitado pode acontecer por dissociação, rearranjo intramolecular, processos redox ou por reação com outras substâncias reativas.⁸⁸

Todas as amostras têxteis resultantes da funcionalização com os extratos obtidos por extração aquosa ou com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L foram

expostas à luz solar. As amostras resultantes de funcionalização com extratos obtidos com solução de acetona não foram expostas devido a apenas apresentarem cor residual, não sendo também alvo de exposição as amostras obtidas a partir dos solventes eutéticos ou funcionalizadas por sonicação. Nas amostras expostas à luz solar é possível observar, de uma forma geral, a alteração de cor nessa zona. Na Figura 4.34 estão representados alguns exemplos de amostras têxteis expostas à luz solar funcionalizadas com extrato de folha de eucalipto por extração com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L onde é possível observar os efeitos da luz solar na coloração obtida (zona da amostra exposta delineada).

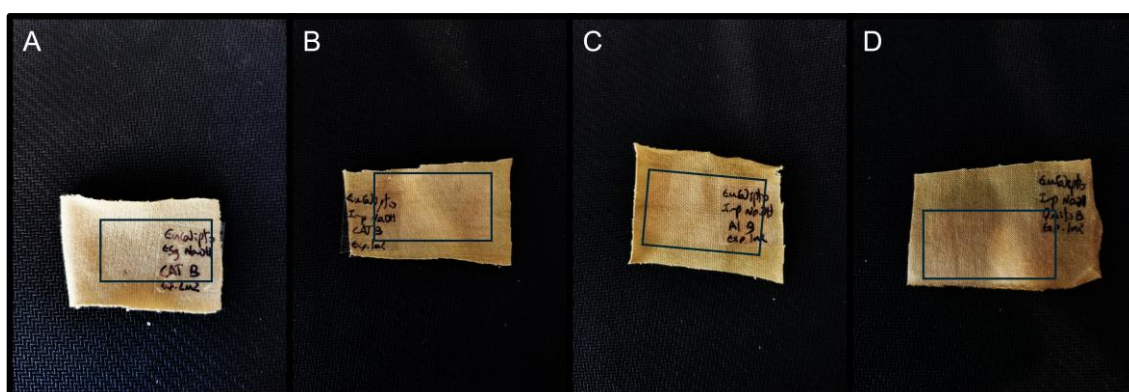


Figura 4.34 – Efeito da exposição à luz solar nos substratos têxteis funcionalizados: A) Eucalipto_NaOH_Esg_CAT_B; B) Eucalipto_NaOH_Imp_CAT_B; C) Eucalipto_NaOH_Imp_Al_B e D) Eucalipto_NaOH_Imp_Quito_B.

Observando a Figura 4.34 é possível perceber o efeito da luz do sol em amostras têxteis diferentes. Enquanto na amostra Eucalipto_NaOH_Esg_CAT_B (Figura 4.34A) não é perceptível a diferença entre a zona exterior da malha e a zona exposta (interior da malha), nas outras amostras, que apresentam um tom esverdeado mais intenso e, consequentemente, absorvem mais luz solar, é possível notar o clareamento e alteração de tonalidade das mesmas.

A escolha de amostras para uma análise quantitativa foi feita de forma visual e tendo em conta a propriedade antioxidante (3.2.3. Atividade antioxidante), para a medição das coordenadas de cor e da força colorística, tendo sido selecionadas as seguintes amostras:

- Eucalipto_NaOH_Esg_CAT_B;
- Todas as amostras Eucalipto_NaOH_Imp;
- Todas as amostras Bagaço_NaOH_Imp.

Na Tabela 4.5 estão representados os resultados para as amostras têxteis que apresentaram melhores resultados para a atividade antioxidante, ou seja, que demonstraram atividade antioxidante após um ciclo de lavagem.

Tabela 4.5 – Coordenadas de cor, valores de força colorística e identificação de cor antes e após exposição à luz solar para os substratos têxteis com atividade antioxidante

Amostra	L*	a*	b*	K/S	$\Delta(K/S)$	Cor
Eucalipto_NaOH_Esg_CAT_B	65,20	3,88	18,58	5,5306	-1,1581	
Eucalipto_NaOH_Esg_CAT_B – Após exposição	69,04	4,54	19,42	4,3725		
Eucalipto_NaOH_Imp_CAT_B	57,45	2,10	29,09	12,550	-3,9417	
Eucalipto_NaOH_Imp_CAT_B – Após exposição	64,53	5,19	28,09	8,6083		
Eucalipto_NaOH_Imp_AL_B	62,93	-0,48	30,23	11,761	-0,4190	
Eucalipto_NaOH_Imp_AL_B – Após exposição	63,18	5,52	31,04	11,3420		
Bagaço_NaOH_Imp_Quito_B	57,75	14,51	14,25	5,3372	0,8461	
Bagaço_NaOH_Imp_Quito_B – Após exposição	59,37	14,88	18,23	6,1883		
Bagaço_NaOH_Imp_CAT_B	54,33	15,45	16,23	6,5218	-1,2813	
Bagaço_NaOH_Imp_CAT_B – Após exposição	64,77	11,56	18,52	5,2405		
Bagaço_NaOH_Imp_AL_B	58,69	15,24	12,07	4,9998	1,2069	
Bagaço_NaOH_Imp_AL_B – Após exposição	58,47	16,00	17,45	6,2067		

Os valores de $\Delta(K/S)$ obtidos são, no geral, negativos. Estes resultados vão de acordo ao esperado, uma vez que as amostras após exposição à luz solar sofreram clareamento, como é possível observar nos exemplos da Figura 4.34, mas também na Tabela 4.5. No entanto, duas amostras apresentam um $\Delta(K/S)$ positivo, não se

observando visualmente uma intensificação de cor. A medição de $\Delta(K/S)$ pode ser afetada por fatores como uma coloração desnivelada ou alterações químicas causadas pela radiação UV alterando a dispersão dos comprimentos de onda, o que pode causar estes valores positivos.⁸⁹ Para clarificar os resultados obtidos, procedeu-se ao cálculo da diferença total de cor (ΔE^*) antes e após exposição das amostras à luz solar pois esta tem em conta a variação das coordenadas L^* , a^* e b^* .⁹⁰ O valor de ΔE^* é calculado através da Equação (4.2)^{90,91}:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (4.2)$$

Em que o observador consegue notar diferença na cor da seguinte forma⁹¹:

- $0 < \Delta E^* < 1$ – Observador não nota diferença;
- $1 < \Delta E^* < 2$ – Apenas um observador com experiência consegue notar a diferença;
- $2 < \Delta E^* < 3,5$ – Observador inexperiente também consegue notar a diferença;
- $3,5 < \Delta E^* < 5$ – Há diferença clara na cor;
- $\Delta E^* > 5$ – Observador visualiza duas cores diferentes.

Tabela 4.6 – Valores da diferença total de cor (ΔE^*) para as amostras da Tabela 4.5 com $\Delta(K/S)$ positivo

Amostra	ΔE^*
Bagaço_NaOH_Imp_Quito_B	4,3
Bagaço_NaOH_Imp_Quito_B – Após exposição	
Bagaço_NaOH_Imp_AL_B	5,4
Bagaço_NaOH_Imp_AL_B – Após exposição	

Como é possível constatar pelos resultados da Tabela 4.6, os valores de ΔE^* obtidos para ambas as amostras confirmam uma diferença visível na cor das amostras após a exposição à luz solar (devido ao clareamento provocado pela luz solar). Todos os

resultados vão de acordo com a análise qualitativa realizada, em que, por análise visual, se concluiu que as amostras não apresentam uma solidez da cor à luz solar promissora.

Os resultados das restantes amostras Eucalipto_NaOH_Imp e Bagaço_NaOH_Imp estão apresentados na Figura 4.35 e na Figura 4.36. Devido ao elevado número de amostras, estas foram identificadas por um número e a sua correspondência está registada na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Identificação das restantes amostras avaliadas quanto à sua força colorística

Amostra	Nº	Amostra	Nº
Eucalipto_NaOH_Imp_CTRL_AL	1	Bagaço_NaOH_Imp_CTRL_AL	8
Eucalipto_NaOH_Imp_CTRL_B	2	Bagaço_NaOH_Imp_CTRL_B	9
Eucalipto_NaOH_Imp_CTRL_ACD	3	Bagaço_NaOH_Imp_CTRL_ACD	10
Eucalipto_NaOH_Imp_Quito_B	4	Bagaço_NaOH_Imp_Quito_ACD	11
Eucalipto_NaOH_Imp_Quito_ACD	5	Bagaço_NaOH_Imp_CAT_ACD	12
Eucalipto_NaOH_Imp_CAT_ACD	6	Bagaço_NaOH_Imp_AI_ACD	13
Eucalipto_NaOH_Imp_AI_ACD	7		

Os valores de força colorística para as amostras da Tabela 4.7 estão então representados na Figura 4.35.

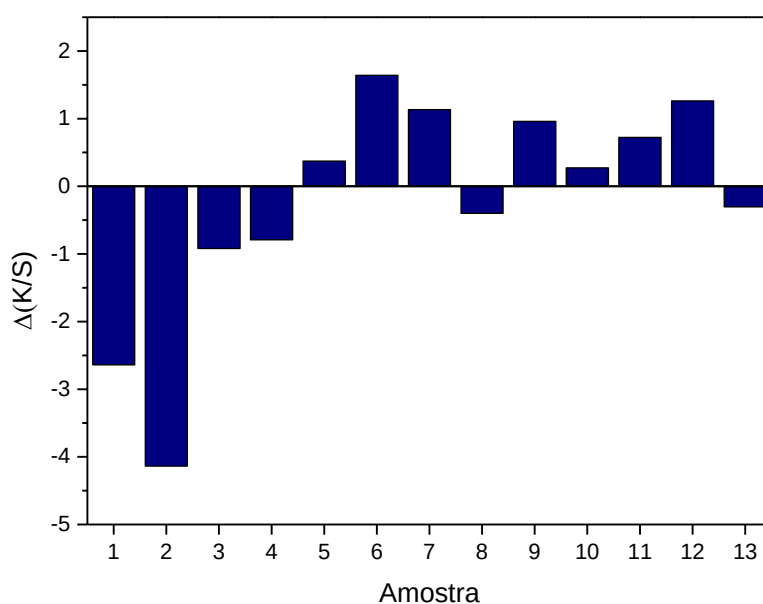


Figura 4.35 – Comparação do $\Delta(K/S)$ obtido para as amostras identificadas na Tabela 4.7.

Estas amostras apresentam comportamento semelhante às amostras anteriores, mas os ΔE^* resultantes (Figura 4.36) comprovam a diferença na cor após a exposição.

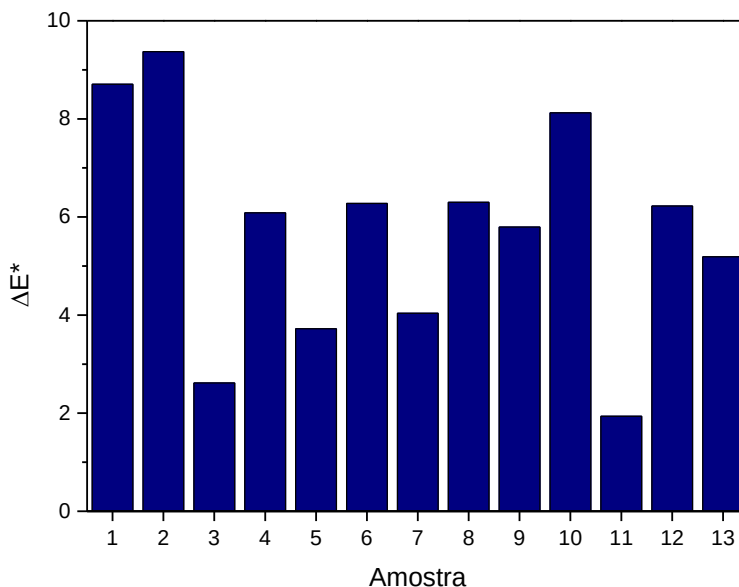


Figura 4.36 – Comparação dos valores da diferença total de cor (ΔE^*) obtidos para as amostras identificadas na Tabela 4.7.

A única exceção é a amostra Bagaço_NaOH_Imp_Quito_ACD (amostra 11) que apresenta um $\Delta E^* = 1,9$, em que apenas um observador experiente consegue notar a diferença na cor. Assim sendo, das amostras analisadas, esta é a que apresenta melhor solidez de cor à exposição à luz.

4.2.5. Hidrofobicidade

A repelência à água do substrato de algodão foi avaliada para todas as amostras funcionalizadas de forma a verificar se alguma das funcionalizações forneceu hidrofobicidade ao substrato têxtil. De modo a confirmar que o carácter hidrofóbico dos substratos têxteis era obtido pela funcionalização com os extratos, numa primeira fase foi avaliada a repelência à água do substrato sem nenhum tratamento e com os pré-tratamentos, averiguando se essa característica não teria a sua causa já no algodão ou no pré-tratamento aplicado. O teste inicial para seleção de amostras mais hidrofóbicas e não apenas retardantes ao contacto com a água foi a aplicação de uma gota de água com cerca de 40 μL em vários pontos da amostra, observando se havia alguma

alteração da gota (como a perda da forma esférica) que indicasse a sua absorção por parte do algodão até 1 minuto após aplicação. O substrato sem tratamento absorveu de imediato as gotas aplicadas, mostrando ser hidrofílico. O mesmo aconteceu aos substratos com os pré-tratamentos com quitosano, cationizante comercial ou alumínio, cujas amostras se mostraram hidrofílicas. Este teste inicial de seleção de amostras foi realizado observando o comportamento da gota por 1 minuto devido ao elevado número de amostras diferentes e necessidade de seleção das melhores para efetuar uma análise mais quantitativa com recurso ao tensiómetro. Esta análise inicial permitiu selecionar um total de 15 amostras diferentes, obtidas por soluções de extração diferentes e para resíduos diferentes. Estas 15 amostras foram, de seguida, submetidas à medição do ângulo de contacto no tensiómetro, estando os resultados obtidos apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Ângulo de contacto obtido para os substratos têxteis funcionalizados que adquiriram funcionalidade hidrofóbica

Nº	Amostra	Ângulo de contacto
1	Bagaço_ACT_Esg_CTRL_B	133°
2	Bagaço_ACT_Esg_Quito_B	156°
3	Bagaço_ACT_Esg_CAT_B	140°
4	Bagaço_ACT_Esg_AL_B	128°
5	Bagaço_ACT_Imp_CTRL_B	103°
6	Bagaço_ACT_Imp_Quito_B	157°
7	Bagaço_ACT_Imp_CAT_B	123°
8	Bagaço_ACT_Imp_AL_B	125°
9	Dreche_AQ_Esg_Quito_B	136°
10	Dreche_NaOH_Esg_Quito_B	149°
11	Eucalipto_AQ_Imp_AI_B	134°
12	Eucalipto_NaOH_Esg_Quito_B	159°
13	Eucalipto_NaOH_Esg_CAT_B	128°
14	F. Oliveira_NaOH_Esg_CTRL_AI	142°
15	F. Oliveira_NaOH_Esg_AL_ACD	136°

Pelos resultados obtidos é possível verificar a obtenção de vários substratos hidrofóbicos por funcionalização com extrato de bagaço de uva obtido por extração com solução de acetona. Utilizando a acetona é possível extrair compostos com capacidade

hidrofóbica, como óleos essenciais²⁷, capazes de funcionalizar o substrato de algodão e lhe fornecer hidrofobicidade. De todas as amostras obtidas por funcionalização com extrato de bagaço de uva foi possível obter duas, Bagaço_ACT_Esg_Quito_B e Bagaço_ACT_Imp_Quito_B, com superhidrofobicidade, ou seja, um ângulo de contacto superior a 150°. Das amostras obtidas por funcionalização com extratos de outros resíduos ou subprodutos foi possível desenvolver uma outra amostra superhidrofóbica, Eucalipto_NaOH_Esg_Quito_B, por funcionalização com extrato obtido por extração da folha de eucalipto com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L. A Figura 4.37 apresenta a medição do ângulo de contacto destas amostras superhidrofóbicas. É de referir que o ângulo de contacto obtido foi calculado pela média de vários *frames* após estabilização da gota, sendo apresentado na Figura 4.37 apenas um deles.

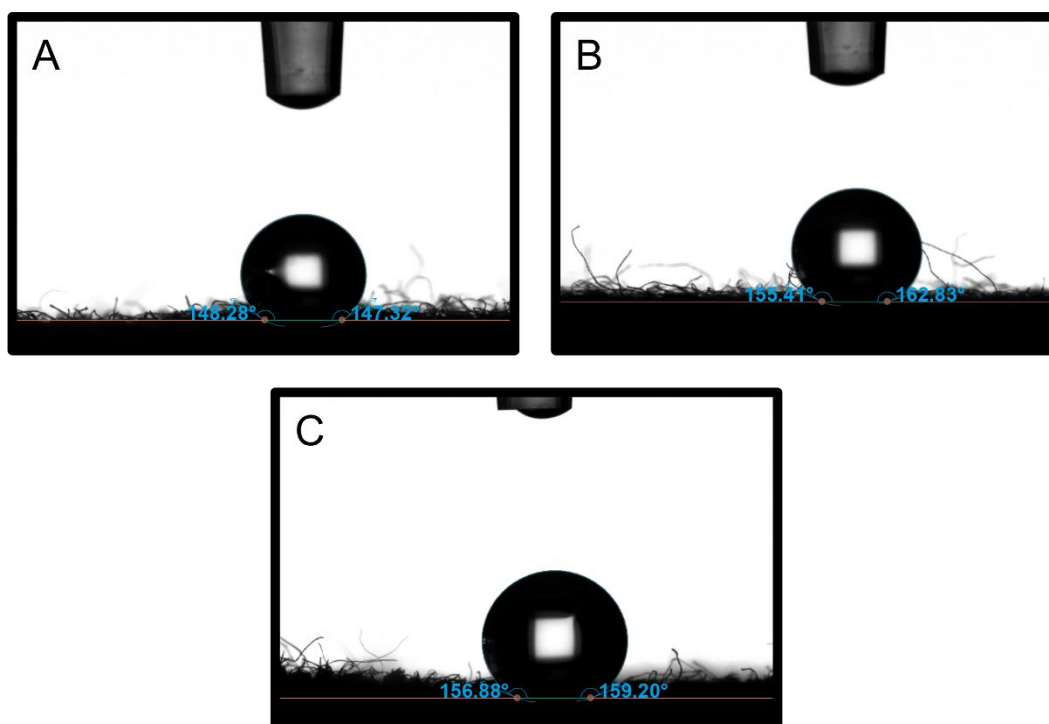


Figura 4.37 – Medição do ângulo de contacto dos substratos superhidrofóbicos obtidos: A) Bagaço_ACT_Esg_Quito_B; B) Bagaço_ACT_Imp_Quito_B e C) Eucalipto_NaOH_Esg_Quito_B.

Após um ciclo de lavagem, no entanto, estas amostras perderam a sua hidrofobicidade, passando a absorver as gotas aplicadas. Tal como para as outras propriedades testou-se a utilização do fixador Optifix e do alúmen como pós-mordentagem de forma a tentar aumentar a solidez das amostras. Este teste foi realizado para as amostras superhidrofóbicas, assim como para as amostras 10 e 14, de dreche e folha de oliveira, por apresentarem um ângulo de contacto próximo dos 150°. A utilização do Optifix afetou a hidrofobicidade da maioria das malhas, sendo a

amostra Bagaço_ACT_Esg_Quito_B a única a apresentar hidrofobicidade após tratamento. Após o processo de pós-mordentagem com alúmen o resultado foi idêntico, apenas apresentando hidrofobicidade as amostras Bagaço_ACT_Esg_Quito_B e Eucalipto_NaOH_Esg_Quito_B. No entanto, os ângulos de contacto diminuíram e as amostras continuaram sem apresentar hidrofobicidade após lavagem. Em sentido oposto, a amostra Eucalipto_NaOH_Esg_CAT_B após se ter realizado pós-mordentagem com alúmen (pós-tratamento tinha realizado para testar a solidez à lavagem quanto à sua atividade antioxidante – na secção 4.2.3. Atividade antioxidante referida como amostra 4-alúmen) apresentou um ângulo de contacto superior, tendo aumentado de 128° para 144°. Apesar desse comportamento, e tal como para as outras amostras, também não apresentou hidrofobicidade após uma lavagem.

Para comparação com estes substratos têxteis, foram funcionalizadas por sonicação amostras equivalentes às melhores amostras obtidas convencionalmente (Bagaço_ACT_Esg_Quito_B, Bagaço_ACT_Imp_Quito_B e Eucalipto_NaOH_Esg_Quito_B), tendo também sido testado o equivalente à amostra Eucalipto_NaOH_Esg_CAT_B e as funcionalizações por extração aquosa da folha de eucalipto. Tal como anteriormente, para facilitar a identificação, uma vez que cada amostra tem a sua funcionalização testada de duas formas, ou seja, extração e funcionalização em simultâneo (E+F) ou realização da extração e após isso funcionalização do substrato (F), as amostras estão identificadas na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 - Identificação dos substratos têxteis funcionalizados por sonicação com extratos de folha de eucalipto e bagaço de uva, testados quanto à sua hidrofobicidade

Amostra	Identificação
Eucalipto_NaOH_Sonicador_Quito_B (E+F)	16
Eucalipto_NaOH_Sonicador_Quito_B (F)	17
Eucalipto_NaOH_Sonicador_CAT_B (E+F)	18
Eucalipto_NaOH_Sonicador_CAT_B (F)	19
Eucalipto_AQ_Sonicador_CAT_B (E+F)	20
Eucalipto_AQ_Sonicador_CAT_B (F)	21
Bagaço_ACT_Sonicador_Quito_B (E+F)	22
Bagaço_ACT_Sonicador_Quito_B (F)	23

As amostras Eucalipto_AQ_Sonicador_CAT_B (E+F) e Eucalipto_AQ_Sonicador_CAT_B (F) não apresentaram hidrofobicidade. Já as

amostras Bagaço_ACT_Sonicador_Quito_B (E+F) e Bagaço_ACT_Sonicador_Quito_B (F), tal como as amostras Bagaço_ACT_Esg_Quito_B e Bagaço_ACT_Imp_Quito_B, apresentaram hidrofobicidade, mas o ângulo de contacto diminuiu, 127° para a amostra Bagaço_ACT_Sonicador_CAT_B (E+F) e 139° para a amostra Bagaço_ACT_Sonicador_CAT_B (F). A amostra Eucalipto_NaOH_Sonicador_Quito_B (E+F) apresenta um ângulo de contacto próximo da amostra Eucalipto_NaOH_Esg_Quito_B, 158° e a amostra Eucalipto_NaOH_Sonicador_Quito_B (F) apresentou um ângulo de contacto de 124° . Todavia, após um ciclo de lavagem a hidrofobicidade é perdida para todas as amostras. Por fim, a amostra Eucalipto_NaOH_Sonicador_CAT_B (E+F) não apresentou hidrofobicidade, mas a amostra Eucalipto_NaOH_Sonicador_CAT_B (F) apresentou valor de ângulo de contacto de 145° . Após uma lavagem, esta amostra manteve a sua hidrofobicidade, tendo apresentado um ângulo de contacto de 140° . Uma vez que apresentou hidrofobicidade após lavagem, foram realizados cinco ciclos de lavagem para averiguar a solidez da funcionalização. Após as lavagens, a amostra demonstrou solidez apresentando ainda um ângulo de contacto de 132° . Apesar desta amostra não ser superhidrofóbica, ao contrário de outras amostras obtidas, apresenta solidez, ou seja, o processo de lavagem não é capaz de eliminar a hidrofobicidade obtida através da funcionalização. A Figura 4.38 apresenta a medição do ângulo de contacto desta amostra antes de lavagem e após um e cinco ciclos de lavagem.

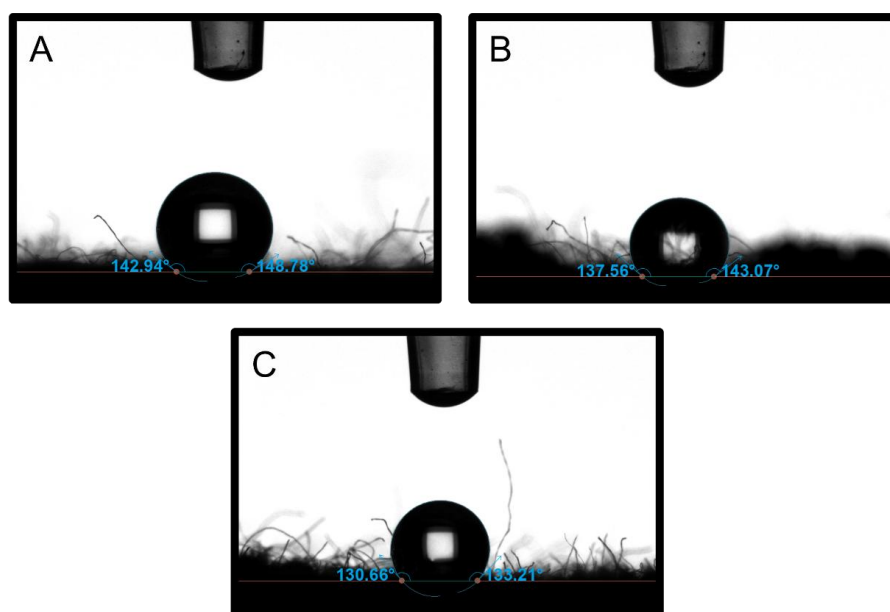


Figura 4.38 – Medição do ângulo de contacto do substrato hidrofóbico obtido por sonicação: A) Eucalipto_NaOH_Sonicador_CAT_B (F) antes de lavagem; B) Eucalipto_NaOH_Sonicador_CAT_B (F) após um ciclo de lavagem e C) Eucalipto_NaOH_Sonicador_CAT_B (F) após cinco ciclos de lavagem.

4.2.6. Proteção à radiação UV

A proteção à radiação UV foi a última propriedade a ser testada nas amostras. A radiação solar ameaça constantemente os seres humanos, principalmente a radiação UV devido à sua elevada energia.⁹² Alguns têxteis apresentam propriedades de bloqueio dos raios UV; no entanto, esta é uma característica afetada por vários fatores como o tipo de fibra, a sua forma de construção e a natureza dos produtos de acabamento utilizados. Substratos têxteis funcionalizados com extratos naturais coloridos apresentam uma maior capacidade de proteção que os substratos não tratados, aumentando o nível de proteção com o aumento da profundidade da cor.^{61,93} Devido à possibilidade de os substratos têxteis apresentarem proteção UV pela sua funcionalização com extratos naturais, e sendo esta uma propriedade de interesse para utilização em peças de vestuário, por exemplo, as amostras foram alvo de avaliação quanto a esta propriedade.

Inicialmente, as amostras das malhas funcionalizadas iam ser analisadas num espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu UV-2600i, usando uma esfera de integração. No entanto, os resultados obtidos seguindo a norma AS/NZS 4399:2017 para o UPF calculado não faziam sentido devido ao erro demasiado elevado do instrumento para este tipo de medição, como exemplificado a seguir. Inicialmente obtém-se o espectro de percentagem de transmitância entre $\lambda = 290$ nm e $\lambda = 400$ nm, como representado na Figura A2 do Anexo 2.

Depois de realizadas várias medições (N) em diferentes pontos da amostra, calcula-se o UPF_i de cada medição seguindo a (3.4 e o UPF médio. De seguida, são calculados o desvio padrão (SD) e o erro (E) do UPF médio pelas Equações 4.3 e 3.3.

$$SD = \frac{\sum_{i=1}^N (UPF_i - UPF \text{ médio})^2}{N - 1} \quad (4.3)$$

$$E = t_{k,\alpha} \times SD / \sqrt{N} \quad (4.4)$$

em que $t_{k,\alpha}$ é t ($\alpha = 0,005$); K é igual a $N - 1$; SD é o desvio padrão e N é o número de medições.

Por fim, o UPF é calculado pela subtração do valor obtido para o erro ao UPF médio. Devido à variação entre medições no instrumento, vários valores de UPF obtidos foram negativos, como é possível observar na Tabela 4.10 alguns exemplos.

Tabela 4.10 – Exemplo dos valores obtidos de UPF calculado realizando as medições no espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu UV-2600i

Amostra	UPF médio	Erro	UPF calculado
Eucalipto_NaOH_Esg_CAT_B	148	316	-167
Eucalipto_NaOH_Esg_Al_ACD	33	61	-28
Eucalipto_NaOH_Imp_CTRL_B	103	294	-191
Eucalipto_NaOH_Imp_Quito_B	98	234	-136

Tendo em conta os resultados obtidos, a avaliação neste instrumento passou a ser apenas uma avaliação inicial utilizando o UPF médio para avaliar quais as amostras que possivelmente teriam uma maior proteção UV. As amostras com valor de UPF médio mais elevado foram posteriormente analisadas nos laboratórios do CITEVE, sendo avaliadas segundo a mesma norma num analisador de transmitância UV labsphere UV-2000. As amostras para as quais se obteve, nos laboratórios do CITEVE, proteção à radiação UV e o respetivo UPF calculado estão representados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 - Resumo dos substratos têxteis funcionalizados para os quais se obteve um grau de proteção UV 50+

Nº	Amostra	UPF médio	Desvio padrão	UPF calculado/mínimo	Grau UPF
1	Tabaco_NaOH_Imp_CTRL_B	248	48	110	50+
2	Tabaco_NaOH_Imp_CTRL_AI	198	29	114	50+
3	Tabaco_NaOH_Imp_CAT_B	305	58	135	50+
4	Tabaco_NaOH_Imp_CAT_ACD	330	87	75,6	50+
5	Tabaco_NaOH_Imp_AI_B	253	32	160	50+
6	Bagaço_NaOH_Imp_Quito_B	106	11	74,6	50+
7	Bagaço_NaOH_Imp_CAT_B	332	10	302	50+
8	Eucalipto_NaOH_Esg_CAT_B	477	63	294	50+
9	Eucalipto_NaOH_Imp_CTRL_B	373	16	327	50+
10	Eucalipto_NaOH_Imp_Quito_B	150	14	110	50+
11	Lúpulo_NaOH_Esg_CTRL_ACD	540	137	141	50+
12	Lúpulo_NaOH_Imp_CTRL_AI	253	39	140	50+
13	F. Oliveira_NaOH_Esg_AI_ACD	218	2	217	50+
14	F. Oliveira_NaOH_Imp_CTRL_AI	178	9	170	50+
15	F. Oliveira_NaOH_Imp_CTRL_B	232	30	194	50+
16	F. Oliveira_NaOH_Imp_CTRL_ACD	368	35	328	50+
17	F. Oliveira_NaOH_Imp_CAT_B	82,5	4,8	77,9	50+
18	C. Maçã_NaOH_Imp_CTRL_ACD	108	7	97,8	50+

Das funcionalizações com os vários extratos, foi possível obter um total de 18 amostras com um grau de proteção ultravioleta 50+, o grau de proteção mais elevado seguindo a norma AS/NZS 4399:2017, obtendo uma classificação de proteção excelente. O substrato têxtil sem nenhum tipo de funcionalização não apresentou nenhum grau de proteção UV, estando o seu UPF médio (8,90) abaixo do grau de proteção mínimo que é 15. Com as diferentes funcionalizações do substrato têxtil foi possível obter várias amostras que adquiriram grau de proteção UV, atingindo valores de UPF mais de 60 vezes superiores ao UPF obtido para o substrato inicial, sendo estes valores de proteção bastante elevados. Estes valores de proteção à radiação UV foram maioritariamente obtidos para amostras com uma maior profundidade de cor, através de funcionalização com os extratos que apresentavam mais cor, estando de acordo com o que é apresentado no estudo de Grifoni, et al.⁶¹ Exemplos destas amostras estão representados na Figura 4.39.

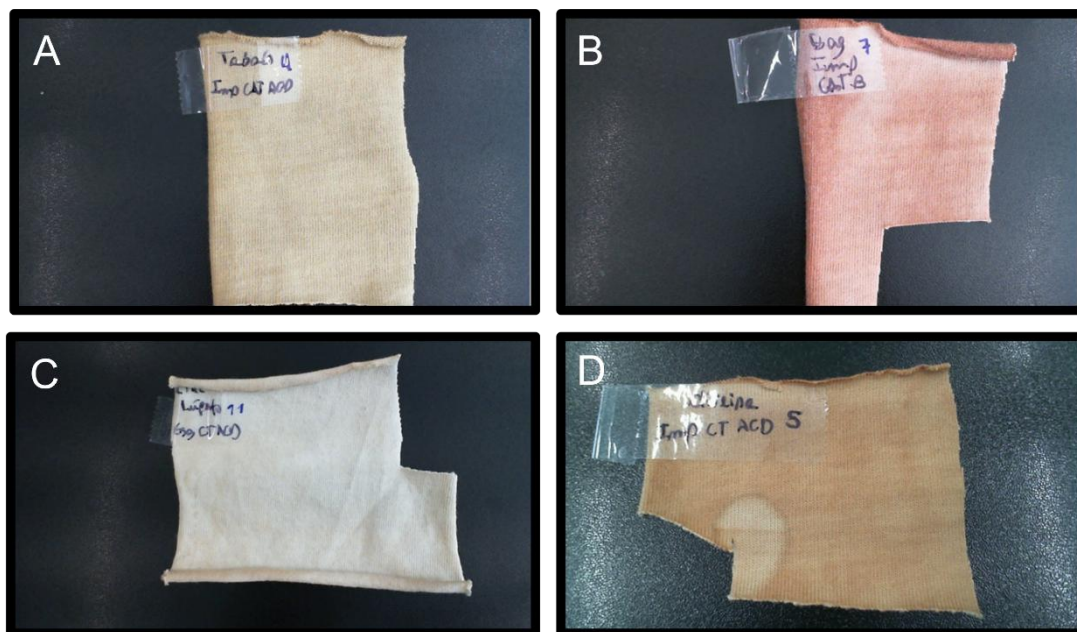


Figura 4.39 – Exemplos de substratos têxteis funcionalizados que apresentam UPF 50+: A) Tabaco_NaOH_Imp_CAT_ACD; B) Bagaço_NaOH_Imp_CAT_B; C) Lúpulo_NaOH_Esg_CTRL_ACD e D) F.Oliveira_NaOH_Imp_CTRL_ACD.

Como é possível observar pela Figura 4.39, as amostras são geralmente de cor mais intensa. A amostra da Figura 4.39C também apresenta cor intensa, apesar da tonalidade da imagem apresentar um tom mais branco.

De todas as amostras com proteção à radiação UV, apenas duas têm como pré-tratamento quitosano, as amostras Bagaço_NaOH_Imp_Quito_B e Eucalipto_NaOH_Imp_Quito_B. Em comparação com as amostras Bagaço_NaOH_Imp_CAT_B e Esg_NaOH_Esg_CAT_B, respetivamente, estas são bastante semelhantes, como é possível verificar na Figura 4.40. No entanto, os valores de UPF para as amostras Bagaço_NaOH_Imp_Quito_B e Eucalipto_NaOH_Imp_Quito_B são consideravelmente mais baixos, o que pode indicar que, pelo menos para os extratos em questão, o pré-tratamento com quitosano pode afetar a capacidade de proteção UV dos substratos têxteis resultantes. A utilização de ácido acético na solução de quitosano para pré-tratamento pode interagir com o algodão, afetando a sua estrutura. Seriam, no entanto, necessários testes adicionais para confirmar que o efeito visualizado no UPF é causado pelo pré-tratamento com quitosano.

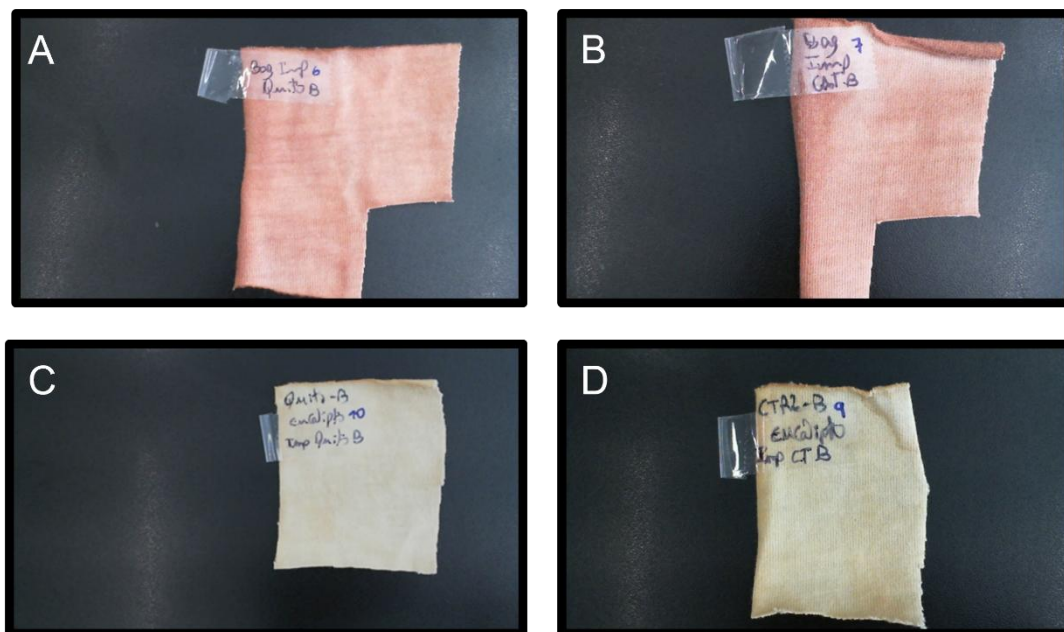


Figura 4.40 – Comparação entre substratos têxteis funcionalizados que apresentam UPF 50+ e o pré-tratamento realizado: A) Bagaço_NaOH_Imp_Quito_B; B) Bagaço_NaOH_Imp_CAT_B; C) Eucalipto_NaOH_Imp_Quito_B e D) Eucalipto_NaOH_Imp_CTRL_B.

Após o processo de uma lavagem, houve perda de proteção à radiação UV pela maioria das amostras. Esta perda pode dever-se à lixiviação dos compostos bioativos do substrato, assim como, remoção de parte da cor exibida pelo algodão. O processo de lavagem também pode afetar a estrutura do substrato, sendo outra variável a ter em conta na perda de capacidade de proteção UV. No entanto, 4 das amostras, apesar de diminuição do UPF médio, mantiveram um grau UPF 50+, demonstrando ainda capacidade excelente de proteção à radiação UV após lavagem. Os resultados estão expressos na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 - Resumo dos substratos têxteis funcionalizados para os quais se obteve um grau de proteção UV 50 após um ciclo de lavagem

Nº	Amostra após lavagem	UPF médio	Desvio padrão	UPF calculado/mínimo	Grau UPF
3	Tabaco_NaOH_Imp_CAT_B	62,0	0,04	61,9	50+
7	Bagaço_NaOH_Imp_CAT_B	136	19	112	50+
8	Eucalipto_NaOH_Esg_CAT_B	175	0,57	174	50+
16	F. Oliveira_NaOH_Esg_CTRL_ACD	83,8	10,8	70,5	50+

Três das amostras com Grau UPF 50+ após lavagem têm como pré-tratamento do substrato a modificação de superfície com o cationizante comercial. São essas as

amostras Tabaco_NaOH_Imp_CAT_B, Bagaço_NaOH_Imp_CAT_B e Tabaco_NaOH_Esg_CAT_B. Estes resultados demonstram uma maior solidez do substrato quando pré-tratado com este, promovendo uma maior afinidade entre a fibra e os compostos presentes no extrato.

5. Conclusões e perspetivas futuras

5.1. Conclusões

O presente estudo de funcionalização de substratos têxteis com compostos bioativos provenientes de subprodutos de diferentes indústrias permitiu obter resultados bastante promissores. Foi possível desenvolver substratos têxteis que, funcionalizados com os extratos naturais, apresentaram atividade antibacteriana, antioxidante, hidrofobicidade e proteção à radiação UV (50+). De todos os resíduos e subprodutos que foram explorados, apenas não foi possível desenvolver substratos têxteis funcionais a partir do extrato de alfazema, provavelmente devido à quantidade reduzida de fenóis extraídos em comparação com outros resíduos/subprodutos. Foi também possível desenvolver substratos têxteis multifuncionais, apresentando mais do que uma propriedade.

A procura por alternativas mais sustentáveis aos aditivos sintéticos por meio de extração de compostos bioativos, principalmente fenóis, de resíduos e subprodutos de outras indústrias permitiu a obtenção de vários extratos naturais com potencial para a produção de substratos têxteis com elevada atividade antioxidante, ação antibacteriana, elevado fator de proteção UV e hidrofobicidade. Foram obtidos vários extratos com elevado conteúdo fenólico, superior a 2000 mg/L, nomeadamente para o bagaço de uva, folha de eucalipto, folha de oliveira, lúpulo e tabaco. Estes extratos foram obtidos utilizando como meio de extração a solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L, concluindo-se que esta é a solução de extração testada que permite maior recuperação de compostos fenólicos. O comportamento ligeiramente ácido dos fenóis, reagindo com hidróxido de sódio presente na solução e formando fenóxido de sódio, um sal solúvel em água, potenciou a extração destes compostos dos resíduos e subprodutos analisados. A utilização do sonicador permitiu, devido ao seu efeito de cavitação, um aumento da recuperação de fenóis em comparação com a extração por agitação mecânica, para a folha de eucalipto. A extração com recurso a sonicador permitiu a obtenção de extratos de folha de eucalipto com concentrações de fenol superiores a 6000 mg/L, extratos esses obtidos por extração com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L, mas, também, por extração aquosa. De facto, para a extração de compostos fenólicos das folhas de eucalipto, a utilização de um sonicador permitiu um processo de extração sustentável apenas à base de água, sem a utilização de mais nenhum auxiliar de extração.

A grande maioria dos substratos têxteis funcionais desenvolvidos foram funcionalizados com extratos obtidos por extração com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L, o que é coerente com o maior conteúdo em fenóis dos mesmos.

Com recurso a extratos de bagaço de uva foi possível funcionalizar e desenvolver substratos têxteis hidrofóbicos, com atividade antibacteriana, atividade antioxidante e/ou proteção UV. Os substratos hidrofóbicos e os com atividade antibacteriana foram desenvolvidos através de funcionalização com extrato obtido por extração com solução de acetona utilizando bagaço de uva inteiro ou moído, respetivamente. A variação de resultados pode ser resultante da moagem e da percentagem dos diferentes constituintes do resíduo em cada processo de extração. Já os têxteis com atividade antioxidante e/ou proteção UV foram desenvolvidos através do extrato obtidos por extração com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L.

A partir da utilização de NADES para realização de extrações com a casca de maçã foi possível obter substratos com atividade antibacteriana

A exploração da funcionalização com extratos de dreche levou à obtenção de substratos com atividade antibacteriana ou hidrofobicidade. As malhas com atividade antibacteriana (sem formação de halo de inibição) foram desenvolvidas por funcionalização com extrato aquoso e as hidrofóbicas foram obtidas por funcionalização com extrato aquoso e extrato obtido por extração com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L.

A folha de eucalipto, tal como o bagaço de uva, permitiu desenvolver substratos têxteis hidrofóbicos, com atividade antibacteriana, atividade antioxidante e/ou proteção UV a partir dos seus extratos. Do extrato aquoso, a funcionalização de têxteis permitiu desenvolver algodão com atividade antibacteriana sem formação de halo de inibição. Com extrato obtido por extração com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L desenvolveu-se substratos com atividade antibacteriana, antioxidante, hidrofobicidade e/ou proteção UV.

O reaproveitamento da folha de oliveira para a obtenção de compostos bioativos permitiu o desenvolvimento de substratos hidrofóbicos e/ou com proteção UV através de extração com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L.

A funcionalização com extrato de lúpulo obtido por extração com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L conferiu a substratos têxteis atividade antibacteriana e/ou proteção UV.

O extrato de tabaco obtido por extração com solução hidroetanólica de hidróxido de sódio 0,3 mol/L permitiu a funcionalização e desenvolvimento de substratos funcionais com proteção UV.

Foram desenvolvidos têxteis multifuncionais, apresentando duas ou mais das propriedades estudadas, sendo este um resultado bastante positivo. Os substratos têxteis multifuncionais foram obtidos a partir de funcionalização com extratos de bagaço de uva, folha de eucalipto, folha de oliveira e lúpulo, estando resumidos na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Resumo dos substratos têxteis funcionalizados para os quais se obteve multifuncionalidade

Substrato têxtil	Funcionalidades
Bagaço_NaOH_Imp_Quito_B	Atividade antioxidante e proteção UV
Bagaço_NaOH_Imp_CAT_B	Atividade antioxidante e proteção UV
Eucalipto_NaOH_Esg_CAT_B	Atividade antioxidante, hidrofobicidade e proteção UV
Eucalipto_NaOH_Imp_Quito_B	Atividade antibacteriana e proteção UV
Eucalipto_NaOH_Imp_CAT_B	Atividade antibacteriana e antioxidante
Eucalipto_NaOH_Sonicador_CAT_B (F)	Atividade antioxidante e hidrofobicidade
F.Oliveira_NaOH_Esg_AI_ACD	Hidrofobicidade e proteção UV
Lúpulo_NaOH_Imp_CTRL_AI	Atividade antibacteriana e proteção UV

A folha de eucalipto foi o resíduo que potenciou a obtenção de mais substratos têxteis funcionais e multifuncionais. Desta forma, de entre os resíduos e subprodutos explorados, a folha de eucalipto mostrou-se o mais promissor para se desenvolver substratos funcionais.

Os estudos de durabilidade demonstram, no geral, que a retenção de propriedades funcionais foi reduzida. Para grande parte dos substratos têxteis funcionais desenvolvidos foi observável uma clara diminuição ou eliminação das funcionalidades em estudo após um ciclo de lavagem. São exceção os têxteis antioxidantes obtidos através do bagaço de uva e da folha de eucalipto, que exibiram atividade antioxidante após um ciclo de lavagem, perdendo a mesma após cinco ciclos de lavagem. Também

são exceção alguns substratos com proteção UV que ainda apresentaram proteção 50+ após um ciclo de lavagem e os substratos antioxidantes obtidos por sonicação com folha de eucalipto, que apresentaram atividade antioxidante mesmo após cinco ciclos de lavagem.

Foi possível desenvolver têxteis funcionais tanto por esgotamento como por impregnação e sonicação. Dos pré-tratamentos aplicados, aqueles que permitiram uma melhor fixação dos compostos fenólicos foram o cationizante comercial e o quitosano, aumentando a durabilidade da funcionalização em comparação com o uso de alúmen ou realização de funcionalização sem pré-tratamento.

Em síntese, este trabalho oferece perspectivas promissoras na exploração de compostos bioativos como alternativas mais sustentáveis e ecológicas ao uso de aditivos sintéticos, promovendo o reaproveitamento de subprodutos e resíduos de outras indústrias. Foi possível obter ingredientes funcionais de base biológica que forneçam funcionalidade a substratos têxteis de algodão, pretendendo-se com isso diminuir o impacto ambiental tanto da indústria têxtil como de outras indústrias. Os resultados deste estudo mostram a importância de continuar a investigação no âmbito da obtenção de compostos bioativos capazes de funcionalizar substratos têxteis, otimizando o processo de funcionalização de forma a se obter substratos funcionalizados que sejam industrialmente viáveis e duráveis.

5.2. Perspetivas futuras

Nos seguintes tópicos estão expressas algumas perspectivas futuras que podem dar continuidade a este trabalho e aumentar a viabilidade industrial da funcionalização com compostos bioativos.

- Exploração de diferentes resíduos e subprodutos investigando o seu potencial para obtenção de têxteis funcionais, para as propriedades estudadas ou outras;
- A avaliação dos resíduos e subprodutos explorados quanto à sua capacidade para promover diferentes funcionalidades aos substratos têxteis;
- Otimização de variáveis nos processos de extração e funcionalização, de entre os quais o método e solução de extração, temperaturas e tempos de extração e funcionalização, entre outros;

- A exploração e diferentes soluções de extração que possam ser capazes de extrair diferentes compostos bioativos;
- Realização de análise HPLC dos extratos obtidos para maior compreensão da composição química dos mesmos;
- A exploração de outros fixadores que permitam uma melhor fixação dos aditivos funcionais, aumentando a solidez à lavagem dos substratos têxteis funcionalizados e permitindo que as propriedades obtidas se mantenham no mesmo.

6. Referências Bibliográficas

- (1) CITEVE - Sobre o CITEVE. <https://www.citeve.pt/citeve/confianca#Sobre> (acessado 2024-09-04).
- (2) Luo, Y.; Wu, X.; Ding, X. Environmental Impacts of Textiles in the Use Stage: A Systematic Review. *Sustainable Production and Consumption* **2023**, 36, 233–245. <https://doi.org/10.1016/j.spc.2023.01.006>.
- (3) Saha, K.; Dey, P. K.; Kumar, V. A Comprehensive Review of Circular Economy Research in the Textile and Clothing Industry. *Journal of Cleaner Production* **2024**, 444, 141252. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.141252>.
- (4) O crescimento da indústria têxtil em Portugal. <https://www.ecocert.com/pt-PT/artigo/o-crescimento-da-industria-textil-em-portugal-5092180> (acessado 2024-05-03).
- (5) ATP estatísticas. <https://atp.pt/pt-pt/estatisticas/2022-2/> (acessado 2024-05-03).
- (6) Sandin, G.; Peters, G. M. Environmental Impact of Textile Reuse and Recycling – A Review. *Journal of Cleaner Production* **2018**, 184, 353–365. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.266>.
- (7) O impacto da produção e dos resíduos têxteis no ambiente. <https://www.europarl.europa.eu/topics/pt/article/20201208STO93327/o-impacto-da-producao-e-dos-residuos-texteis-no-ambiente> (acessado 2024-05-03).
- (8) Data and insights into the world of fiber and materials. <https://textileexchange.org/materials-dashboard/> (acessado 2024-05-03).
- (9) Khan, W. U.; Ahmed, S.; Dhoble, Y.; Madhav, S. A Critical Review of Hazardous Waste Generation from Textile Industries and Associated Ecological Impacts. *Journal of the Indian Chemical Society* **2023**, 100 (1), 100829. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100829>.
- (10) Wiedemann, S. G.; Clarke, S. J.; Nguyen, Q. V.; Cheah, Z. X.; Simmons, A. T. Strategies to Reduce Environmental Impacts from Textiles: Extending Clothing Wear Life Compared to Fibre Displacement Assessed Using Consequential LCA. *Resources, Conservation and Recycling* **2023**, 198, 107119. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2023.107119>.

- (11) *REGULAMENTO (UE) N.º 1007/2011 DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO de 27 de setembro de 2011.* <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32011R1007&from=EN> (acessado 2024-05-03).
- (12) Broadbent, A. D.; *Basic Principles of Textile Coloration*; Society of Dyers and Colorists, Bradford, 2001.
- (13) *Academia CITEVE.* <https://academia.citeve.pt/> (acessado 2024-09-06).
- (14) *The Biology of Gossypium Hirsutum L. and Gossypium Barbadosense L. (Cotton).* <http://www.ogtr.gov.au> (acessado 2024-05-03).
- (15) Zhang, Y.; Dong, H. Yield and Fiber Quality of Cotton. In *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials*; Hashmi, S., Choudhury, I. A., Eds.; Elsevier: Oxford, 2020; pp 356–364. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11166-X>.
- (16) Klinkhammer, K.; Hohenbild, H.; Hoque, M. T.; Elze, L.; Teshay, H.; Mahltig, B. Functionalization of Technical Textiles with Chitosan. *Textiles* **2024**, 4 (1), 70–90. <https://doi.org/10.3390/textiles4010006>.
- (17) Shang, S. M. 13 - Process Control in Dyeing of Textiles. In *Process Control in Textile Manufacturing*; Majumdar, A., Das, A., Alagirusamy, R., Kothari, V. K., Eds.; Woodhead Publishing, 2013; pp 300–338. <https://doi.org/10.1533/9780857095633.3.300>.
- (18) Chequer, F. M. D.; Oliveira, G. A. R. de; Ferraz, E. R. A.; Cardoso, J. C.; Zanoni, M. V. B.; Oliveira, D. P. de. Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact. In *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*; Günay, M., Ed.; IntechOpen: Rijeka, 2013; Ch. 6. <https://doi.org/10.5772/53659>.
- (19) Cay, A.; Tarakçioğlu, I.; Hepbasli, A. Assessment of Finishing Processes by Exhaustion Principle for Textile Fabrics: An Exergetic Approach. *Applied Thermal Engineering* **2009**, 29 (11), 2554–2561. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2008.12.032>.
- (20) Rouette, Hans-Karl; *Encyclopedia of Textile Finishing*, Springer, 2001.
- (21) Singh, M. Textiles Functionalization - A Review of Materials, Processes, and Assessment; *Textiles for Functional Applications*, Rijeka, 2021. <https://doi.org/10.5772/intechopen.96936>.

- (22) Tanasa, F.; Teaca, C.-A.; Nechifor, M.; Ignat, M.; Duceac, I. A.; Ignat, L. Highly Specialized Textiles with Antimicrobial Functionality—Advances and Challenges. *Textiles* **2023**, 3 (2), 219–245. <https://doi.org/10.3390/textiles3020015>.
- (23) Aldalbahi, A.; El-Naggar, M. E.; El-Newehy, M. H.; Rahaman, M.; Hatshan, M. R.; Khattab, T. A. Effects of Technical Textiles and Synthetic Nanofibers on Environmental Pollution. *Polymers (Basel)* **2021**, 13(1), 155. <https://doi.org/10.3390/polym13010155>.
- (24) Rossi, T.; Silva, P. M. S.; De Moura, L. F.; Araújo, M. C.; Brito, J. O.; Freeman, H. S. Waste from Eucalyptus Wood Steaming as a Natural Dye Source for Textile Fibers. *Journal of Cleaner Production* **2017**, 143, 303–310. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.12.109>.
- (25) Hogervorst, J. C.; Miljić, U.; Puškaš, V. 5 - Extraction of Bioactive Compounds from Grape Processing By-Products. In *Handbook of Grape Processing By-Products*; Galanakis, C. M., Ed.; Academic Press, 2017; pp 105–135. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809870-7.00005-3>.
- (26) Numa, V.; Crampon, C.; Bellon, A.; Mouahid, A.; Badens, E. Valorization of Food Side Streams by Supercritical Fluid Extraction of Compounds of Interest from Apple Pomace. *Journal of Supercrit Fluids* **2023**, 202, 106056. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2023.106056>.
- (27) Xu, C.; Zhang, Y.; Wang, J.; Lu, J. Extraction, Distribution and Characterisation of Phenolic Compounds and Oil in Grapeseeds. *Food Chemistry* **2010**, 122 (3), 688–694. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.03.037>.
- (28) Silva, M. G. da; Barros, M. A. S. D. de; Almeida, R. T. R. de; Pilau, E. J.; Pinto, E.; Soares, G.; Santos, J. G. Cleaner Production of Antimicrobial and Anti-UV Cotton Materials through Dyeing with Eucalyptus Leaves Extract. *Journal of Cleaner Production* **2018**, 199, 807–816. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.221>.
- (29) 6.6: Phenols.
https://chem.libretexts.org/Courses/Brevard_College/CHE_201%3A_Organic_Chemistry_I/06%3A_Alcohols_Phenols_Ethers_and_Thiols/6.06%3A_Phenols
(acessado 2024-08-29).

- (30) Dhifi, W.; Bellili, S.; Jazi, S.; Bahloul, N.; Mnif, W. Essential Oils' Chemical Characterization and Investigation of Some Biological Activities: A Critical Review. *Medicines* **2016**, 3 (4), 25. <https://doi.org/10.3390/medicines3040025>.
- (31) Wainer, J.; Thomas, A.; Chimhau, T.; Harding, K. G. Extraction of Essential Oils from *Lavandula* × *Intermedia* 'Margaret Roberts' Using Steam Distillation, Hydrodistillation, and Cellulase-Assisted Hydrodistillation: Experimentation and Cost Analysis. *Plants* **2022**, 11 (24), 3479. <https://doi.org/10.3390/plants11243479>.
- (32) Marovska, G.; Hambarliyska, I.; Petkova, N.; Ivanov, I.; Georgiev, V.; Topuzova, M.; Slavov, A. Food Science and Applied Biotechnology General Characteristics of Lavender Biomass (*Lavandula Angustifolia* Mill.) before and after Industrial Distillation. *Food Science and Applied Biotechnology* **2024**, 7, 133–144. <https://doi.org/10.30721/fsab2024.v7.i1.323>.
- (33) Wolfe, K.; Wu, X.; Liu, R. Antioxidant Activity of Apple Peels. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2003**, 51, 609–614. <https://doi.org/10.1021/jf020782a>.
- (34) Kalinowska, M.; Bielawska, A.; Lewandowska-Siwkiewicz, H.; Priebe, W.; Lewandowski, W. Apples: Content of Phenolic Compounds vs. Variety, Part of Apple and Cultivation Model, Extraction of Phenolic Compounds, Biological Properties. *Plant Physiology and Biochemistry* **2014**, 84, 169–188. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2014.09.006>.
- (35) Mussatto, S. I.; Dragone, G.; Roberto, I. C. Brewers' Spent Grain: Generation, Characteristics and Potential Applications. *Journal of Cereal Science* **2006**, 43 (1), 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2005.06.001>.
- (36) Rosa, A. D.; Secco, M. C.; De Cezaro, A. M.; Fischer, B.; Cansian, R. L.; Junges, A.; Franceschi, E.; Backes, G. T.; Valduga, E. Encapsulation of Olive Leaf (*Olea Europaea*) Extract Using Solution-Enhanced Dispersion by Supercritical Fluids (SEDS) Technique. *Journal of Supercritical Fluids* **2023**, 198, 105922. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2023.105922>.
- (37) Knez Hrnčič, M.; Španinger, E.; Košir, I. J.; Knez, Ž.; Bren, U. Hop Compounds: Extraction Techniques, Chemical Analyses, Antioxidative, Antimicrobial, and Anticarcinogenic Effects. *Nutrients* **2019**, 11 (2), 257. <https://doi.org/10.3390/nu11020257>.

- (38) Banožić, M.; Babić, J.; Jokić, S. Recent Advances in Extraction of Bioactive Compounds from Tobacco Industrial Waste-a Review. *Industrial Crops and Products* **2020**, *144*, 112009.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.112009>.
- (39) Samanta, A.; Konar, A. Dyeing of Textiles with Natural Dyes. In *Natural Dyes*; Rijeka, 2011. <https://doi.org/10.5772/21341>.
- (40) Vernès, L.; Vian, M.; Chemat, F. Chapter 12 - Ultrasound and Microwave as Green Tools for Solid-Liquid Extraction. In *Liquid-Phase Extraction*; Poole, C. F., Ed.; Elsevier, 2020; pp 355–374. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816911-7.00012-8>.
- (41) Rashid, R.; Mohd Wani, S.; Manzoor, S.; Masoodi, F. A.; Masarat Dar, M. Green Extraction of Bioactive Compounds from Apple Pomace by Ultrasound Assisted Natural Deep Eutectic Solvent Extraction: Optimisation, Comparison and Bioactivity. *Food Chemistry* **2023**, *398*, 133871.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.133871>.
- (42) Shahidi, S. Surface Modification Methods for Improving the Dyeability of Textile Fabrics; 2013. In *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*.
<https://doi.org/10.5772/3436>.
- (43) Burkinshaw, S. M.; Salihu, G. The Role of Auxiliaries in the Immersion Dyeing of Textile Fibres: Part 1 an Overview. *Dyes and Pigments* **2019**, *161*, 519–530.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.08.016>.
- (44) Saxena, S.; Asm, R. Natural Dyes: Sources, Chemistry, Application and Sustainability Issues; Springer, Singapore, 2014; pp 37–80.
https://doi.org/10.1007/978-981-287-065-0_2.
- (45) Mozaffari, E. Alum Mineral and the Importance for Textile Dyeing. *Current Trends in Fashion Technology & Textile Engineering* **2018**, *3(4)*, 85-87.
<https://doi.org/10.19080/CTFTTE.2018.03.555619>.
- (46) Bukhari, M. N.; Shahid-ul-Islam; Shabbir, M.; Rather, L. J.; Shahid, M.; Singh, U.; Khan, M. A.; Mohammad, F. Dyeing Studies and Fastness Properties of Brown Naphtoquinone Colorant Extracted from Juglans Regia L on Natural Protein Fiber Using Different Metal Salt Mordants. *Textiles and Clothing Sustainability* **2017**, *3* (1), 3. <https://doi.org/10.1186/s40689-016-0025-2>.

- (47) Ristić, N.; Ristić, I. Cationic Modification of Cotton Fabrics and Reactive Dyeing Characteristics, High Professional School of Textile. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics* **2012**, 7, 112–121. <https://doi.org/10.1177/155892501200700408>
- (48) Chattopadhyay, D. P. Cationization of Cotton for Low-Salt or Salt-Free Dyeing. *Indian Journal of Fibre & Textile Research* **2001**, 26, 108–115.
- (49) Yan, J.; Quan, G. Equilibrium and Kinetic Studies of Phenol Sorption by Chitosan Coated Montmorillonite. *Journal of The Chilean Chemical Society – Journal of the Chilean Chemical Society* **2009**, 54(1), 73-76.
<https://doi.org/10.4067/S0717-97072009000100017>.
- (50) Wang, L.; Pang, Y.; Xin, M.; Li, M.; Shi, L.; Mao, Y. Effect of the Structure of Chitosan Quaternary Ammonium Salts with Different Spacer Groups on Antibacterial and Antibiofilm Activities. *International Journal of Biological Macromolecules* **2024**, 276, 133777.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.133777>.
- (51) *THE SCIENCE BEHIND DYE FIXING AGENTS IN TEXTILES*.
<https://fineotex.com/blog-the-science-behind-dye-fixing-agents-in-textiles-how-do-they-work/> (acessado 2024-05-24).
- (52) Eid, B. M.; Ibrahim, N. A. Recent Developments in Sustainable Finishing of Cellulosic Textiles Employing Biotechnology. *Journal of Cleaner Production* **2021**, 284, 124701. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124701>.
- (53) Farha, A. K.; Yang, Q.-Q.; Kim, G.; Li, H.-B.; Zhu, F.; Liu, H.-Y.; Gan, R.-Y.; Corke, H. Tannins as an Alternative to Antibiotics. *Food Bioscience* **2020**, 38, 100751. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2020.100751>.
- (54) Alebeid, O.; Zhao, T. Developing UV Protection of Cotton Fabric (a Review). *Journal of the Textile Institute* **2017**, 108(12), 2027–2039.
<https://doi.org/10.1080/00405000.2017.1311201>.
- (55) Zeb, A. Concept, Mechanism, and Applications of Phenolic Antioxidants in Foods. *Journal of Food Biochemistry* **2020**, 44 (9), e13394.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1111/jfbc.13394>.
- (56) Singh, N.; Sheikh, J. Sustainable Development of Mosquito-Repellent, Flame-Retardant, Antibacterial, Fragrant and Antioxidant Linen Using Microcapsules

- Containing Thymus Vulgaris Oil in in-Situ Generated Chitosan-Phosphate. *Cellulose* **2021**, 28 (4), 2599–2614. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03629-1>.
- (57) Mazzon, G.; Contardi, M.; Quilez-Molina, A.; Zahid, M.; Zendri, E.; Athanassiou, A.; Bayer, I. S. Antioxidant and Hydrophobic Cotton Fabric Resisting Accelerated Ageing. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2021**, 613, 126061. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.126061>.
- (58) Chieng, B. W.; Ibrahim, N. A.; Ahmad Daud, N.; Talib, Z. A. Chapter 8 - Functionalization of Graphene Oxide via Gamma-Ray Irradiation for Hydrophobic Materials. In *Synthesis, Technology and Applications of Carbon Nanomaterials*; Rashid, S. A., Raja Othman, R. N. I., Hussein, M. Z., Eds.; Elsevier, 2019; pp 177–203. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815757-2.00008-5>.
- (59) Rananavare, A. P.; Lee, J. Hydrophobic Cotton Fabric Synthesized via Dispersion Polymerization from Poly(Glycidyl Methacrylate) Nanoparticles for Self-Cleaning Applications. *Progress in Organic Coatings* **2022**, 170, 107006. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.107006>.
- (60) Li, W.; Zhan, Y.; Yu, S. Applications of Superhydrophobic Coatings in Anti-Icing: Theory, Mechanisms, Impact Factors, Challenges and Perspectives. *Progress in Organic Coating* **2021**, 152, 106117. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.106117>.
- (61) Grifoni, D.; Bacci, L.; Di Lonardo, S.; Pinelli, P.; Scardigli, A.; Camilli, F.; Sabatini, F.; Zipoli, G.; Romani, A. UV Protective Properties of Cotton and Flax Fabrics Dyed with Multifunctional Plant Extracts. *Dyes and Pigments* **2014**, 105, 89–96. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.01.027>.
- (62) Fonseca, F. D.; Symochko, L.; Pinheiro, M. N. C. Grape Pomace (Vitis Vinifera L.) Waste Valorization: Assessing Its Potential as a Sustainable Natural Dye for Textiles Applications. *Sustainability* **2024**, 16 (8), 3167. <https://doi.org/10.3390/su16083167>.
- (63) Yılmaz, F.; Bahtiyari, M. İ. Antibacterial Finishing of Cotton Fabrics by Dyeing with Olive Tree Leaves Fallen during Olive Harvesting. *Journal of Cleaner Production* **2020**, 270, 122068. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122068>.
- (64) Pérez, M.; Dominguez-López, I.; Lamuela-Raventós, R. M. The Chemistry Behind the Folin–Ciocalteu Method for the Estimation of (Poly)Phenol Content in Food:

- Total Phenolic Intake in a Mediterranean Dietary Pattern. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2023**, 71 (46), 17543–17553.
<https://doi.org/10.1021/acs.jafc.3c04022>.
- (65) *What Is CIELAB?* https://www.datacolor.com/business-solutions/blog/what-is-cielab/?utm_source=google&utm_medium=cpc&utm_campaign=Search+%7C+Brand+%7C+DE&utm_content=DSA&gad_source=1&gclid=CjwKCAjwjQWzBhAqEiwAQmtgT5CgPY6FNz3tq2bDrG2Pwpt_tXdRpXmzHsKjFxbd5wtwuFtKRPr4hoCS9cQAvD_BwE (acessado 2024-06-12).
- (66) Ramaiah, G. B.; Ari, A. P. Evaluation of Color Strength (K/S) Values of Cotton Fabrics Dyed with Reactive Dye and Treated with Silver Nanoparticles. *AIP Conference Proceedings* **2019**, 2162 (1), 020111.
<https://doi.org/10.1063/1.5130321>.
- (67) Delazio, A.; Israr, A.; Klatzky, R. *Cross-Modal Correspondence between Vibrations and Colors*; 2017 *IEEE World Haptics Conference (WHC)*, Munich, Germany, 2017, pp. 219-224. <https://doi.org/10.1109/WHC.2017.7989904>.
- (68) Gouveia, I. Nanobiotechnology: A New Strategy to Develop Non-Toxic Antimicrobial Textiles. *Current Research, Technology and Education Topics in Applied Microbiology and Microbial Biotechnology, MICROBIOLOGY BOOK SERIES (Ed. A. Méndez-Vilas)* **2010**, 150, 407–414.
<https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2010.09.387>.
- (69) Martí, M.; Frígols, B.; Serrano-Aroca, Á. Antimicrobial Characterization of Advanced Materials for Bioengineering Applications. *Journal of Visualized Experiments* **2018**, e57710. <https://doi.org/10.3791/57710>.
- (70) Zemljič, L. F.; Volmajer, J.; Ristić, T.; Bracic, M.; Sauperl, O.; Kreže, T. Antimicrobial and Antioxidant Functionalization of Viscose Fabric Using Chitosan–Curcumin Formulations. *Textile Research Journal* **2013**, 84 (8), 819–830.
<https://doi.org/10.1177/0040517513512396>.
- (71) Lazzari, A.; Barbosa, H.; Silva, I.; Maldonado-Silva, L.; Dada, A.; Cestário, A.; Filho, E. Potencial Antioxidante de Resíduos Agroindustriais de Frutas Tropicais: Revisão. *Research, Society and Development* **2021**, 10, e29710313357.
<https://doi.org/10.33448/rsd-v10i3.13357>.

- (72) Sivrikaya Ozak, S. A Novel Vortex-Assisted Liquid Phase Microextraction Method for Parabens in Cosmetic Oil Products Using Deep Eutectic Solvent. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **2019**, 99, 1–11. <https://doi.org/10.1080/03067319.2019.1625345>.
- (73) Rahmalia, W.; Shofiyani, A.; Sutiknyawati, Y.; Septiani, S. Simple Green Routes for Metal-Bixin Complexes Synthesis Using Glycerol-Based Deep Eutectic Solvent. *Indonesian Journal of Chemistry* **2022**, 22, 1759. <https://doi.org/10.22146/ijc.76759>.
- (74) Mulia, K.; Krisanti, E.; Terahadi, F.; Putri, S. Selected Natural Deep Eutectic Solvents for the Extraction of α -Mangostin from Mangosteen (*Garcinia Mangostana* L.) Pericarp. *International Journal of Technology* **2015**, 6, 1211. <https://doi.org/10.14716/ijtech.v6i7.1984>.
- (75) Dimitriu, L.; Constantinescu Aruxandei, D.; Preda, D.; Nichițean, A.; Nicolae, C.-A.; Faraon, V.; Ghiurea, M.; Mihaela, G.; Băbeanu, N.; Oancea, F. Honey and Its Biomimetic Deep Eutectic Solvent Modulate the Antioxidant Activity of Polyphenols. *Antioxidants* **2022**, 11, 2194. <https://doi.org/10.3390/antiox11112194>.
- (76) Dai, Y.; van Spronsen, J.; Witkamp, G.-J.; Verpoorte, R.; Choi, Y. H. Natural Deep Eutectic Solvents as New Potential Media for Green Technology. *Analytica Chimica Acta* **2013**, 766, 61–68. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.12.019>.
- (77) Haynes, W. M. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Handbook of Chemistry and Physics; CRC Press, 2014. <https://doi.org/10.1201/b17118>.
- (78) Silva, D. T. da; Pauletto, R.; Cavalheiro, S. da S.; Bochi, V. C.; Rodrigues, E.; Weber, J.; Silva, C. de B. da; Morisso, F. D. P.; Barcia, M. T.; Emanuelli, T. Natural Deep Eutectic Solvents as a Biocompatible Tool for the Extraction of Blueberry Anthocyanins. *Journal of Food Composition and Analysis* **2020**, 89, 103470. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2020.103470>.
- (79) Aroso, I. M.; Paiva, A.; Reis, R. L.; Duarte, A. R. C. Natural Deep Eutectic Solvents from Choline Chloride and Betaine – Physicochemical Properties. *Journal of Molecular Liquids* **2017**, 241, 654–661. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.06.051>.

- (80) Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*; Wiley, 2004. <https://doi.org/10.1002/jrs.1238>.
- (81) Hamimed, S.; Jebli, N.; Sellami, H.; Landoulsi, A.; Chatti, A. Dual Valorization of Olive Mill Wastewater by Bio-Nanosynthesis of Magnesium Oxide and *Yarrowia Lipolytica* Biomass Production. *Chemistry & Biodiversity* **2020**, 17 (3), e1900608. <https://doi.org/10.1002/cbdv.201900608>.
- (82) Vrancken, N.; Sergeant, S.; Vereecke, G.; Doumen, G.; Holsteys, F.; Terryn, H.; De Gendt, S.; Xu, X. Superhydrophobic Breakdown of Nanostructured Surfaces Characterized in Situ Using ATR–FTIR. *Langmuir* **2017**, 33 (15), 3601–3609. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b04471>.
- (83) Candido, R. G. 17 - Recycling of Textiles and Its Economic Aspects. In *Fundamentals of Natural Fibres and Textiles*; Mondal, Md. I. H., Ed.; Woodhead Publishing, 2021; pp 599–624. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821483-1.00009-7>.
- (84) Portella, E.; Romanzini, D.; Angrizani, C.; Amico, S.; Zattera, A. Influence of Stacking Sequence on the Mechanical and Dynamic Mechanical Properties of Cotton/Glass Fiber Reinforced Polyester Composites. *Materials Research* **2016**, 19(3), 542-547. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0058>.
- (85) Kramar, A.; Petrović, M.; Mihajlovski, K.; Mandić, B.; Vuković, G.; Blagojević, S.; Kostić, M. Selected Aromatic Plants Extracts as an Antimicrobial and Antioxidant Finish for Cellulose Fabric- Direct Impregnation Method. *Fibers and Polymers* **2021**, 22 (12), 3317–3325. <https://doi.org/10.1007/s12221-021-3007-1>.
- (86) Sarma, G. V. S.; Bharathi, P. B.; Murty, J. V. S.; Raju, G. M. J.; Ramesh, K. V.; Sarma, C. B. Improvements in Recovery Efficiencies of Phenols from Phenol Fraction Using Two-Stage Alkali Treatment. *TECNICA ITALIANA-Italian Journal of Engineering Science* **2021**, 65 (2–4), 442–445. <https://doi.org/10.18280/ti-ijes.652-443>.
- (87) Kumar, N.; Goel, N. Phenolic Acids: Natural Versatile Molecules with Promising Therapeutic Applications. *Biotechnology Reports* **2019**, 24, e00370. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2019.e00370>.

- (88) Groeneveld, I.; Kanelli, M.; Ariese, F.; van Bommel, M. R. Parameters That Affect the Photodegradation of Dyes and Pigments in Solution and on Substrate – An Overview. *Dyes and Pigments* **2023**, 210, 110999.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110999>.
- (89) Samanta, P. Basic Principles of Colour Measurement and Colour Matching of Textiles and Apparels. *Colorimetry, Rijeka*, **2022**, Ch. 3.
10.5772/intechopen.101442.
- (90) Ingamells, W.; Colourists, S. of D. and. *Colour for Textiles: A User's Handbook*; Society of Dyers and Colourists, 1993.
- (91) Mokrzycki, W.; Tatol, M. *Color Difference Delta E-A Survey*; Machine Graphics and Vision 2014, 20(4), 383-411.
<https://www.researchgate.net/publication/236023905>.
- (92) Hupel, M.; Poupart, N.; Ar Gall, E. Development of a New in Vitro Method to Evaluate the Photoprotective Sunscreen Activity of Plant Extracts against High UV-B Radiation. *Talanta* **2011**, 86, 362–371.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.09.029>.
- (93) Zhou, Y.; Yang, Z.-Y.; Tang, R.-C. Bioactive and UV Protective Silk Materials Containing Baicalin — The Multifunctional Plant Extract from Scutellaria Baicalensis Georgi. *Materials Science and Engineering: C* **2016**, 67, 336–344.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.05.063>.

Anexo 1

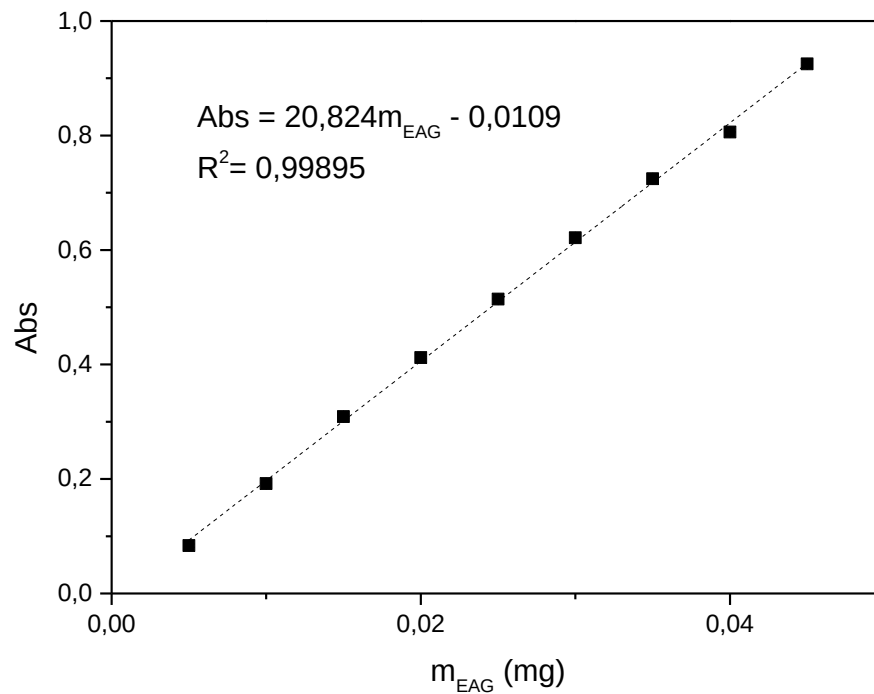


Figura A1 - Curva de calibração obtida pelo método de Folin para determinação da concentração de fenol nos resíduos e extratos.

Anexo 2

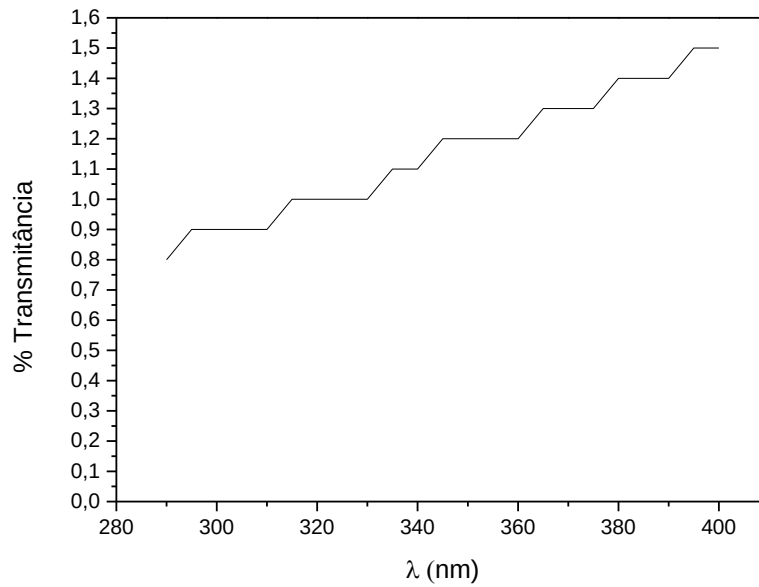


Figura A2 – Espectro de percentagem de transmitância obtido para o cálculo do UPF.