

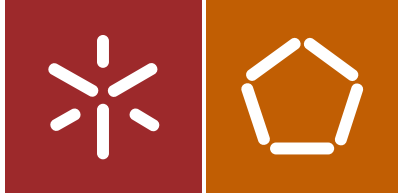


Márcia Gomes da Silva

Corantes Naturais no Tingimento e Acabamento Antimicrobiano e Anti-UV de Fibras Têxteis

Universidade do Minho  
Escola de Engenharia





Universidade do Minho  
Escola de Engenharia

Márcia Gomes da Silva

Corantes Naturais no Tingimento e  
Acabamento Antimicrobiano e  
Anti-UV de Fibras Têxteis

Tese de Doutoramento  
Doutoramento em Engenharia Têxtil

Trabalho efetuado sob a orientação do  
Professor Doutor Jorge Gomes Santos  
Professora Doutora Maria Angélica  
Simões Dornellas de Barros

julho de 2018

## DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

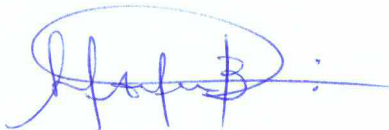
Declaro ter atuado com integridade na elaboração da presente tese. Confirmando que em todo o trabalho conducente à sua elaboração não recorri à prática de plágio ou a qualquer forma de falsificação de resultados.

Mais declaro que tomei conhecimento integral do Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

Universidade do Minho, \_\_\_\_\_

Nome completo: Márcia Gomes da Silva

Assinatura:

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'Márcia Gomes da Silva', written over a horizontal line.

## **Agradecimentos**

A Deus, por ser meu conforto espiritual, por iluminar o meu caminho e conceder sabedoria para ter chegado até este momento.

Quero agradecer ao Professor Doutor Jorge Santos, por ter aceitado me orientar ao longo desta caminhada. Obrigada por ter me auxiliado em todas as dificuldades encontradas e por toda a dedicação que sempre teve para com este trabalho. O meu muito obrigada à Professora Doutora Maria Angélica Simões Dornellas de Barros, pela atenção e co-orientação desta pesquisa.

Aos meus pais, a minha eterna gratidão por todo o amor que sempre dedicaram a mim, pelos esforços realizados para que eu pudesse chegar até aqui, sobretudo pelos momentos em que me apoiaram e não me deixaram desistir.

À minha companheira e amiga Valéria, pelo apoio e incentivo em todos os momentos desta caminhada.

À comunidade académica da Escola de Engenharia da Universidade do Minho (UMINHO), ao Departamento de Engenharia Têxtil (DET) e ao Programa de Doutoramento do Centro de Ciência e Tecnologia Têxtil (2C2T) pela infraestrutura, materiais e equipamentos disponibilizados para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Professor Doutor Fernando Nunes Ferreira, diretor do 2C2T, pela atenção e auxílio em diversos momentos e ao corpo docente do Departamento de Engenharia Têxtil da Universidade do Minho, em especial à Professora Doutora Graça Soares e à Professora Doutora Teresa Miranda, pela atenção e auxílio nesta investigação.

À Anabela Pereira, técnica de laboratório do DET da UMINHO, por partilhar os seus conhecimentos, por toda atenção e auxílio nesta investigação.

À Professora Doutora Ana Paula Esteves, do Departamento de Química da UMINHO, pelo auxílio nas análises de caracterização química dos extratos naturais.

À Professora Doutora Eugénia Pinto, da Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto, pela colaboração nos ensaios de avaliação da atividade antimicrobiana.

À Universidade Estadual de Maringá, por ter me concedido a oportunidade de realizar este trabalho e à Fundação Araucária, pelo incentivo dado sob a forma de investimento para a realização desta pesquisa.

Ao Professor Doutor Eduardo Pilau e à doutoranda Rafaela Takako Ribeiro, do Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá, pelo auxílio na realização dos ensaios de caracterização química dos extratos naturais.

Aos amigos e à minha família, que por estarem sempre ao meu lado tornaram a realização deste trabalho menos árdua e mais divertida.

À minha querida amiga Taís, obrigada pelo incentivo, pelo apoio e por me representar perante à UEM durante minha permanência em Portugal. O meu muito obrigada ao Alexandre, pelas dicas valiosas que me ajudaram muito nesta caminhada.

À Meire, obrigada por ter sido minha principal companhia durante o período que estive em Guimarães, me apresentando os sítios mais interessantes e me auxiliando em diversos momentos.

Aos demais colegas com quem convivi durante a minha permanência em Portugal, nomeadamente Carlos, Alessandra, Maria Renata, Luciane, Iara, Lívia, Marcelo, Fábio, Juliana, Caroline, Samira, Henrique e Humberto. Obrigada pela companhia e pelos momentos que compartilhamos.

Finalmente, obrigada a todas as pessoas que, embora não tenham sido nomeadas, contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

## Resumo

Nos últimos anos, o mercado tem manifestado um crescente interesse em agregar valor aos materiais têxteis através da realização de tratamentos com produtos naturais. Neste contexto, a utilização de extratos naturais de plantas, permite não apenas tingir os substratos, mas também conferir-lhes propriedades multifuncionais consideradas atrativas para os consumidores, como a proteção UV e a atividade antimicrobiana. Assim, o presente estudo teve como objetivo avaliar a viabilidade da utilização de extratos aquosos de folhas de eucalipto e de cascas de cebola no tingimento e acabamento antimicrobiano e anti-UV de substratos de poliamida e algodão. Após definição das condições ideais para a obtenção dos extratos, procedeu-se à determinação da sua composição qualitativa, através de técnicas de cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massa, tendo sido identificados vários compostos da classe dos flavonoides na sua composição. A atividade antimicrobiana dos extratos brutos contra as estirpes *E. coli*, *S. aureus* e *C. albicans* foi posteriormente avaliada pelo método de microdiluição, tendo o extrato de eucalipto apresentado atividade contra todos os microrganismos testados, enquanto o extrato de cascas de cebola mostrou atividade somente contra *S. aureus*. Os processos de tingimento com os dois extratos foram otimizados considerando a influência das variáveis mais importantes do processo, nomeadamente a temperatura, pH e concentração de eletrólitos. No tingimento do algodão foi também avaliada a influência do pré-tratamento com quitosano no rendimento tintorial. Os melhores resultados foram obtidos à temperatura de 100 °C para todos os sistemas fibra/corante analisados. O pH de 3,5 foi aquele que produziu os melhores resultados no tingimento da poliamida com os dois extratos, enquanto no algodão, o melhor resultado foi obtido a pH 4,0 no tingimento com extrato de casca de cebola e 4,5 no tingimento com o extrato de folhas de eucalipto. A concentração de 20 gL<sup>-1</sup> de NaCl foi a que proporcionou os melhores resultados no tingimento do algodão. No entanto, o pré-tratamento com quitosano constituiu-se como uma alternativa mais sustentável, uma vez que proporciona um maior rendimento colorístico e evita a utilização de eletrólitos, reduzindo dessa forma o impacto ambiental do processo. Além disso, melhora a solidez à lavagem, à fricção e ao suor, embora piore ligeiramente a solidez à luz. Por sua vez, as amostras de poliamida tingidas com os dois extratos apresentaram genericamente bons índices de solidez, com exceção da solidez ao suor alcalino das amostras tingidas com o extrato de casca de cebola, classificadas com grau 2-3. As amostras de algodão tingidas com extrato de folhas de eucalipto apresentaram atividade antimicrobiana contra *S. aureus* e *C. albicans*, enquanto as amostras tingidas com extrato de casca de cebola apresentaram atividade somente contra *S. aureus*. As amostras de poliamida tingidas com os dois extratos, não apresentaram atividade antimicrobiana contra nenhuma das estirpes avaliadas. O fator de proteção ultravioleta (UPF) dos substratos de poliamida foi genericamente classificado como excelente. No caso do algodão, as amostras tingidas com o extrato de folhas de eucalipto, apresentaram índices UPF classificado como bom, nas amostras sem pré-tratamento com quitosano e muito bom a excelente para as amostras pré-tratadas com quitosano. Por sua vez, nas amostras de algodão tingidas com extrato de casca de cebola, o índice UPF foi classificado como muito bom a excelente, para todas as amostras tingidas, independentemente de terem ou não sido submetidas a um pré-tratamento com quitosano.

**Palavras-chave:** corantes naturais, extrato de eucalipto, extrato de casca de cebola, proteção UV, antimicrobiano.

## Abstract

There is a growing interest in adding value to textile materials through the use of natural products. Some natural plant extracts, in addition to providing color to the textile materials, are able to provide them with multifunctional properties such as UV protection and antimicrobial activity. This study was carried out to evaluate the dyeing yield, UV protection and antimicrobial activity of polyamide and cotton fabrics dyed with aqueous extracts of eucalyptus leaves and onion skins. The extracts were analyzed for their qualitative composition using high performance liquid chromatography coupled to mass spectrometry and the antimicrobial activity of the crude extracts against strains *E. coli*, *S. aureus* and *C. albicans* was evaluated by the microdilution method. Several compounds of the class of flavonoids have been identified. The extract of eucalyptus leaves showed activity against all microorganisms tested, whereas onion skin extract showed activity only against *S. aureus*. The dyeing process with the extracts of eucalyptus leaves and onion skins have been optimized considering the influence of the most important process variables, such as temperature, pH and electrolytes concentration. For cotton fibers, the effect of a pretreatment with chitosan in dye uptake was also evaluated. The best dyeing results were achieved using a temperature of 100 °C for all fiber/dye systems. The optimized pH for the dyeing of the polyamide with both extracts was 3.5 and for cotton the best pH was 4.0 for the dyeing with onion skin extract and 4.5 for the dyeing with the eucalyptus leaves extract. The concentration of electrolytes that provided the best cotton dyeing results was 20 gL<sup>-1</sup>. However, pre-treatment with chitosan provided a higher color yield, resulting in a more sustainable process, as it eliminates the use of electrolytes. The fastness to washing, rubbing and perspiration was better for samples pre-treated with chitosan and light fastness is worse compared to the samples without pre-treatment. The polyamide samples had good fastness properties with both extracts, except for alkaline perspiration fastness for dyeing with onion skin extract, which was 2-3. The cotton samples dyed with eucalyptus leaves extract showed antimicrobial activity against *S. aureus* and *C. albicans*, while samples dyed with onion skin extract only had activity against *S. aureus*. The polyamide samples dyed with both extracts showed no antimicrobial activity against any of the strains tested and the UV protection factor (UPF) was classified as excellent for both the bleached and the dyed samples with all the extract concentrations evaluated. The UPF of cotton dyed with eucalyptus leaf extract was classified as good for the samples without pre-treatment and very good to excellent for the samples pre-treated with chitosan. Cotton samples dyed with onion skin extract show UPF that can be classified as very good to excellent for samples with and without pre-treatment with chitosan.

**Keywords:** natural dyes, eucalyptus extract, onion skin extract, UV protection, antimicrobial.

## Índice

Agradecimentos.....	v
Resumo.....	vii
Abstract .....	viii
Lista de figuras .....	xiii
Lista de tabelas .....	xviii
Lista de abreviaturas.....	xix
Estrutura da tese .....	xxi
1 INTRODUÇÃO .....	1
1.1 Enquadramento do trabalho.....	1
1.2 Objetivos.....	2
2 ESTADO DA ARTE.....	3
2.1 Fibras Têxteis .....	3
2.1.1 Algodão .....	4
2.1.1.1 Composição das fibras de algodão .....	4
2.1.1.2 Estrutura das fibras de Algodão.....	5
2.1.1.3 Comportamento na presença de ácidos e bases .....	6
2.1.1.4 Principais propriedades e aplicações .....	6
2.1.2 Poliamida.....	7
2.1.2.1 Produção das fibras de poliamida.....	7
2.1.2.2 Comportamento tintorial das fibras de poliamida .....	8
2.1.2.3 Principais propriedades e aplicações .....	8
2.2 Corantes naturais .....	9
2.2.1 Classificação dos corantes naturais .....	10
2.2.2 Tingimento das fibras têxteis com corantes naturais .....	12
2.2.2.1 Vantagens e desvantagens do tingimento de fibras têxteis com corantes naturais.....	12
2.2.2.2 Sustentabilidade ambiental e sócio-económica da utilização de corantes naturais no tingimento das fibras têxteis .....	14
2.2.2.3 Solidez dos tintos obtidos no tingimento com corantes naturais.....	16
2.2.2.3.1 Avaliação da solidez à lavagem dos tintos produzidos com corantes naturais .....	17
2.2.3 Extrato natural de folhas de eucalipto .....	19
2.2.3.1 Tingimento de fibras de algodão com extrato natural de folhas de eucalipto	21
2.2.3.2 Tingimento de fibras de poliamida com extrato natural de folhas de eucalipto.....	23



2.2.4	Extrato natural de casca de cebola .....	23
2.2.4.1	Tingimento de fibras de algodão com extrato natural de cascas de cebola ....	24
2.2.4.2	Tingimento de fibras de poliamida com extrato natural de cascas de cebola.	27
2.3	Processos de modificação química das fibras de algodão para incrementar o rendimento tintorial no tingimento com corantes naturais .....	28
2.3.1	Mordentagem .....	28
2.3.2	Cationização das fibras de algodão por aplicação de quitosano .....	30
2.4	Acabamentos anti-UV nos materiais têxteis.....	32
2.4.1	Importância dos tratamentos anti-UV no âmbito dos acabamentos têxteis .....	33
2.4.2	Fatores que mais condicionam a proteção anti-UV dos materiais têxteis.....	34
2.4.2.1	Composição química das fibras .....	34
2.4.2.2	Estrutura dos materiais .....	35
2.4.2.3	Cor dos materiais .....	36
2.4.2.4	Teor de humidade .....	36
2.4.2.5	Lavagens .....	37
2.4.2.6	Acabamentos anti-UV .....	37
2.4.3	Compostos anti-UV com maior aplicação nos acabamentos têxteis.....	38
2.4.4	Corantes naturais com propriedades anti-UV .....	39
2.4.5	Avaliação da proteção anti-UV dos materiais têxteis .....	40
2.5	Acabamentos antimicrobianos nos materiais têxteis.....	42
2.5.1	Importância dos tratamentos antimicrobianos no âmbito dos acabamentos têxteis.....	42
2.5.2	Compostos antimicrobianos com maior aplicação têxtil.....	43
2.5.2.1	Classificação e mecanismo de atuação dos principais agentes antimicrobianos com aplicação têxtil.....	44
2.5.2.2	Triclosano .....	45
2.5.2.3	Compostos quaternários de amónio (QAC's).....	45
2.5.2.4	Polihexametileno de biguanida (PHMB).....	46
2.5.2.5	N-halamina .....	46
2.5.2.6	Metais e sais metálicos .....	47
2.5.2.7	Quitosano.....	47
2.5.2.8	Compostos bioativos naturais.....	48
2.5.3	Principais métodos de aplicação de agentes antimicrobianos nos materiais têxteis.....	51
2.5.4	Avaliação da atividade antimicrobiana de extratos naturais de plantas .....	52
2.5.5	Avaliação da atividade antimicrobiana dos materiais têxteis.....	52

2.6	Considerações finais do estado da arte .....	55
3	MATERIAIS E MÉTODOS .....	57
3.1	Materiais .....	57
3.2	Preparação dos extratos naturais de folhas de eucalipto e de cascas de cebola.....	57
3.3	Caracterização química dos extratos dos corantes naturais.....	58
3.3.1	Espectrofotometria UV/Vis.....	58
3.3.2	Cromatografia em Camada Fina – TLC.....	59
3.3.3	Ressonância Magnética Nuclear - RMN.....	59
3.3.4	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência Acoplada à Espectrometria de Massas – CLAE/EM.....	59
3.4	Avaliação da atividade antimicrobiana dos extratos de corantes naturais.....	61
3.5	Otimização dos processos de tingimento.....	62
3.5.1	Influência da temperatura de tingimento no rendimento tintorial.....	63
3.5.2	Influência do pH da solução de tingimento no rendimento tintorial.....	63
3.5.3	Influência dos eletrólitos neutros no rendimento tintorial .....	64
3.5.4	Influência do pré-tratamento do algodão com quitosano no rendimento tintorial.....	64
3.6	Caracterização dos materiais tingidos .....	65
3.6.1	Solidez à lavagem doméstica e industrial .....	65
3.6.2	Solidez à fricção a seco e a húmido .....	66
3.6.3	Solidez à luz .....	66
3.6.4	Solidez ao suor .....	67
3.6.5	Avaliação do índice de proteção UV dos materiais tingidos .....	67
3.6.6	Avaliação da atividade antimicrobiana dos materiais tingidos .....	67
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	70
4.1	Otimização do processo de extração do corante natural de folhas de eucalipto e de casca de cebola .....	70
4.2	Caracterização química dos extratos .....	73
4.2.1	Cromatografia em Camada Fina – TLC.....	73
4.2.2	Identificação dos metabólitos presentes no extrato de casca de cebola por CLAE/EM-EM.....	74
4.2.3	Identificação dos metabólitos presentes no extrato de folhas de eucalipto, por CLAE/EM-EM.....	78
4.2.4	Ressonância Magnética Nuclear .....	84
4.3	Caracterização microbiológica dos extratos de casca de cebola e de folhas de eucalipto.....	85
4.4	Desenvolvimento e otimização dos processos de tingimento .....	86

4.4.1	Influência da temperatura no rendimento tintorial .....	86
4.4.2	Influência do pH no rendimento tintorial .....	89
4.4.3	Influência dos eletrólitos neutros no rendimento tintorial .....	96
4.4.4	Influência do pré-tratamento do algodão com quitosano no rendimento tintorial.....	97
4.5	Caracterização dos materiais tingidos .....	99
4.5.1	Solidez à lavagem doméstica e industrial .....	99
4.5.2	Solidez à fricção a seco e a húmido .....	101
4.5.3	Solidez à luz .....	102
4.5.4	Solidez ao suor .....	105
4.5.5	Avaliação do fator de proteção ultravioleta (UPF) .....	107
4.5.5.1	Avaliação dos índices UPF das amostras de algodão tingidas com extrato de folhas de eucalipto.....	107
4.5.5.2	Avaliação do índice UPF das amostras de algodão tingidas com extrato de cascas de cebola.....	111
4.5.5.3	Avaliação da eficácia relativa dos dois extratos no incremento do índice UPF.....	115
4.5.5.4	Avaliação do índice UPF das amostras de poliamida tingidas com os dois extratos.....	121
4.5.6	Avaliação da atividade antimicrobiana dos materiais tingidos .....	124
5	CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS.....	130
5.1	Conclusões.....	130
5.2	Perspetivas futuras.....	131
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	132

## Lista de figuras

Figura 1 - Classificação das fibras naturais.....	3
Figura 2 - Classificação das fibras químicas.....	4
Figura 3 - Estrutura das fibras de algodão.....	5
Figura 4 - Reação química para produção da poliamida 6.6.....	8
Figura 5 - Formação da Poliamida 6.....	8
Figura 6 - Estruturas químicas das principais classes de corantes naturais.....	11
Figura 7 - Principais compostos encontrados nas folhas de eucalipto: (a) quercetina, (b) rutina, (c) ácido elágico e (d) ácido gálico.....	20
Figura 8 - Mecanismo de fixação dos corantes naturais na presença de mordentes.....	29
Figura 9 - Estrutura química do quitosano.....	31
Figura 10 - Reticulação do quitosano com a fibra de algodão.....	32
Figura 11 - Transmissão da radiação ultravioleta através de tecidos.....	40
Figura 12 - Métodos de aplicação de agentes antimicrobianos nos materiais têxteis (a) incorporação na fibra; (b) aplicação na superfície da fibra e (c) ligação química com a fibra	51
Figura 13 - Zona de inibição em amostra de tecido com atividade antimicrobiana (teste de difusão em ágar).....	54
Figura 14 - Avaliação da atividade antimicrobiana de materiais têxteis – AATCC TM 100; amostra têxtil não tratada (à esquerda) e tratada (à direita).....	55
Figura 15 - a) Espectros de absorção UV-Vis dos extratos de folhas de eucalipto; b) Área dos espectros UV-Vis representados em a) e c) Espectros normalizados dos extratos de folhas de eucalipto representados em a).....	70
Figura 16 - a) Espectro de absorção UV-Vis do extrato de casca de cebola; b) Área dos espectros UV-Vis representados em a) e c) Espectros normalizados dos extratos de casca de cebola representados em a).....	72
Figura 17 - Cromatografia em camada fina dos extratos de casca de cebola e de folhas de eucalipto.....	74
Figura 18 - Cromatograma do extrato de casca de cebola, obtido no modo de ionização negativo.....	74
Figura 19 - Espectro de fragmentação ESI (-) - EM/EM do íon de m/z 625 nos tempos de retenção a) 7,56 min e b) 7,93 min. Energia de colisão 35 eV.....	76

Figura 20 - Espectro de fragmentação ESI (-) - EM/EM do íon de m/z 463 no tempo de retenção 8,71 min. Energia de colisão 35 eV. ....	77
Figura 21 - Padrão de fragmentação da quercetina. ....	77
Figura 22 - Cromatograma do extrato de folhas de eucalipto obtido no modo de ionização negativo. ....	78
Figura 23 - Padrão de fragmentação do ácido quínico no modo de ionização negativo.....	80
Figura 24 - Espectro de fragmentação ESI (-) - EM/EM do íon de m/z 633 nos tempos de retenção a) 5,23 min; b) 5,96 min e c) 6,71 min. Energia de colisão 35 eV. ....	81
Figura 25 - Padrão de fragmentação de um isômero de galoil-hexahidroxidifenil-glicose. ....	82
Figura 26 - Espectro de fragmentação ESI (-) - EM/EM do íon de m/z 783 nos tempos de retenção a) 7,05 min e b) 7,23 min. Energia de colisão 35 eV. ....	83
Figura 27 - Padrão de fragmentação proposto para o fragmento principal do ácido clorogénico. ....	83
Figura 28 - Tingimento do algodão com extrato de folhas de eucalipto (20 gL <sup>-1</sup> ) - Curvas K/S, Intensidade de cor e amostras tingidas às diferentes temperaturas testadas. ....	87
Figura 29 - Tingimento da poliamida com extrato de folhas de eucalipto (20 gL <sup>-1</sup> ) - Curvas K/S, Intensidade de cor e amostras tingidas às diferentes temperaturas testadas. ....	87
Figura 30 - Tingimento do algodão com extrato de casca de cebola (10 gL <sup>-1</sup> ) - Curvas K/S, Intensidade de cor e amostras tingidas às diferentes temperaturas testadas. ....	88
Figura 31 - Tingimento da poliamida com extrato de casca de cebola (10 gL <sup>-1</sup> ) - Curvas K/S, Intensidade de cor e amostras tingidas às diferentes temperaturas testadas. ....	88
Figura 32 - Tingimento do algodão com extrato de folhas de eucalipto (20 gL <sup>-1</sup> ) - Curvas K/S, Intensidade de cor e amostras tingidas aos diferentes valores de pH testados.....	90
Figura 33 - Tingimento da poliamida com extrato de folhas de eucalipto (20 gL <sup>-1</sup> ) - Curvas K/S, Intensidade de cor e amostras tingidas aos diferentes valores de pH testados.....	90
Figura 34 - Tingimento do algodão com extrato de casca de cebola (10 gL <sup>-1</sup> ) - Curvas K/S, Intensidade de cor e amostras tingidas aos diferentes valores de pH testados.....	91
Figura 35 - Tingimento da poliamida com extrato de casca de cebola (10 gL <sup>-1</sup> ) - Curvas K/S, Intensidade de cor e amostras tingidas aos diferentes valores de pH testados.....	91
Figura 36 - Alteração das coordenadas cromáticas CIELab das amostras de algodão tingidas com o extrato de folhas de eucalipto, em função do pH da solução de tingimento. ....	94
Figura 37 - Alteração das coordenadas cromáticas CIELab das amostras de poliamida tingidas com o extrato de folhas de eucalipto, em função do pH da solução de tingimento. ....	94

Figura 38 - Alteração das coordenadas cromáticas CIELab das amostras de algodão tingidas com o extrato de casca de cebola, em função do pH da solução de tingimento. ....	95
Figura 39 - Alteração das coordenadas cromáticas CIELab das amostras de poliamida tingidas com extrato de casca de cebola, em função do pH da solução de tingimento. ....	95
Figura 40 - Tingimento do algodão com extrato de folhas de eucalipto (20 gL <sup>-1</sup> ) - Curvas K/S, Intensidade de cor e amostras tingidas com diferentes concentrações de NaCl. ....	96
Figura 41 - Tingimento do algodão com extrato de casca de cebola (10 gL <sup>-1</sup> ) - Curvas K/S, Intensidade de cor e amostras tingidas com diferentes concentrações de NaCl. ....	96
Figura 42 - Tingimento do algodão com extrato de folhas de eucalipto (20 gL <sup>-1</sup> ) - Curvas K/S, Intensidade de cor e amostras com e sem pré-tratamento com quitosano, tingidas na presença e ausência de NaCl. ....	98
Figura 43 - Tingimento do algodão com extrato de casca de cebola (10 gL <sup>-1</sup> ) - Curvas K/S, Intensidade de cor e amostras com e sem pré-tratamento com quitosano, tingidas na presença e ausência de NaCl. ....	98
Figura 44 - Descoloração das amostras tingidas com extrato de folhas de eucalipto, em função do tempo de exposição à fonte de radiação UV. ....	103
Figura 45 - Descoloração das amostras tingidas com extrato de casca de cebola, em função do tempo de exposição à fonte de radiação UV. ....	103
Figura 46 - Tecidos de a) algodão pré-tratado com quitosano, b) algodão branqueado e c) poliamida, tingidos com extrato de casca de cebola – Imagens obtidas através de uma Lupa Estereoscópica Olympus .....	104
Figura 47 - Boxplot dos índices UPF das amostras de algodão com (A) e sem (B) pré-tratamento com quitosano (1,5% p/v), tingidas com extrato de folhas de eucalipto. ....	107
Figura 48 - Significância estatística das diferenças entre os índices UPF médios dos pares de amostras tingidas com extrato de folhas de eucalipto de acordo com o teste de Tukey para um nível de significância $\alpha = 0,05$ . ....	108
Figura 49 - Correlação entre o índice UPF e a Intensidade de cor (I) das amostras de algodão branqueado tingidas com extrato de folhas de eucalipto. ....	110
Figura 50 - Correlação entre o índice UPF e a Intensidade de cor (I) das amostras de algodão pré-tratado com quitosano tingidas com extrato de folhas de eucalipto. ....	110
Figura 51 - Boxplot dos índices UPF das amostras de algodão com (A) e sem (B) pré-tratamento com quitosano (1,5% p/v), tingidas com extrato de casca de cebola. ....	111
Figura 52 - Significância estatística das diferenças entre os índices UPF médios dos pares de amostras tingidas com extrato de casca de cebola de acordo com o teste de Tukey para um nível de significância $\alpha = 0,05$ . ....	112

Figura 53 - Correlação entre o índice UPF e a Intensidade de cor (I) das amostras de algodão branqueado tingidas com extrato de casca de cebola. ....	114
Figura 54 - Correlação entre o índice UPF e a Intensidade de cor (I) das amostras de algodão pré-tratadas com quitosano tingidas com extrato de casca de cebola. ....	114
Figura 55 - Boxplot dos índices UPF das amostras de algodão sem pré-tratamento com quitosano, tingidas com extrato de (A) casca de cebola e (B) eucalipto.....	115
Figura 56 - Significância estatística das diferenças entre os índices UPF médios dos pares de amostras branqueadas, tingidas com extrato de A) casca de cebola e B) folhas de eucalipto de acordo com o teste de Tukey para um nível de significância $\alpha = 0,05$ . ....	116
Figura 57 - Intensidade de cor (I) das amostras de algodão branqueado, em função da concentração do extrato utilizado no tingimento. ....	117
Figura 58 - Boxplot dos índices UPF das amostras de algodão pré-tratadas com quitosano e tingidas com extrato de (A) cascas de cebola e (B) folhas de eucalipto. ....	118
Figura 59 - Significância estatística das diferenças entre os índices UPF médios dos pares de amostras pré-tratadas com quitosano e tingidas com extrato de A) cascas de cebola e B) folhas de eucalipto, de acordo com o teste de Tukey, para um nível de significância $\alpha = 0,05$ . ....	119
Figura 60 - Intensidade de cor (I) das amostras de algodão branqueado e pré-tratado com quitosano, em função da concentração de extrato de casca de cebola .....	120
Figura 61 - Intensidade de cor (I) das amostras de algodão branqueado e pré-tratado com quitosano, em função da concentração de extrato de folhas de eucalipto.....	120
Figura 62 - Intensidade de cor (I) das amostras de poliamida em função da concentração de extrato de casca de cebola. ....	122
Figura 63 - Intensidade de cor (I) das amostras de poliamida em função da concentração de extrato de folhas de eucalipto.....	123
Figura 64 - Tecidos de poliamida tingidos com extrato de casca de cebola – Imagens obtidas através de uma Lupa Estereoscópica Olympus (a) e de um Microscópio de Transmissão Olympus BH2 (b). ....	123
Figura 65 - Tecidos de algodão branqueado tingidos com extrato de casca de cebola – Imagens obtidas através de uma Lupa Estereoscópica Olympus (a) e de um Microscópio de Transmissão Olympus BH2 (b). ....	124
Figura 66 - Resultado da avaliação da atividade antimicrobiana das amostras de poliamida tingidas com os extratos de folhas de eucalipto e de casca de cebola.....	126
Figura 67 - Resultado da avaliação da atividade antimicrobiana das amostras de algodão tingidas com os extratos de folhas de eucalipto e de casca de cebola.....	127

Figura 68 - Resultado da avaliação da atividade antimicrobiana das amostras de algodão pré-tratadas com quitosano e tingidas com os extratos de eucalipto e casca de cebola. .... 128



## Lista de tabelas

Tabela 1 - Composição química média das fibras de algodão .....	5
Tabela 2 - Corantes naturais mais utilizados no tingimento de fibras têxteis .....	10
Tabela 3 - Avaliação das propriedades anti-UV de materiais têxteis tingidos com corantes naturais de origem vegetal.....	39
Tabela 4 - Classificação qualitativa da proteção UV .....	41
Tabela 5 - Corantes naturais com propriedades antimicrobianas.....	50
Tabela 6 - Valores de pH testados no tingimento de algodão e poliamida com extratos de casca de cebola e de folhas de eucalipto .....	64
Tabela 7 - Identificação das amostras submetidas à avaliação da atividade antimicrobiana ...	68
Tabela 8 - Composição qualitativa do extrato de casca de cebola e correspondente perfil de fragmentação - Identificação feita por comparação com informação disponível na literatura	75
Tabela 9 - Composição qualitativa do extrato de folhas de eucalipto e correspondente perfil de fragmentação: Identificação feita por comparação com informação disponível na literatura .	79
Tabela 10 - CIM e CLM dos extratos de casca de cebola e de folhas de eucalipto e da solução de quitosano, contra as estirpes <i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i> e <i>C. albicans</i> .....	86
Tabela 11 - Solidez à lavagem e à fricção das amostras de algodão e poliamida tingidas com extrato de folhas de eucalipto.....	100
Tabela 12 - Solidez à lavagem e à fricção das amostras de algodão e poliamida tingidas com extrato de casca de cebola .....	100
Tabela 13 - Solidez dos tintos ao suor ácido e alcalino das amostras de algodão e poliamida tingidas com extrato de folhas de eucalipto .....	105
Tabela 14 - Solidez dos tintos ao suor ácido e alcalino das amostras de algodão e poliamida tingidas com extrato de cascas de cebola .....	105
Tabela 15 - Atividade antimicrobiana das amostras de poliamida (PA) e algodão (CO) tingidas com os extratos de folhas de eucalipto (EUC) e de casca de cebola (CEB) .....	125

## Lista de abreviaturas

AATCC	American Association of Textile Chemists and Colorists
AS/NZS	Australian/New Zealand Standard
BTCA	Ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico
CA	Acetato
CIM	Concentração Inibitório Mínima
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CLAE/EM	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência Acoplada à Espectrometria de Massas
CLAE/EM-EM	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência Acoplada à Espectrometria de Massas Sequencial
CLM	Concentração Letal Mínima
CLSI	<i>Clinical and Laboratory Standards Institute</i>
CO	Algodão
DMDHEU	Dimetiloldihidroxi-etilenourea
DNA	Ácido desoxirribonucleico
DO	Densidade ótica
DP	Desvio padrão
EM	Espectrometria de Massas
EM/EM	Espectrometria de Massas Sequencial
ESI	Ionização por electrospray
ESI (-)	Ionização por electrospray no modo negativo
I	Intensidade de cor
ISO	International Organization for Standardization
K/S	Intensidade Colorística
MHB	<i>Mueller Hinton Broth</i>
m/z	Razão massa/carga
PA	Poliamida

PAC	Acrílico
PES	Poliéster
PHMB	Polihexametileno de biguanida
ppm	Partes por milhão
QAC	Composto quaternário de amónio
R	Refletância
R <sub>f</sub>	Fator de retenção
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RNA	Ácido ribonucleico
SDA	<i>Sabouraud Dextrose Agar</i>
SDB	<i>Sabouraud Dextrose Broth</i>
SPF	Fator de Proteção Solar
TLC	Cromatografia em Camada Fina
T <sub>R</sub>	Tempo de retenção
TSA	<i>Tryptic Soy Agar</i>
TSB	<i>Tryptic Soy Broth</i>
UFC	Unidades formadoras de colónias
UPF	Fator de Proteção Ultravioleta
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-visível
WO	Lã

## **Estrutura da tese**

A presente tese está estruturada em 5 capítulos, ao longo dos quais se descrevem as várias etapas que foram desenvolvidas nesta investigação, apresentando-se de seguida um breve resumo de cada capítulo.

### *Capítulo 1 – Introdução*

Neste primeiro capítulo são apresentados o enquadramento e os objetivos a serem alcançados com a realização do presente trabalho.

### *Capítulo 2 – Estado da Arte*

Nesta seção são descritos conceitos e definições relacionadas com as fibras têxteis, corantes naturais e processos de modificação química do algodão. Apresentam-se também os resultados da pesquisa bibliográfica realizada relacionada com a aplicação de corantes naturais em fibras têxteis, focando em especial os corantes obtidos a partir de folhas de eucalipto e de casca de cebola e a sua aplicação no tingimento das fibras de algodão e poliamida. Por fim, aborda-se a importância do desenvolvimento de materiais têxteis com acabamentos antimicrobianos e/ou anti-UV, analisando as abordagens existentes, as suas vantagens e desvantagens relativas e a possibilidade de se utilizarem compostos naturais para alcançar os objetivos pretendidos.

### *Capítulo 3 – Materiais e Métodos*

Neste capítulo são apresentados os materiais, equipamentos e metodologias utilizadas nesta investigação.

### *Capítulo 4 – Resultados e Discussão*

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos ao longo deste trabalho, em especial no que se refere à otimização do processo de extração dos corantes naturais, caracterização química e microbiológica dos extratos corados, otimização dos processos de tingimento e caracterização dos materiais tingidos, incluindo a avaliação das suas propriedades antimicrobianas e anti-UV.

### *Capítulo 5 – Conclusões e Perspectivas futuras*

Por último, no Capítulo 5 apresentam-se as conclusões resultantes da investigação e sugerem-se alguns trabalhos futuros, no sentido de aprofundar alguns dos resultados obtidos.

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Enquadramento do trabalho

Ao longo dos últimos anos, vários setores de atividade industrial e a indústria têxtil em particular, têm sido alvo de severas críticas devido à sua contribuição para a poluição ambiental. No sentido de colmatar estes problemas, as entidades governamentais têm vindo a impor rígidas restrições ecológicas aos produtos químicos utilizados no processamento têxtil, incluindo mesmo a proibição de comercialização de certos bens de consumo que contenham corantes sintéticos e/ou agentes de acabamento considerados tóxicos. A necessidade de utilizar reagentes com reduzido impacto ambiental, tem fomentado uma crescente utilização de produtos naturais, especialmente em áreas como o tingimento e acabamento de materiais têxteis, setores nos quais se tem registado um incremento significativo na utilização deste tipo de compostos nos últimos anos (Shahid & Mohammad, 2013a).

Neste contexto, assume especial relevância a utilização de corantes naturais no tingimento de fibras têxteis, sendo diversas as vantagens que apresentam quando comparados com os corantes sintéticos. Além da biodegradabilidade do resíduo resultante do tratamento do efluente, da sua reduzida toxicidade e dos reduzidos efeitos alergénicos, podem ainda ser obtidos a partir de várias fontes naturais, tais como plantas, insetos, fungos e minerais (Ibrahim et al., 2010). É também possível extrair corantes naturais a partir de subprodutos da indústria alimentar, madeira e indústrias agrícolas, o que permite obter matéria corante a baixo custo, sendo por isso considerados uma importante fonte de matéria-prima económica e sustentável, para o tingimento natural de materiais têxteis (Bechtold et al., 2006).

Tem-se também assistido a uma cada vez mais notória e crescente procura por produtos têxteis que além das habituais propriedades de conforto, apresentem também outras propriedades funcionais consideradas interessantes para os consumidores, tais como repelência à água e a óleos, propriedades ignífugas, regulação térmica, etc. Procurando dar resposta a estes desafios, vários investigadores têm vindo a estudar a viabilidade de se utilizarem agentes naturais, à base de plantas, para a produção de substratos têxteis com maior valor acrescentado, mais competitivos e altamente funcionalizados (Shahid & Mohammad, 2013a). Neste âmbito, a proteção contra a radiação UV (Mongkholrattanasit, Kryštůfek & Wiener, 2011) e a atividade antimicrobiana (Ali et al., 2013) são algumas

das principais propriedades que podemos incorporar nos materiais têxteis, através da aplicação de extratos de corantes naturais. Esta abordagem possibilita o desenvolvimento de produtos têxteis não tóxicos e ambientalmente sustentáveis, com potencial para serem utilizados em diversas áreas, nomeadamente na produção de vestuário, têxteis-lar, têxteis médicos e vestuário para a prática de desporto.

## 1.2 Objetivos

O principal objetivo do presente trabalho consistiu no desenvolvimento de processos de tingimento de materiais de algodão e poliamida, com corantes naturais extraídos de folhas de eucalipto e de cascas de cebola, conferindo-lhes em simultâneo cor e propriedades antimicrobianas e anti-UV.

Para atingir este objetivo, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- ✓ Extração dos corantes naturais de casca de cebola e de folhas de eucalipto;
- ✓ Caracterização química e microbiológica dos extratos corados;
- ✓ Desenvolvimento e otimização dos processos de aplicação dos extratos naturais sobre fibras de poliamida e algodão, avaliando a influência das principais variáveis do processo (pH, temperatura e concentração de eletrólitos);
- ✓ Avaliação da necessidade de realização de tratamentos adicionais, com o objetivo de aumentar o rendimento tintorial do processo de tingimento e a solidez dos tintos obtidos;
- ✓ Caracterização dos materiais tingidos e avaliação da proteção UV e da atividade antimicrobiana por eles proporcionada.

## 2 ESTADO DA ARTE

### 2.1 Fibras Têxteis

As fibras têxteis são elementos filiformes, caracterizados pela sua flexibilidade, finura e grande comprimento em relação à dimensão transversal máxima, cujas propriedades as tornam aptas para aplicações têxteis. São normalmente divididas em duas grandes classes, fibras naturais e não naturais ou químicas. As de origem natural são produzidas pela natureza, sob uma forma que as tornam aptas para o processamento têxtil, enquanto as não naturais são obtidas industrialmente a partir de polímeros naturais modificados por via química (fibras regeneradas ou artificiais), ou através da produção de polímeros obtidos por síntese química (fibras sintéticas). As Figuras 1 e 2 mostram respectivamente a classificação das fibras têxteis naturais e químicas, indicando em cada caso a sua origem (Needles, 1986; Araújo & Castro, 1986).

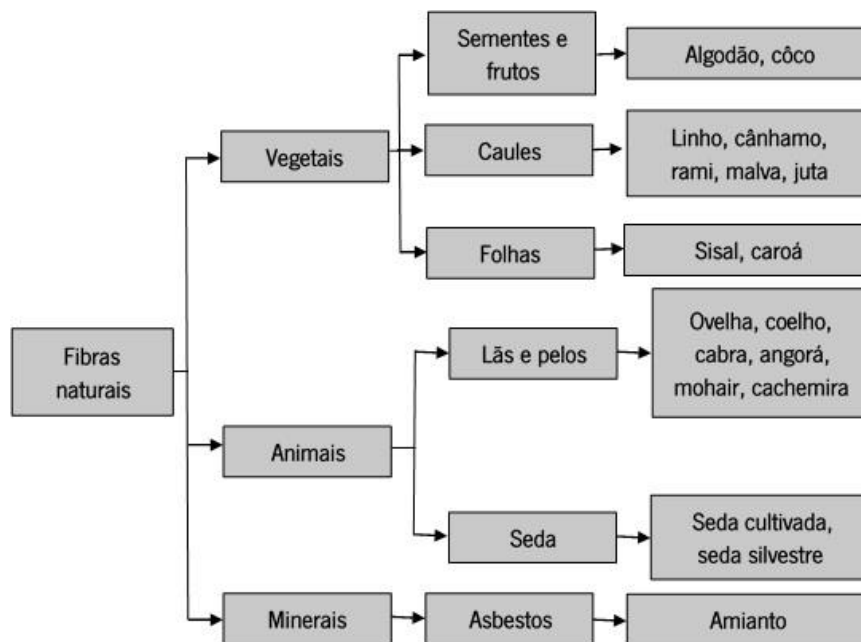


Figura 1 - Classificação das fibras naturais

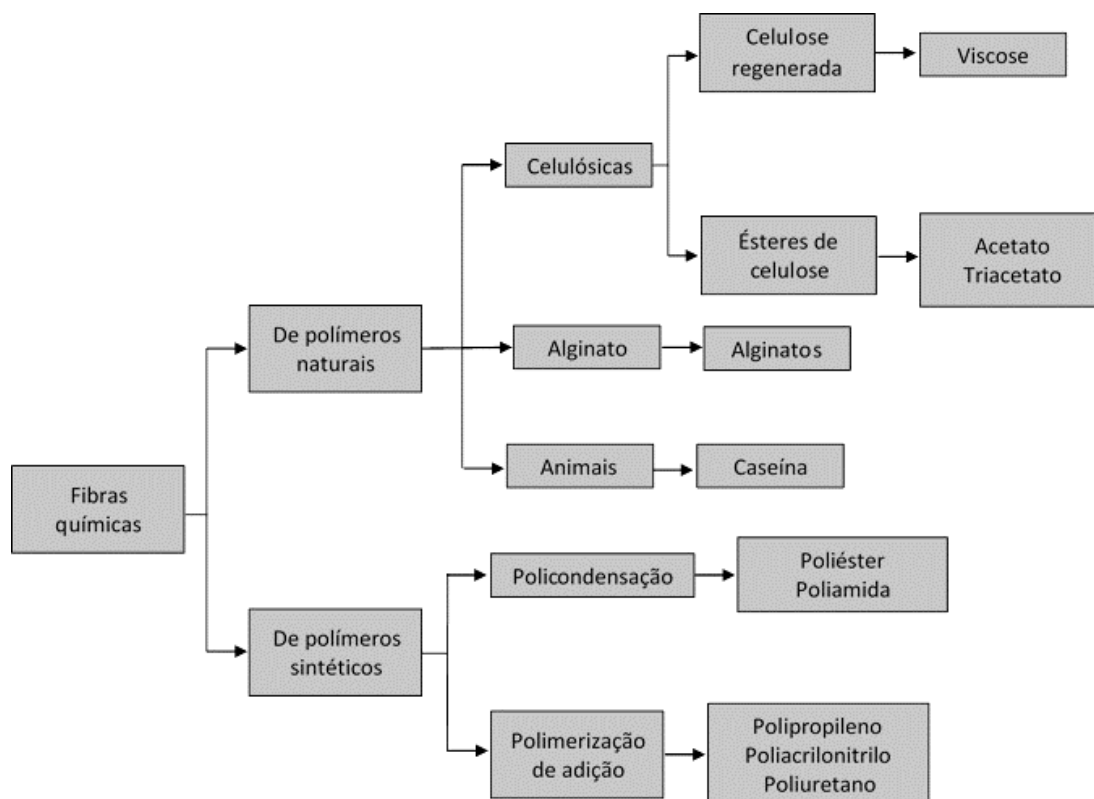


Figura 2 - Classificação das fibras químicas

### 2.1.1 Algodão

A fibra de algodão é um pelo que se desenvolve a partir de uma única célula epidérmica do tegumento externo da semente dos frutos de algumas espécies do género *Gossypium*, da família da *Malvácea*. Em função da sua origem, as fibras podem apresentar comprimento bastante variável, o qual pode ir desde 4 mm, no caso das fibras curtas, denominadas línter, até aos 60 mm, no caso das fibras longas (Maluf & Kolbe 2003).

#### 2.1.1.1 Composição das fibras de algodão

O algodão é constituído principalmente por celulose  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , elemento preponderante na sua composição química, podendo representar 88 a 96% do peso total da fibra, sendo a percentagem restante constituída por substâncias como pectinas, gorduras, cinzas, proteínas, açúcares e outros. A Tabela 1 apresenta a composição química média do conjunto parede primária mais cutícula e da fibra como um todo (Maluf & Kolbe, 2003).



Tabela 1 - Composição química média das fibras de algodão

Compostos	Composição (%)	
	Fibra	Parede primária + cutícula
Celulose	88,0 -96,0	52
Pectinas	0,7 -1,2	12
Ceras	0,4 -1,0	7
Proteínas	1,1 -1,9	12
Cinzas	0,7 -1,6	3
Outros compostos orgânicos	0,5 -1,0	14

### 2.1.1.2 Estrutura das fibras de Algodão

Do ponto de vista estrutural, as fibras de algodão apresentam quatro regiões bem definidas: cutícula, parede primária, parede secundária e lúmen, tal como se pode constatar pela análise da representação esquemática da Figura 3, apresentando cada uma delas diferenças significativas, do ponto de vista físico-químico.

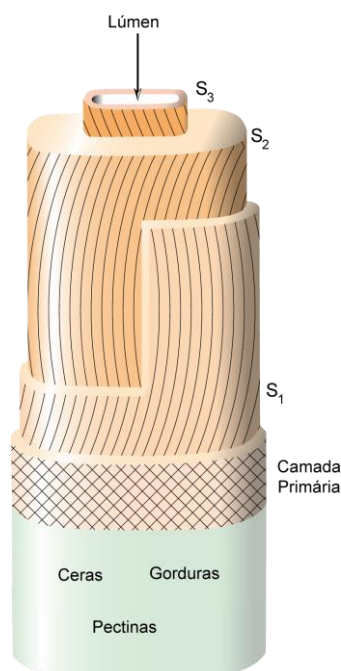


Figura 3 - Estrutura das fibras de algodão

Assim, a cutícula é constituída por uma fina membrana de cera, com uma espessura de 0,1-0,2  $\mu\text{m}$ , que envolve a parede primária, formando um escudo protetor que defende a

fibra das agressões ambientais a que se encontram expostas, conferindo-lhe ainda as propriedades hidrofóbicas que as caracterizam no seu estado natural. Por sua vez, a parede primária é composta por uma rede de microfibrilas que se encontram aleatoriamente entrelaçadas e intercaladas com pectinas, gorduras e materiais proteicos. Por fim, a parede secundária constitui a parte mais volumosa da fibra, sendo composta quase na sua totalidade por fibrilas de celulose, dispostas em espiral em torno do eixo da fibra. Numa análise mais detalhada, é possível verificar que esta pode ainda ser dividida em três subcamadas distintas: a subcamada mais externa S1, composta por uma fina camada de fibrilas orientadas helicoidalmente, a subcamada S2, situada no interior da S1, que contém a maior parte da celulose da fibra e nas fibras de algodão maduras uma terceira camada S3, situada na região fronteira do lúmen, constituída essencialmente por sais minerais e proteínas que resultaram da secagem da seiva.

#### *2.1.1.3 Comportamento na presença de ácidos e bases*

No que se refere ao seu comportamento na presença de ácidos e bases, sabe-se que os ácidos inorgânicos diluídos, a frio não degradam a fibra de algodão. Porém, se depois de impregnado com soluções ácidas diluídas, secarmos o substrato, este será fortemente danificado. No que se refere ao seu comportamento em meios básicos, o algodão pode ser fervido em soluções alcalinas sem sofrer degradação apreciável, sendo porém recomendável trabalhar na ausência de ar, pois a sua presença pode potenciar a formação de oxixeluloses, com a consequente degradação das propriedades mecânicas das fibras (Salem, 2010).

#### *2.1.1.4 Principais propriedades e aplicações*

O algodão é uma das fibras naturais mais importantes, sendo amplamente utilizada na indústria têxtil, sozinha ou em misturas com outras fibras, nomeadamente com fibras sintéticas. Possui excelentes características, como conforto e boa absorção de água e corantes (Haji & Branch, 2013). Por esta razão, é amplamente utilizada na fabricação de materiais têxteis para a produção de vestuário, têxteis-lar, têxteis médicos, vestuário profissional e vestuário para a prática de desporto.

Apesar das vantagens anteriormente mencionadas, as fibras de algodão apresentam também desvantagens, nomeadamente a susceptibilidade à degradação microbiana. Este problema que normalmente se manifesta através do aparecimento de manchas e da degradação das suas propriedades mecânicas, pode ser potenciado pelo desenvolvimento de microrganismos nos materiais, o qual pode ser favorecido pela absorção de suor que contém nutrientes que podem criar as condições adequadas para que tal possa ocorrer (Karolia & Mendapara, 2007). Além disso, quando não tingidos, os tecidos de algodão apresentam baixo nível de proteção contra a radiação UV (Gupta et al., 2005). Neste sentido, a realização de acabamentos antimicrobianos e anti-UV nas fibras de algodão torna-se importante do ponto de vista da proteção das fibras e dos utilizadores dos artigos de vestuário com elas produzidos.

### 2.1.2 Poliamida

A fibra de poliamida é um polímero sintético conhecido mundialmente pela terminologia “Nylon”. Trata-se da primeira fibra produzida industrialmente, sendo obtida a partir da reação de polimerização de uma diamina com um diácido. O sistema de nomenclatura para distinguir os diferentes tipos de poliamida baseia-se na utilização de dois números, onde o primeiro representa o número de átomos de carbono da diamina e o segundo, o número de átomos de carbono do diácido. Se a poliamida for obtida a partir apenas de um aminoácido, indica-se apenas o número de átomos de carbono deste composto (Yang, 2001).

Desde a II Guerra Mundial, as poliamidas 6 e 6.6 têm-se distinguido no mercado como duas das fibras têxteis sintéticas mais importantes, representando a quase totalidade da produção de fibras de poliamida (Yang, 2001), sendo de acordo com Salem (2010), a terceira fibra têxtil mais consumida no Brasil.

#### *2.1.2.1 Produção das fibras de poliamida*

A poliamida 6.6 é obtida por policondensação da hexametilendiamina e do ácido adípico, de acordo com a reação apresentada na Figura 4.

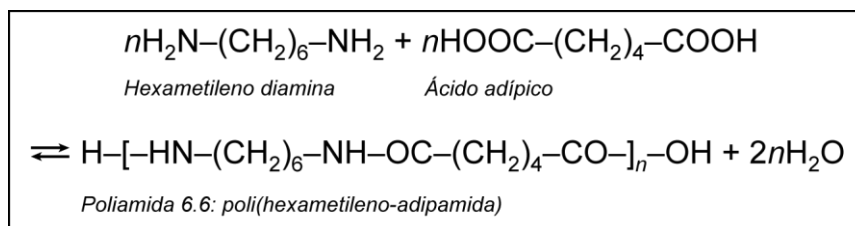


Figura 4 - Reação química para produção da poliamida 6.6

A poliamida 6, por sua vez, pode ser produzida por polimerização da caprolactama, de acordo com a reação da Figura 5 (Oliveira, 2009).

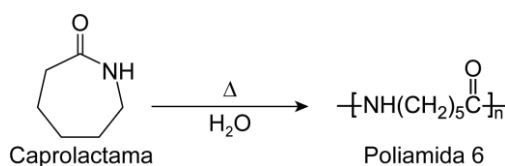


Figura 5 - Formação da Poliamida 6

### 2.1.2.2 Comportamento tintorial das fibras de poliamida

A principal diferença no comportamento tintorial dos diversos tipos de poliamida reside na diferenciada capacidade de absorção de corante que cada uma delas apresenta, a qual depende essencialmente do seu grau de cristalinidade e da percentagem de grupos amina terminais presentes na fibra, sendo que quanto maior o número destes grupos, maior será o seu índice de saturação (Salem, 2010). No decorrer do seu processamento, operações como a estiragem podem conduzir a um aumento do grau de ordenamento molecular das cadeias poliméricas, diminuindo o número de grupos amina acessíveis às moléculas de corante, o que condiciona o número daquelas que podem estabelecer ligação com as fibras, dificultando consequentemente a operação de tingimento (Rosa, 2003; Salem, 2010).

### 2.1.2.3 Principais propriedades e aplicações

Considerada uma das fibras sintéticas mais nobres, a poliamida caracteriza-se por ser uma fibra leve, resistente e com elevada elasticidade. Não encolhe nem deforma, é fácil de tratar, proporciona conforto térmico e possui moderada capacidade de absorção de humidade (Guillen, 1987). Os tecidos de poliamida geralmente conferem boa proteção UV, especialmente a radiação UV-B, uma vez que contêm antioxidantes e estabilizadores

UV, além de pequenas quantidades de  $\text{TiO}_2$ , adicionado ao polímero fundido, antes da extrusão, para aumentar a opacidade das fibras. Estes compostos absorvem radiação UV, contribuindo dessa forma para aumentar o efeito protetor (Mather & Wardman, 2015).

Todas as características anteriormente mencionadas tornam as fibras de poliamida aptas para aplicações de vestuário, têxteis para prática de esporte, meias e fatos de banho. Neste tipo de aplicações, o desenvolvimento de acabamentos antimicrobianos pode ser especialmente interessante de forma a evitar a formação de odores desagradáveis, comuns em roupas íntimas, meias e vestuário desportivo, resultantes da decomposição dos fluidos corporais pela ação dos microrganismos que se possam desenvolver no meio (Schindler & Hauser, 2004).

## 2.2 Corantes naturais

Desde os tempos pré-históricos, os corantes naturais têm sido utilizados para os mais diversos fins, nomeadamente na coloração de fibras naturais (lã, algodão e seda), peles e couro, na coloração de cosméticos e na produção de tintas e aguarelas. No entanto, a sua utilização na coloração de materiais têxteis declinou rapidamente após a descoberta dos corantes sintéticos por Perkin, em 1856, tendo mesmo sido praticamente abandonada a partir do início do século XX (Cristea & Vilarem, 2006).

A partir de meados da década de 1960, uma maior consciencialização da comunidade internacional acerca dos problemas ambientais e da necessidade de controlar a poluição, fez com que a indústria de produção de corantes fosse cada vez mais confrontada com a necessidade de reduzir a produção de efluentes tóxicos. Esta situação levou mesmo à proibição da produção de corantes ou pigmentos considerados potencialmente perigosos (Mirjalili et al., 2011), contribuindo dessa forma para aumentar o interesse na utilização de corantes naturais.

De acordo com Punrattanasin et al. (2013), o consumo mundial de corantes naturais situa-se na atualidade na ordem de 10.000 toneladas por ano, o equivalente a cerca de 1% da produção mundial de corantes sintéticos. A procura deste tipo de corantes vem, no entanto, aumentando muito rapidamente nos últimos anos, devido principalmente a uma crescente taxa de utilização no tingimento de materiais têxteis. Esta realidade resulta principalmente de uma maior consciencialização dos consumidores acerca dos procedimentos altamente poluentes que envolvem o tingimento com corantes sintéticos e

das vantagens que os corantes naturais apresentam, nomeadamente o facto de serem ambientalmente sustentáveis, anti-alérgicos, não cancerígenos e não tóxicos. (Mansour, 2013; Rungruangkitkrai & Mongkhorrattanasit, 2012).

Alguns dos corantes naturais mais utilizados no tingimento de fibras têxteis são apresentados na Tabela 2 (Ferreira, 1998).

Tabela 2 - Corantes naturais mais utilizados no tingimento de fibras têxteis

Planta	Nome científico	Cor	Origem do corante
Pau-Brasil	<i>Caesalpinia echinata</i>	vermelho ou rosa	serragem do cerne
Urucum	<i>Bixa orellana L.</i>	laranja avermelhado	sementes
Cebola	<i>Allium cepa</i>	castanho	casca
Cafeeiro	<i>Coffea arabica</i>	castanho	pó de semente seca
Açafrão-da-terra	<i>Curcuma longa</i>	castanho avermelhado	rizoma
Espinafre	<i>Spinacea oleracea</i>	verde	folhas
Erva-mate	<i>Ilex paraguariensis</i>	verde oliva	folhas
Jabuticabeira	<i>Plinia trunciflora</i>	caqui	casca e fruto
Anileira	<i>Indigofera tinctoria</i>	azul	folhas
Jenipapeiro	<i>Genipa americana</i>	violeta	fruto
Picão	<i>Bidens pilosa</i>	cinza	toda a planta
Eucalipto	<i>Eucalyptus spp</i>	castanho amarelado	folhas

### 2.2.1 Classificação dos corantes naturais

Os corantes naturais podem ser classificados com base na sua estrutura química, origem, método de aplicação, cor, etc. Passaremos de seguida a apresentar a classificação de acordo com a sua estrutura química, encontrando-se as classes mais importantes representadas na Figura 6 (Vankar, 2000; Siva, 2007).

- a) **Corantes indigóides:** este é talvez o mais importante grupo de corantes naturais, sendo obtidos a partir da planta *Indigofera tinctoria* (Vankar, 2000), comumente conhecida como anileira.
- b) **Corantes antraquinónicos:** quase todos os corantes vermelhos naturais são baseados na estrutura da antraquinona, podendo ser obtidos tanto a partir de plantas, como também de insetos. Estes corantes caracterizam-se por possuírem uma boa solidez à luz e por formarem complexos com sais metálicos, o que

- garante a obtenção de tintos com boa solidez à lavagem (Samanta & Konar, 2011a; Vankar, 2000).
- c)  **$\alpha$ -hidroxinaftoquinonas:** o elemento mais proeminente desta classe de corantes é a hena, obtida a partir da *Lawsonia inermis* (Siva, 2007; Samanta & Konar, 2011a).
- d) **Flavonas:** a maioria dos corantes naturais amarelos são derivados hidróxi e metóxi de flavonas e isoflavonas (Vankar, 2000; Siva, 2007).
- e) **Dihidropiranos:** os corantes naturais pertencentes a esta classe são dihidropiranos substituídos que, do ponto de vista estrutural, estão intimamente relacionados com as flavonas. Estes corantes são importantes para a produção de tons escuros na seda, lã e algodão (Samanta & Konar, 2011a; Vankar, 2000).
- f) **Antocianinas:** um dos corantes desta classe é o corante laranja, obtido a partir das folhas da *Arrabidaea chica*, uma planta da família *Bignoniaceae*, também conhecida como carajuru, utilizado no tingimento da lã e do algodão (Samanta & Konar, 2011a).
- g) **Carotenóides:** os corantes desta classe devem a sua cor à presença de longas cadeias de ligações duplas conjugadas. Exemplos típicos de corantes desta classe são o urucum (*Bixa orellana*) e o açafrão (*Curcuma longa*) (Vankar, 2000; Siva, 2007).

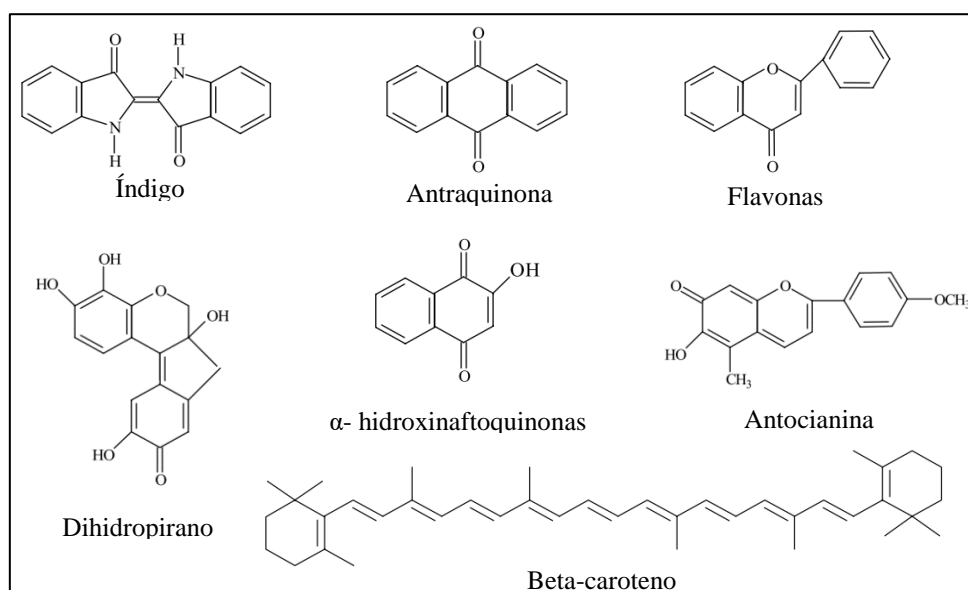


Figura 6 - Estruturas químicas das principais classes de corantes naturais

## 2.2.2 Tingimento das fibras têxteis com corantes naturais

Nos últimos anos, diversos autores têm centrado a sua investigação no desenvolvimento de processos produtivos mais limpos e ambientalmente mais seguros e sustentáveis. Neste âmbito, a utilização de corantes naturais não tóxicos e inócuos do ponto de vista ambiental, no tingimento de materiais têxteis, tem assumido especial relevância, uma vez que elimina os problemas ambientais normalmente associados à utilização dos corantes sintéticos, os quais são produzidos a partir de fontes petroquímicas, através de processos químicos perigosos que representam uma ameaça para o meio ambiente e para a saúde humana. Pelo contrário, a utilização de corantes naturais não levanta problemas de ordem ambiental nem na fase de produção, nem na sua aplicação, o que os torna especialmente interessantes neste contexto.

Por outro lado, em virtude de suas características e do facto de serem muitas vezes utilizados em contacto com o corpo humano, os materiais têxteis fornecem um meio excelente para o crescimento e multiplicação de microrganismos, os quais podem aí encontrar os nutrientes necessários ao seu desenvolvimento, incluindo água, carbono, nitrogénio e alguns sais inorgânicos. Como a maioria dos corantes naturais possui propriedades antimicrobianas intrínsecas, o tingimento dos materiais têxteis com este tipo de corantes pode ajudar a prevenir o desenvolvimento de microrganismos e conseqüentemente a possível transferência e propagação de infecções e doenças de origem microbiana, através deles.

### *2.2.2.1 Vantagens e desvantagens do tingimento de fibras têxteis com corantes naturais*

De uma forma geral, os corantes naturais são obtidos a partir de recursos renováveis baratos e facilmente acessíveis (Siva, 2007; Samanta & Konar, 2011b; Kasiri & Safapour, 2013). São menos poluentes que os corantes sintéticos, não cancerígenos e não tóxicos, podendo por isso ser classificados como menos perigosos para a saúde. Além disso, proporcionam a obtenção de cores suaves, brilhantes e agradáveis, quando aplicados nos materiais têxteis, podendo produzir diferentes tons através da mistura com mordentes ou por alteração das condições de tingimento.

O que torna os corantes naturais ambientalmente mais seguros que os sintéticos, é o facto de os processos que conduzem à sua obtenção não serem poluentes. Além disso, este tipo



de materiais é facilmente biodegradável e não produz águas residuais tóxicas, não sendo por isso necessário tratar os efluentes antes de os descarregar no meio ambiente (Kasiri & Safapour, 2013).

Muitas das plantas a partir das quais se obtêm os corantes naturais, são atualmente classificadas também como medicinais, apresentando os seus extratos notável atividade antimicrobiana, para além de outras propriedades consideradas interessantes como proteção UV, hidratação da pele, efeito anti-envelhecimento e anti-alérgico, etc. (Wells, 2013).

Realça-se ainda o facto de a maioria dos corantes naturais com atividade antimicrobiana não atuar sobre os microrganismos considerados benéficos para a saúde, não produzindo por isso efeitos colaterais no corpo humano (Wells, 2013)

Apesar das suas inerentes vantagens, os corantes naturais apresentam também algumas limitações, as quais foram em parte responsáveis pelo declínio desta arte milenar de tingimento têxtil. Entre elas incluem-se a dificuldade de produzir as cores pretendidas de forma reprodutível e a falta de conhecimento técnico aprofundado acerca dos processos de extração, purificação e aplicação nos materiais têxteis. O maior tempo consumido na preparação da solução de tingimento e no processo de aplicação propriamente dito também fazem com que o custo do tingimento com corantes naturais seja consideravelmente superior quando comparado com tingimento com corantes sintéticos (Siva, 2007; Samanta & Konar, 2011b). Além disso, a eficiência do processo de extração de corantes naturais é geralmente baixa (Kasiri & Safapour, 2013).

Outro problema associado ao tingimento com corantes naturais, prende-se com a baixa solidez à lavagem, à fricção, à luz e ao suor que os tintos obtidos geralmente apresentam, provavelmente devido às fracas ligações estabelecidas com as fibras. Assim, com o objetivo de atenuar estes problemas, é comum o recurso à utilização de mordentes, para melhorar as propriedades de solidez dos tintos, situação que normalmente aumenta o impacto ambiental do processo (Kasiri & Safapour, 2013).

### 2.2.2.2 *Sustentabilidade ambiental e sócio-económica da utilização de corantes naturais no tingimento das fibras têxteis*

Nos últimos anos, vários investigadores e profissionais do setor têm dedicado especial atenção à problemática da sustentabilidade ambiental e socioeconómica na indústria têxtil. Contudo, apesar da relevância da questão, a análise integrada do impacto da utilização de corantes naturais no tingimento de fibras têxteis, está ainda por realizar, não existindo na literatura informação disponível sobre o assunto (Shahid & Mohammad, 2013b).

Uma vez que o tingimento com corantes naturais não se processa na generalidade das situações à escala industrial, a maioria dos estudos atualmente disponíveis baseia-se em resultados laboratoriais ou em processos modelo. Neste âmbito, alguns grupos de investigadores têm avaliado o impacto ambiental associado à sua utilização, as previsões de procura e disponibilidade futura de matéria-prima, as condições de processamento, as suas propriedades, bem como o desenvolvimento de metodologias que garantam a sua padronização, de forma a permitir a produção de corantes naturais em larga escala, alavancando a sua sustentabilidade ambiental e económica, no sentido de alcançar novos nichos de mercado (Bechtold et al., 2003; Bechtold et al., 2007).

A maioria dos estudos disponíveis, relacionados com as fontes e os processos de extração de corantes naturais, tem-se focado na utilização de materiais vegetais de espécies silvestres, explorando as propriedades de coloração de extratos obtidos a partir de diferentes partes das plantas. No entanto, o uso comercial de plantas nativas na produção de corantes, sem avaliar previamente as questões relacionadas com a sustentabilidade do processo, parece contraproducente, podendo levar à sobre-exploração de recursos naturais. Estudos focados no potencial agronómico e nas consequências ambientais relacionadas com a exploração de colheitas para a produção de corantes naturais, são ainda raros, necessitando por isso de investigação mais aprofundada (Shahid & Mohammad, 2013b).

Na atualidade, as principais fontes de corantes naturais podem ser divididas em três categorias: produtos primários da agricultura, resíduos e subprodutos da agricultura e da silvicultura e resíduos das indústrias alimentar e de bebidas (Shahid & Mohammad, 2013b).

De acordo com Geissler (2009), uma estratégia de “produção mais limpa e sustentável” no tingimento com corantes de origem natural, passa pela intensificação do uso de resíduos industriais como fonte de matéria-prima renovável para a produção dos corantes. Esta opção, além de minimizar a produção de resíduos e permitir a conservação de combustíveis fósseis, torna o processo economicamente mais rentável, uma vez que o custo de produção de corantes naturais a partir de produtos primários da agricultura é mais elevado, quando comparado com os custos de produção a partir de resíduos e subprodutos.

A utilização de subprodutos de baixo custo provenientes da agricultura e da silvicultura, tais como resíduos da indústria madeireira (Bechtold & Mussak, 2009); resíduos da indústria alimentar, como cascas de cebola (Vankar et al., 2009) e folhas de plantas abundantemente disponíveis, como as folhas de eucalipto (Mongkhorrattanasit, Kryštůfek & Wiener, 2011), constituem um conceito promissor que pode também contribuir para a redução dos custos associados à produção de corantes naturais (Shahid & Mohammad, 2013b).

Uma alternativa para minimizar a carga poluente associada ao processo de extração dos corantes, proposta por Bechtold et al. (2003) e Bechtold et al. (2006) consiste no desenvolvimento de processos de extração nos quais a água é o único solvente utilizado, uma vez que, o uso de solventes orgânicos aumentará consideravelmente o nível de contaminação das águas residuais, que por essa razão necessitarão de pós-tratamentos mais complicados, aumentando os custos globais de processamento.

De entre os estudos relacionados com a avaliação do impacto ambiental associado aos processos de tingimento de fibras têxteis com corantes naturais, destaca-se o trabalho de Bechtold et al. (2007), no qual comparou o processo de tingimento com o extrato natural da planta *Canadian Golden Rod (Solidago canadensis L.)* com os processos convencionais de tingimento das fibras de lã e algodão. Nos processos de tingimento convencionais foram utilizados corantes reativos e diretos para o tingimento do algodão e corantes reativos e de complexo metálico no tingimento da lã. Os resultados deste estudo basearam-se na avaliação da carga poluente libertada diretamente nas águas residuais, tendo-se concluído que, independentemente do tipo de fibra, o tingimento com corante natural produz uma carga poluente inferior à obtida no tingimento das mesmas fibras com corantes sintéticos, independentemente da classe de corantes utilizada.

Também Ganglberger (2009) abordou nos seus trabalhos os aspetos ambientais e a sustentabilidade do tingimento têxtil com corantes naturais. A sua análise permitiu-lhe concluir que, do ponto de vista da sustentabilidade, é desejável a utilização de corantes naturais em maior escala, pois a intensificação do uso de matérias-primas renováveis representa uma contribuição substancial para o desenvolvimento sustentável. A conservação dos recursos fósseis que daí resulta, reduz o impacto ambiental ao longo de todo o ciclo de vida do produto, preservando em simultâneo os terrenos agrícolas.

### *2.2.2.3 Solidez dos tintos obtidos no tingimento com corantes naturais*

A solidez dos tintos reflete a resistência que um material tingido apresenta a sofrer alterações de cor ou a permitir a transferência dos corantes nele absorvidos para materiais adjacentes que com ele estejam em contacto, sendo normalmente avaliada através da alteração da intensidade de cor da amostra original e do grau de manchamento produzido nos materiais adjacentes. Neste contexto, a solidez à lavagem, a solidez à fricção a seco e a húmido e a solidez à luz são geralmente consideradas as mais importantes para a generalidade dos materiais têxteis. A solidez ao suor, por sua vez, é considerada importante apenas para artigos de vestuário (Samanta & Agarwal, 2009).

As propriedades de solidez dos tintos constituem uma complexa função de muitas variáveis, nas quais se incluem a estrutura molecular do corante, o tipo de ligações que este estabelece com a fibra, a concentração de corante presente na fibra, a natureza química da fibra, a presença de outros agentes químicos no substrato e as reais condições em que os mesmos são avaliados (Broadbent, 2001).

Regra geral, os corantes naturais apresentam apenas moderada solidez à lavagem (Samanta & Konar, 2011a). No entanto, na maioria dos casos, esta propriedade pode ser melhorada realizando um tratamento com mordentes metálicos, como alúmen de potássio, cloreto estânico e sulfato ferroso. Também podem ser usados taninos em conjunto com mordentes, uma vez que o tratamento com sais metálicos reduz a solubilidade do corante em água, o que aumenta a solidez dos tintos à lavagem (Vankar, 2000).

Por sua vez, a solidez à fricção a seco e a húmido da maioria dos corantes naturais varia habitualmente entre moderada a boa, não necessitando por isso de qualquer pós-tratamento com o objetivo de a melhorar (Samanta & Agarwal, 2009).

No que se refere à solidez à luz, a maior parte dos corantes naturais possui níveis de solidez que variam entre fraca a moderada, enquanto os corantes sintéticos apresentam níveis de solidez que variam entre fraca a excelente. A solidez à luz é influenciada por vários fatores, como as propriedades físico-químicas do corante, a sua concentração nas fibras, a natureza destas e o tipo de mordente eventualmente utilizado (Cristea & Vilarem, 2006). A fraca solidez à luz patenteada por alguns corantes naturais, pode ser atribuída à foto-oxidação do seu cromóforo, sendo possível minimizar a sua extensão, utilizando mordentes metálicos, que atuam formando um complexo com o corante, reduzindo dessa forma a sua degradação por exposição à luz (Vankar, 2000).

#### *2.2.2.3.1 Avaliação da solidez à lavagem dos tintos produzidos com corantes naturais*

Um problema relacionado com a avaliação da solidez à lavagem de tintos produzidos com corantes naturais e que tem sido reportado por alguns investigadores, consiste no facto de os materiais tingidos apresentarem uma coloração mais intensa após a realização do teste de solidez, muitas vezes associada a alterações da tonalidade do tinto, em vez da descoloração que poderia ser expectável. Deste facto resulta uma grande dificuldade em avaliar, por meio da escala de cinzentos ou por métodos instrumentais, o grau de descoloração causado pela lavagem. Samanta & Konar (2011) atribuem as alterações marcantes de tonalidade do tinto à presença de agentes alcalinos nas soluções de lavagem, realçando a necessidade de se conhecer o pH das soluções alcalinas usadas na limpeza de materiais tingidos com corantes naturais.

Jothi (2008) efetuou o tingimento de algodão e seda com extrato de flores de cravo-de-defunto (*Tagetes patula L.*) e verificou a existência de alterações de tonalidade das amostras tingidas após lavagem com sabão. Uma das explicações propostas para justificar essa alteração foi a possível ionização do corante natural durante a lavagem em condições alcalinas. Por esse motivo, a utilização de detergentes não iónicos foi recomendada no caso deste corante, uma vez que as moléculas desta classe de detergentes, por não apresentarem grupos negativos ou positivos na região polar, não afetam a estabilidade das moléculas de corante.

Tepparin et al. (2012) estudaram o tingimento de algodão e seda com extrato de semente de tamarindo e observaram que após a realização do teste de solidez à lavagem com uma

solução de detergente alcalina, ocorreu uma alteração de tonalidade dos tecidos tingidos com ou sem o uso de mordentes. Uma tonalidade mais intensa foi observada, possivelmente devido à instabilidade das moléculas de corante em meio alcalino, o que promoveu uma alteração na estrutura do corante.

Raisanen et al. (2001) efetuaram o tingimento de tecidos de lã com o corante natural emodina. Durante o teste de solidez à lavagem, verificaram que a cor amarela do tecido de lã tornou-se mais avermelhada devido à utilização de uma solução alcalina de detergente, que causou a ionização da emodina. Neste trabalho, os autores destacaram ainda que a alteração da cor após a lavagem, tornou mais difícil a avaliação visual dos resultados através da escala de cinzentos.

Montazer et al. (2004) aplicaram diferentes corantes naturais das classes antraquinona, naftoquinona, flavonoides e taninos no tingimento da lã, realizando posteriormente um tratamento alcalino com amónia. A avaliação das coordenadas colorimétricas das amostras tingidas após a realização deste tratamento, mostrou que em todos os casos se registou uma redução da luminosidade ( $L^*$ ) das amostras, sendo que a mesma foi proporcional à concentração de amónia aplicada. Os autores relataram igualmente a existência de alterações significativas de tonalidade das amostras após o tratamento alcalino.

Mukherjee (2011) enfatiza que sabões alcalinos e carbonato de sódio são estritamente proibidos nos testes de solidez à lavagem de tintos produzidos com corantes naturais, pois estes produtos reagem com o corante, alterando a tonalidade final do material. Nos estudos que realizou, utilizou um detergente não iónico na avaliação da solidez à lavagem, aplicando um procedimento semelhante ao proposto pela norma ISO 105-C06:2010.

Giacomini et al. (2016) estudaram a alteração da tonalidade de tecidos de seda e lã tingidos com extratos naturais de camomila, casca de cebola, erva-mate e eucalipto após serem submetidos ao teste de solidez à lavagem, utilizando detergentes alcalinos e um detergente neutro para comparação. Todos os tecidos testados na presença de detergentes alcalinos apresentaram cor mais intensa e alteração da tonalidade, enquanto os tecidos lavados com detergente neutro não iónico apresentaram apenas uma ligeira descoloração. Neste mesmo trabalho, os autores avaliaram ainda a alteração de cor dos extratos em função do pH da solução, tendo registado a ocorrência de alterações significativas a pH alcalino, comprovadas através dos respetivos espectros de absorção, os quais

apresentaram desvios nos comprimentos de onda de absorção máxima. Esse comportamento foi atribuído à ionização dos grupos hidroxilo do corante em meio alcalino. Neste estudo os autores ressaltam a necessidade de substituir o detergente indicado na norma ISO 105-C06:2010 por um detergente neutro, sempre que se proceda à avaliação da solidez à lavagem dos materiais tingidos com corantes naturais.

### 2.2.3 Extrato natural de folhas de eucalipto

O eucalipto (*Eucalyptus spp*) pertence à família *Myrtaceae* e é representado por mais de 700 espécies, espalhadas por diferentes países, com climas e solos bastante diferenciados como os encontrados no Brasil, Chile, Argentina, África do Sul, Madagáscar, Estados Unidos, Espanha, Portugal, Itália, Marrocos e Israel (Reiff & Silva, 2009).

O nome eucalipto deriva do grego *eu* (bem) e *kalipto* (cobrir), referindo-se à estrutura globular arredondada de seu fruto, caracterizado pelo opérculo que protege as suas sementes (Guerra, 1993).

Segundo dados da Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas - ABRAF (2012), o eucalipto é um gênero amplamente cultivado no Brasil, possuindo uma área plantada de aproximadamente 300000 ha, sendo Minas Gerais, São Paulo, Paraná e Bahia os principais estados produtores. A nível mundial, o Brasil é o país que possui a maior produtividade de eucalipto por hectare e, conseqüentemente, um menor ciclo de colheita em relação aos demais países produtores (Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas, 2012). As espécies mais cultivadas no país, segundo o Instituto de Pesquisa e Estudos Florestais (2005) são *Eucalyptus camaldulensis*, *E. citriodora*, *E. grandis*, *E. robusta*, *E. saligna*, *E. globulus*, *E. deglupta*, *E. tereticornis*, *E. pellita*, *E. moorei*, *E. smithii*, *E. urophylla* e *E. resinifera*.

A madeira do eucalipto é utilizada principalmente na indústria do mobiliário e do papel e celulose. As folhas, por sua vez, podem ser utilizadas na produção de óleos essenciais ou ainda para a extração de corante natural para o tingimento de fibras têxteis. Neste sentido, Mongkholrattanasit, Kryštůfek & Wiener (2011) e Nisar, Ali & Hussain (2007) destacam nos seus trabalhos que o eucalipto é uma das mais importantes fontes de corante natural, proporcionando cores castanho amareladas aos materiais têxteis que com eles são tingidos.

Segundo Mongkhlorattanasit, Kryštůfek & Wiener (2011), Mongkhlorattanasit, Kryštůfek, Wiener, et al. (2011), Rungruangkitkrai & Mongkhlorattanasit (2012) e Nisar et al. (2007), os compostos presentes nas folhas de eucalipto responsáveis pela formação da cor proporcionada aos materiais têxteis, são os taninos (ácido gálico e ácido elágico) e os flavonoides (quercetina e rutina). Estes compostos são considerados de grande utilidade durante o processo de tingimento, devido à sua capacidade para fixar os corantes no interior das fibras têxteis.

Nisar et al. (2007) afirmaram que o componente corado que pode ser encontrado em maior quantidade no eucalipto é a quercetina, sendo este um composto antioxidante com propriedades anti-inflamatórias, que representa cerca de 11% da composição das folhas de eucalipto (Kasiri & Safapour, 2013). A rutina, por sua vez, apenas pode ser encontrada num pequeno número de espécies de eucalipto (Singh & Kumar, 2014). Na Figura 7 apresentam-se as estruturas químicas dos principais compostos corados que podem ser encontrados nas folhas de eucalipto (Kasiri & Safapour, 2013)

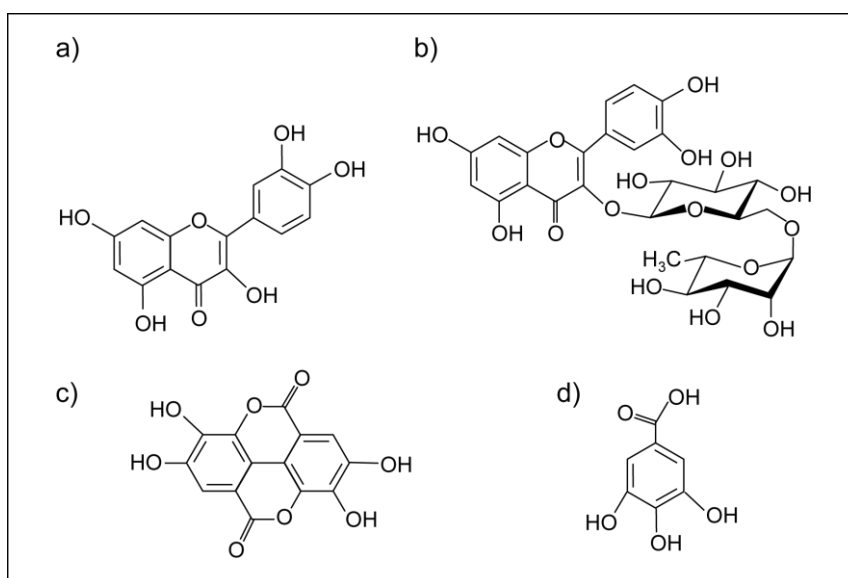


Figura 7 - Principais compostos encontrados nas folhas de eucalipto: (a) quercetina, (b) rutina, (c) ácido elágico e (d) ácido gálico

De acordo com Sithole (2015), o pH dos extratos aquosos obtidos a partir de folhas de eucalipto é ácido, devendo-se possivelmente essa acidez à presença de compostos como o ácido gálico.

As folhas de eucalipto podem ser consideradas como um subproduto da indústria do papel. Estas indústrias utilizam troncos de eucalipto, sendo as folhas descartadas como



resíduos que podem ser utilizados na extração de corantes para o tingimento de materiais têxteis (Silva & Barros, 2017). O extrato natural de folhas de eucalipto pode ser facilmente obtido submetendo as folhas à fervura em meio aquoso, sem a utilização de qualquer tipo de produto químico. Neste contexto, vários trabalhos encontrados na literatura abordam a utilização de extratos obtidos a partir das folhas de eucalipto no tingimento de fibras têxteis. A maior parte dos estudos estão relacionados com o tingimento de fibras naturais, como o algodão (Nisar et al., 2007; Mongkholrattanasit, Kryštůfek, Wiener, et al., 2011; Ben Fadhel et al., 2012; Sithole, 2015), a seda (Mongkholrattanasit, Kryštůfek & Wiener, 2011; Mongkholrattanasit et al., 2013) e a lã (Mongkholrattanasit, Kryštůfek, Wiener, et al., 2011; Mongkholrattanasit, 2009; Ben Fadhel et al., 2012).

#### *2.2.3.1 Tingimento de fibras de algodão com extrato natural de folhas de eucalipto*

Nas últimas décadas, têm sido reportados alguns estudos relacionados com o tingimento de fibras de algodão com extrato natural de folhas de eucalipto. Na maioria dos casos, o objetivo desses trabalhos centrou-se na avaliação da influência de diversos parâmetros do processo de tingimento, como a temperatura, tempo de tingimento, presença de auxiliares, concentração do extrato e necessidade de utilização de mordentes. Neste contexto, passaremos de seguida a fazer uma descrição mais detalhada dos trabalhos mais relevantes relacionados com o tingimento de algodão com extrato de folhas de eucalipto. Nisar, Ali & Hussain (2007) procederam à otimização do processo de tingimento do algodão com extrato de folhas de eucalipto, avaliando também as propriedades de solidez dos tecidos tingidos. Neste trabalho, a extração do corante foi realizada em meio aquoso e o tingimento dos tecidos foi realizado sem a aplicação de mordentes. Foi avaliada a influência da temperatura (40 - 90 °C), tempo de tingimento (20 a 120 min) e concentração de sal na solução de tingimento (0 a 170 gL<sup>-1</sup>). Os resultados mostraram que o esgotamento do corante aumenta com a temperatura e que o aumento do tempo de tingimento também proporciona uma maior intensidade de cor das amostras tingidas até atingir o equilíbrio, decorridos aproximadamente 80 min, sendo que a partir desse instante não se registou nenhum aumento significativo da intensidade de cor. O aumento da concentração de sal na solução de tingimento proporcionou maior esgotamento do corante, até à concentração de 90 gL<sup>-1</sup> de sal. No entanto, para concentrações superiores,

o aumento da concentração de sal teve um efeito irregular na intensidade de cor produzida, devido ao aumento do estado de agregação das moléculas de corante induzido pela presença de elevadas concentrações de eletrólito. Os tecidos tingidos apresentaram boas propriedades de solidez, com grau 4 para a solidez à lavagem, grau 3 para a solidez à fricção a húmido, grau 4-5 para a solidez à fricção a seco e grau 5 para a solidez à luz.

Mongkhorrattanasit *et al.*, (2011) efetuaram o tingimento de tecidos de algodão por processos de impregnação (*pad-dry*) com extratos de folhas de eucalipto e com quercetina, rutina e tanino, que são os principais compostos presentes na espécie de eucalipto estudada, tendo utilizado sulfato ferroso como mordente. A influência das concentrações de corante e de mordente no processo de tingimento foram alvo de estudo. Os resultados apresentados revelaram que o aumento da intensidade de cor dos tecidos (K/S) foi diretamente proporcional ao aumento da concentração de corante e de mordente. Além disso, a tonalidade dos tecidos tingidos com tanino mostrou-se colorimetricamente e visualmente muito semelhante à tonalidade obtida com o extrato de folhas de eucalipto, com ou sem a presença do mordente. No entanto, a tonalidade das cores obtidas com os demais corantes alterava-se quando aplicados na presença do sulfato ferroso. Os tecidos tingidos apresentaram bons índices de solidez à lavagem e à fricção e fraca solidez à luz.

Ben Fadhel *et al.* (2012) avaliaram as propriedades antibacterianas de tecidos de algodão tingidos com extrato de folhas de eucalipto das espécies *E. odorata* e *E. cinerea*. Os extratos foram obtidos por imersão de folhas secas de cada espécie de eucalipto numa mistura de acetona e água durante 24 horas à temperatura ambiente. Posteriormente, o extrato foi filtrado e a acetona removida sob pressão reduzida a 40 °C, sendo os extratos liofilizados para obtenção de extratos em pó. A atividade antimicrobiana dos tecidos tingidos foi medida contra as bactérias *S. aureus* e *E. coli*, utilizando o método de difusão em ágar. Neste estudo somente os tecidos tratados com extrato de *E. odorata* exibiram propriedades antibacterianas, com o mesmo nível de atividade contra ambos os tipos de bactérias.

Datta *et al.* (2013) conduziram um estudo para avaliar a atividade antimicrobiana e a solidez à lavagem de tecidos de algodão tingidos com diferentes corantes naturais, entre eles o extrato de folhas de eucalipto. Neste estudo, a concentração do extrato utilizado foi de 50 gL<sup>-1</sup>, o processo de extração foi realizado a 60-70 °C e o mordente utilizado foi o alúmen de potássio. A atividade antimicrobiana dos tecidos tingidos foi testada contra as

bactérias *Bacillus subtilis* e *Escherichia coli*. Os resultados obtidos mostraram que os tecidos tingidos apresentaram boa solidez à lavagem, porém não apresentaram qualquer atividade antimicrobiana nas condições testadas.

Sithole (2015) estudou a aplicação dos extratos naturais da madeira e das folhas de eucalipto em tecidos de algodão. Cinco mordentes diferentes foram utilizados num processo de pós-mordentagem. O estudo mostrou, através da determinação das coordenadas colorimétricas CIELab, que é possível obter diversos tons e intensidades em função do mordente utilizado e que o tingimento com extrato natural da madeira do eucalipto produz tonalidades mais intensas que as obtidas com o extrato obtido a partir das folhas.

Mahmood et al. (2017) estudaram o tingimento do algodão com extrato de eucalipto, na presença de água dura, avaliando a influência dos mordentes alúmen e sulfato ferroso e de um sequestrante, no esgotamento do corante e na solidez dos tintos. Os resultados obtidos mostraram que a água dura afetou negativamente a solidez do tinto à lavagem e à fricção e que a utilização dos mordentes diminuiu os seus efeitos adversos. O agente sequestrante, por sua vez, mostrou-se importante na redução do efeito negativo associado à utilização da água dura no tingimento. O esgotamento do corante foi incrementado, tanto pelo mordente como pelo agente sequestrante.

#### 2.2.3.2 Tingimento de fibras de poliamida com extrato natural de folhas de eucalipto

Apesar da intensiva pesquisa bibliográfica realizada, não foram encontrados estudos relacionados com o tingimento de fibras de poliamida com extrato de folhas de eucalipto.

#### 2.2.4 Extrato natural de casca de cebola

As cebolas (*Allium cepa* L.) pertencem à família *Liliaceae*, constituída por aproximadamente 500 espécies diferentes e são cultivadas no Médio e Extremo Oriente desde há cerca de 5000 anos. Estas plantas, por serem comestíveis, são utilizadas na alimentação e possuem um sabor forte e odor pungente (Fenwick & Hanley, 1985). Contudo, apenas algumas são importantes para fins culinários, tais como a cebola, cebolinho, alho e alho-porro. São também conhecidas por apresentarem propriedades medicinais, sendo por vezes associadas à prevenção e tratamento de doenças

cardiovasculares, cancro, diabetes e hipertensão, estando muitas dessas propriedades relacionadas com a presença de compostos organossulfurados e flavonoides. De entre os flavonoides, destaca-se a quercetina pela sua ação antioxidante, variando a sua concentração com a espécie, tamanho e cor dos bolbos, entre outros fatores pós-colheita (Botrel & Oliveira, 2012).

As cascas, bem como as partes secas apicais não comestíveis dos bolbos de cebola, são removidas antes do processamento, constituindo um subproduto agrícola abundante, barato e facilmente disponível, que tem vindo a ser utilizado no tingimento de materiais têxteis, uma vez que a quercetina aí presente é um corante natural que permite a obtenção de diferentes tons de castanho em materiais têxteis produzidos com fibras naturais, como a seda e a lã (Vankar, Shanker & Wijayapala, 2009).

O principal método de extração utilizado na obtenção do extrato natural de casca de cebola e reportado em diversos estudos é o processo de extração em meio aquoso, sem adição de solventes químicos (Lokhande & Dorugade, 1999; Ibrahim et al., 2010; Chen & Chang, 2007; Datta et al., 2013; Hussein & Elhassaneen, 2014). Neste método, as cascas secas são trituradas, tratadas em água destilada a quente e posteriormente filtradas, obtendo-se o extrato para aplicação no tingimento.

#### *2.2.4.1 Tingimento de fibras de algodão com extrato natural de cascas de cebola*

A aplicação do extrato natural de casca de cebola no tingimento de fibras de algodão tem sido estudada com o objetivo de avaliar diversos parâmetros, entre eles o esgotamento do corante e as propriedades de solidez dos materiais tingidos. Estudos centrados na avaliação das propriedades antimicrobianas e da proteção ultravioleta proporcionada pelos materiais tratados também têm sido reportados. Os principais trabalhos encontrados na literatura disponível são detalhados a seguir.

Chen & Chang (2007) utilizaram plasma de baixa temperatura para modificar a superfície de tecidos de algodão, antes do tratamento com extratos de casca de cebola, com o objetivo de conferir propriedades antimicrobianas aos tecidos tratados. Os resultados deste estudo mostraram que os grupos funcionais produzidos na superfície da fibra após o tratamento plasmático a baixa temperatura, aumentam significativamente a natureza hidrofílica do algodão e conseqüentemente, o rendimento do tingimento com extratos de casca de cebola. Os tecidos de algodão não tratados com plasma e tingidos com extrato

de casca cebola e os tecidos de algodão pré-tratados com plasma e não tingidos, não apresentaram atividade antimicrobiana. Por outro lado, o tecido de algodão pré-tratado com plasma e tingido com extrato de casca de cebola mostrou atividade contra *S. aureus*. A solidez à lavagem dos tecidos tratados também foi avaliada e apresentou grau 4.

Osman, El-Ebissy & Michael (2009) estudaram a aplicação de corantes naturais amarelos em fibras de algodão, seda e lã, sob o efeito de diferentes mordentes. No caso do algodão, o corante utilizado foi o extrato de casca de cebola, utilizando como mordentes o alumínio de potássio, sulfato de cobre, sulfato ferroso, cloreto estânico e dicromato de potássio. Os resultados obtidos foram expressos em termos da intensidade colorística obtida (K/S) e mostraram que o sulfato ferroso foi o mordente que proporcionou maior intensidade de cor no algodão.

Vankar et al. (2009) avaliaram a eficiência do tingimento de tecidos de algodão, lã e seda com corante natural extraído a partir de cascas de cebola (*Allium cepa*), utilizando diferentes tipos de mordentes metálicos no processo de pré-mordentagem. A avaliação dos resultados obtidos centrou-se na capacidade de absorção de corante por parte da fibra e na solidez dos tintos aos mais diversos agentes. Neste estudo verificou-se que, para todos os tingimentos de tecidos pré-mordentados, se registava uma melhoria nas propriedades de solidez quando comparadas com as amostras sem tratamento com mordente, sendo que, para a lã e a seda, o mordente mais eficiente foi o sulfato ferroso, enquanto para o algodão os melhores resultados foram obtidos com o cloreto estânico. Além disso, cada mordente produziu tintos com cor diferente para o mesmo corante utilizado. Os autores relataram que a absorção de corante foi maior na fibra de lã, seguida pela fibra de seda, tendo concluído que o corante obtido a partir da casca de cebola é mais adequado para o tingimento destas fibras.

Ibrahim *et al.*, (2010) estudaram o desenvolvimento de materiais têxteis produzidos com fibras de algodão com propriedades anti-UV e antimicrobianas. Para tal, testaram a aplicação de quatro extratos naturais, entre eles o extrato de casca de cebola. Foi testada a utilização de diferentes mordentes no pré-tratamento dos tecidos, com o objetivo de definir o melhor mordente, o tipo e concentração de corante natural, bem como as condições de aplicação ideais para a obtenção de materiais tingidos com as propriedades pretendidas e com bons índices de solidez. Os resultados mostraram que, de entre os mordentes testados, o oxiclreto de zircônio, combinado com o tingimento com extrato

de casca de cebola, proporcionou a maior intensidade colorística (K/S) e proteção UV. A atividade antimicrobiana, por sua vez, mostrou depender do tipo de mordente utilizado, sendo os melhores resultados obtidos através da utilização de cloreto de zinco e oxicloreto de zircônio. O tipo de extrato natural aplicado não produziu alterações significativas na atividade antimicrobiana, uma vez que o mordente por si só apresentou efeito biocida contra as estirpes *E. coli* e *S. aureus*. A solidez dos tintos obtidos melhorou com a pré-mordentagem com sal de zircônio e a proteção UV e a atividade antimicrobiana dos materiais tingidos mantiveram-se após a realização de 20 ciclos de lavagem.

Datta et al., (2013) efetuaram o tingimento de tecidos de algodão com dez corantes naturais diferentes, entre eles o extrato de casca de cebola, utilizando o alúmen de potássio como mordente. A solidez à lavagem e a atividade antimicrobiana dos tecidos tingidos contra as bactérias *Bacillus subtilis* e *Escherichia coli* foram testadas, tendo os resultados obtidos mostrado que os tecidos tingidos apresentaram uma solidez à lavagem razoavelmente boa e atividade antimicrobiana contra ambas as bactérias testadas e com eficiência semelhante.

Num estudo conduzido por Ali, El-mohamedy e Rajput (2013) foi avaliada a intensidade de cor e a atividade antimicrobiana de tecidos de algodão pré-tratados com diferentes concentrações de quitosano de diferente peso molecular (baixo, médio e alto) e posteriormente tingidos com corante natural extraído de cascas de cebola, com e sem o mordente ácido tânico. A atividade antimicrobiana foi testada contra os fungos *Aspergillus flavus*, *Aspergillus niger* e *Penicillium spp.* e contra as bactérias *Escherichia coli* e *Pseudomonas aeruginosa*. Os resultados obtidos revelaram que os tecidos pré-tratados e posteriormente tingidos foram eficientes na redução do crescimento de todos os microrganismos testados. A concentração de quitosano, o seu peso molecular e a presença do mordente determinaram a magnitude da atividade antimicrobiana e da intensidade de cor. Assim, concluiu-se que concentrações mais elevadas de quitosano e a presença do mordente proporcionavam maior intensidade de cor, comprovada pelos maiores valores de K/S das respectivas amostras. Do mesmo modo, a atividade antimicrobiana aumentava com o aumento do peso molecular e da concentração de quitosano. Verificou-se também que o quitosano de peso molecular mais elevado proporcionou melhores propriedades de solidez dos tintos à lavagem, à fricção, ao suor e à luz.

Hussein & Elhassaneen (2013) avaliaram a proteção UV de tecidos de algodão tingidos com extrato de cascas de cebola. Neste trabalho os autores tingiram os materiais com diferentes concentrações do extrato, realizando de seguida uma mordentagem com sulfato de cobre. Para aumentar o rendimento do processo de tingimento do algodão, adicionaram cloreto de sódio à solução de tingimento. Os resultados mostraram a existência de uma relação direta entre o fator de proteção UV (UPF) dos materiais tingidos e a respetiva intensidade de cor (K/S). As amostras de tecidos de algodão tingidos foram classificadas como tendo boa a muito boa proteção UV e foram utilizadas na confecção de um protótipo de calça e camisa com proteção UV. Os índices de solidez à lavagem, à luz e ao suor também foram considerados de bons a muito bons. Um estudo semelhante foi realizado por Hussein e Elhassaneen (2014), desta vez para avaliar a proteção UV de tecidos de algodão tingidos com extrato de cascas de cebola roxa. Neste estudo foram utilizados diferentes mordentes e avaliado o método de mordentagem que melhor potenciava a intensidade de cor (K/S) e a proteção UV dos materiais tingidos. Os resultados revelaram que a utilização de sulfato de cobre no processo de pré-mordentagem, foi a técnica que proporcionou os valores de K/S e UPF mais elevados. O fator de proteção UV dos tecidos tingidos foi considerado muito bom e os mesmos foram aplicados na confecção de protótipos de acessórios femininos, como xailes e cachecóis.

#### *2.2.4.2 Tingimento de fibras de poliamida com extrato natural de cascas de cebola*

Estudos relacionados com a aplicação de extratos naturais de cascas de cebola em fibras de poliamida são escassos na literatura. O único estudo encontrado foi realizado por Lokhande & Dorugade (1999) no decurso do qual tingiu tecidos de poliamida com extratos dos corantes naturais laca, açafrão e casca de cebola. No referido trabalho foram utilizados diferentes mordentes e testadas as técnicas de tingimento em banho aberto à temperatura de 100 °C e pressurizado à temperatura de 130 °C, avaliando a sua influência no grau de absorção de corante pelas fibras. Os resultados mostraram que todos os tintos apresentaram boas propriedades de solidez à lavagem e que as amostras tingidas sob pressão, a alta temperatura, apresentaram cor mais intensa que as restantes.

### 2.3 Processos de modificação química das fibras de algodão para incrementar o rendimento tintorial no tingimento com corantes naturais

É sabido que os principais problemas associados ao tingimento de fibras têxteis com corantes naturais, advêm essencialmente dos baixos índices de esgotamento registados e das fracas propriedades de solidez dos tintos com eles obtidos, em especial no que se refere à solidez à lavagem e à luz. Este facto assume especial importância no caso do tingimento de fibras celulósicas e em particular no caso do algodão, dada a reduzida afinidade que os corantes naturais exibem para este tipo de fibras, ao contrário daquilo que acontece por exemplo em relação às fibras proteicas. Por essa razão, vários trabalhos têm sido desenvolvidos com o objetivo de melhorar a solidez dos tintos resultantes do tingimento das fibras de algodão com corantes naturais.

Várias têm sido as abordagens testadas, desde a realização de tratamentos de pré e pós-mordentagem do algodão, passando pela cationização das fibras através de tratamentos com reagentes de origem natural ou sintética e terminando no tratamento plasmático da superfície das fibras.

#### 2.3.1 Mordentagem

Os problemas anteriormente referidos, têm vindo a ser minorados através da utilização de mordentes, em especial sais metálicos, utilizados com o objetivo de incrementar o rendimento tintorial e as propriedades de solidez, permitindo em simultâneo o desenvolvimento de diferentes tonalidades com a utilização dos mesmos corantes (Ibrahim et al., 2010; Prusty et al., 2010).

Os mordentes são compostos químicos, na sua maioria sais metálicos, utilizados com o objetivo de aumentar a afinidade entre as fibras e os compostos corados utilizados no tingimento. Quando utilizados com corantes sem afinidade, estabelecem pontes de ligação entre o corante e a fibra, uma vez que possuem afinidade para os dois. Quando utilizados com corantes com afinidade para as fibras, complexam com eles, no interior das fibras, aumentando dessa forma a solidez do tinto obtido (Patel, 2011).

Os mordentes podem genericamente ser classificados em três categorias:

- Sais metálicos ou mordentes metálicos,
- Taninos



- Mordentes à base de óleos.

Os mordentes metálicos, geralmente sais de alumínio, crômio, ferro e cobre são geralmente utilizados com o objetivo de obter índices de solidez à lavagem e à luz adequados. Os mais utilizados são o sulfato ferroso, sulfato de alumínio, sulfato de cobre e o alúmen de potássio, que é o mais barato de entre todos os tipos de alúmen, facilmente disponível e ecologicamente mais seguro (Ferreira, 1998; Samanta & Konar, 2011a). Contudo, Vankar (2007) ressalta num dos seus trabalhos que os mordentes metálicos, com exceção do alúmen e do ferro, são considerados tóxicos, podendo causar poluição extrema, razão pela qual devem apenas ser usados dentro de limites ambientalmente permitidos.

Após a mordentagem, os sais metálicos ligados às fibras atraem as moléculas de corante, criando pontes de ligação entre eles, através da formação de complexos de coordenação. O sulfato de alumínio, ou outros mordentes metálicos ancorados às fibras, combinam-se quimicamente com certos grupos funcionais presentes nos corantes naturais, formando ligações coordenadas/covalentes ou ligações de hidrogénio e outras forças de interação, como representado na Figura 8 (Samanta & Konar, 2011a). Neste caso, de acordo com Vankar (2007), dois tipos de ligações estão envolvidos na reação entre o corante natural e o mordente. Uma delas é a ligação covalente com o oxigénio, envolvendo normalmente um ião hidroxilo e o átomo de metal. O outro tipo é uma ligação coordenada do metal com o oxigénio duplamente ligado, também conhecido como quelatação.

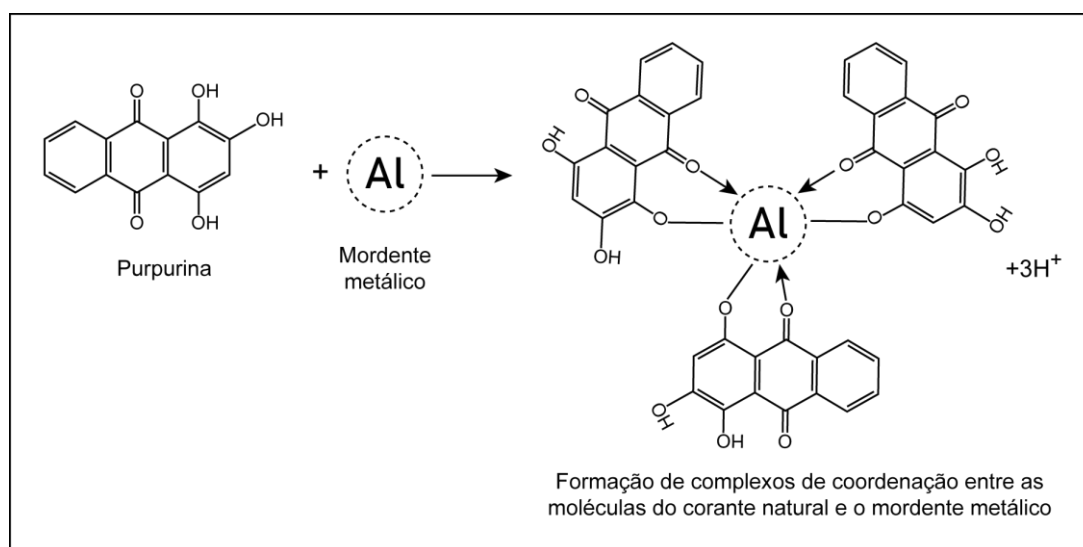


Figura 8 - Mecanismo de fixação dos corantes naturais na presença de mordentes

Por sua vez, os taninos são compostos polifenólicos com capacidade de gelificação em determinadas condições, sendo importantes nos processos de tingimento com corantes naturais para a produção de amarelos, castanhos, cinzas e pretos, uma vez que permitem aumentar a afinidade dos corantes para as fibras. Numerosas substâncias contendo taninos são utilizadas como mordentes no tingimento de fibras têxteis (Singh & Kumar, 2014).

Por fim, os mordentes à base de óleos são essencialmente utilizados no tingimento com extrato de granza, para obtenção da cor vermelha característica deste corante (Singh & Kumar, 2014).

Diferentes tipos de mordentes produzem cores diferentes para o mesmo corante natural, razão pela qual, a cor final, o brilho e a solidez do tinto não dependem apenas do corante, mas também do tipo e concentração de mordente utilizado. O mordente ideal deve produzir um rendimento tintorial apreciável, em condições de tingimento exequíveis e ao mais baixo custo, sem comprometer seriamente as propriedades mecânicas das fibras ou as propriedades de solidez dos tintos produzidos. É também importante que o mordente não produza qualquer efeito nocivo durante o processamento e que o material têxtil não apresente depois de tingido qualquer efeito cancerígeno que possa colocar em causa a sua utilização (Samanta & Konar, 2011a).

Estudos realizados por diversos autores têm demonstrado que para se obterem níveis de fixação adequados, no tingimento de fibras de algodão com corantes naturais, a mordentagem é essencial na maioria dos casos (Shanker & Vankar, 2007; Grifoni et al., 2014), podendo esta ser realizada antes do tingimento (pré-mordentagem), durante o tingimento (mordentagem simultânea) ou após o tingimento (pós-mordentagem) (Shanker & Vankar, 2007; Samanta & Agarwal, 2009; Samanta & Konar, 2011a). As abordagens diferem entre si principalmente no que se refere ao momento de adição do mordente. Enquanto os processos de pré e pós-mordentagem requerem uma etapa de tratamento adicional, o processo de mordentagem simultânea é realizado através da simples adição de uma solução concentrada de mordente ao banho de tingimento (Bechtold & Mussak, 2009).

### 2.3.2 Cationização das fibras de algodão por aplicação de quitosano

O quitosano é um polissacarídeo linear, produzido comercialmente pela desacetilação da quitina, elemento estrutural abundantemente encontrado na natureza, especialmente nos

exoesqueletos de crustáceos, artrópodes e moluscos, bem como nas paredes celulares de certos fungos (Kasiri & Safapour, 2013; Bhuiyan et al., 2014). Estruturalmente, o quitosano contém dois grupos funcionais principais, nomeadamente grupos hidroxilo e amina, bem como ligações éter, conforme ilustrado na Figura 9 (Rattanaphani et al., 2007).

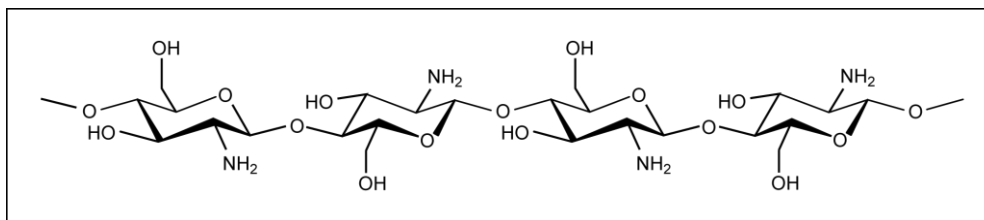


Figura 9 - Estrutura química do quitosano

Dadas as suas propriedades inatas, o quitosano tem um grande potencial para uma vasta gama de utilizações, devido à sua biodegradabilidade, biocompatibilidade, atividade antimicrobiana, não toxicidade e capacidade para melhorar a cicatrização de feridas, propriedades que têm justificado a avaliação da sua utilização numa série de aplicações médicas e industriais (Shanmugasundaram, 2006; Kasiri & Safapour, 2013).

O quitosano é amplamente utilizado no tratamento de materiais têxteis, no âmbito de operações de tingimento, acabamento, estamparia, etc. (Kasiri & Safapour, 2013). Os substratos de algodão tratados com quitosano, apresentam grupos funcionais inexistentes nos substratos não tratados (grupos amina) e maior número de grupos metilol. Proporcionam dessa forma mais locais disponíveis para a ligação das moléculas corantes, ou de outros tipos de compostos e aumentam a sua capacidade para formar ligações de hidrogénio, melhorando consequentemente o seu comportamento tintorial (Kittinaovarat, 2004). Durante o tratamento, a celulose do algodão reticula com o quitosano, conforme representado na Figura 10, resultando dessa reação a formação de grupos positivos na superfície das fibras. Desta forma, os corantes aniónicos, tais como os corantes diretos, ácidos e reativos podem ser adsorvidos mais facilmente por atração eletrostática, devido ao potencial elétrico positivo que se estabelece na superfície da fibra (Bhuiyan et al., 2014). A mesma situação ocorre no caso dos corantes naturais, que na sua maioria são de natureza aniónica (Shin & Yoo, 2016; Eom et al., 2001; Rattanaphani et al., 2007).

Daqui se conclui que a aplicação de quitosano nas fibras de algodão pode contribuir para potenciar o tingimento dos materiais celulósicos com corantes aniónicos, na ausência de eletrólitos, possibilitando a obtenção de níveis de esgotamento considerados adequados.

Além disso, a introdução de mais grupos hidroxilo na celulose, resultante da formação de ligações cruzadas do quitosano com o polímero da fibra, pode aumentar os níveis de esgotamento obtidos no decurso do tingimento (Bhuiyan et al., 2014).

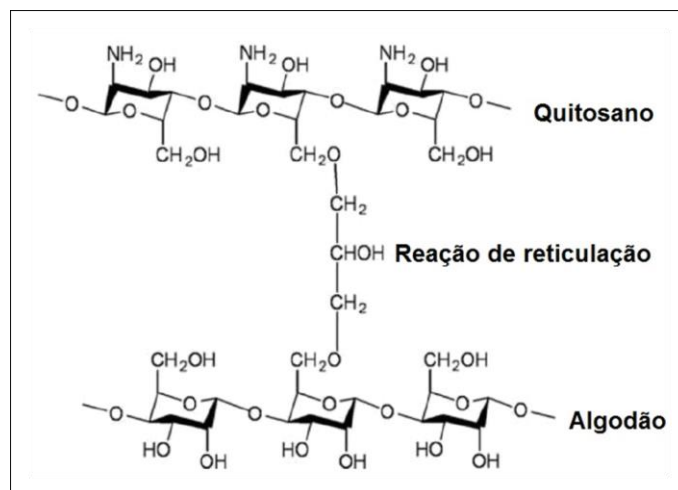


Figura 10 - Reticulação do quitosano com a fibra de algodão

O tratamento dos materiais têxteis com quitosano é também, por vezes, considerado um acabamento multifuncional (Giri Dev et al., 2009). Assim, vários autores relatam a utilização do quitosano em processos de tingimento de algodão com objetivos diversos, tais como o aumento da intensidade da cor, através da cationização da fibra (Rattanaphani et al., 2007; Giri Dev et al., 2009), o aumento da capacidade de proteção anti-UV (Kim, 2006), a melhoria das propriedades mecânicas dos substratos (Kavitha et al., 2007) e o desenvolvimento de materiais têxteis com propriedades antimicrobianas (Shanmugasundaram, 2006; Kasiri & Safapour, 2013; Karolia & Mendapara, 2007; Kavitha et al., 2007).

#### 2.4 Acabamentos anti-UV nos materiais têxteis

A sobre-exposição à radiação solar foi identificada como uma das principais causas relacionadas com o aparecimento de problemas de pele como queimaduras solares, envelhecimento prematuro, alergias, problemas nos olhos (cataratas) e cancro de pele, sendo este um dos tipos de cancro com maior incidência a nível mundial (Grifoni et al., 2014).

De acordo com dados da Organização Mundial de Saúde, 132000 casos de melanoma maligno e mais de dois milhões de casos de outros tipos de cancro de pele ocorrem no

mundo a cada ano (Who, 2017). Há muitos fatores envolvidos no desenvolvimento de cânceros cutâneos e a exposição cumulativa à radiação ultravioleta é uma variável importante neste contexto.

A radiação UV corresponde a cerca de 6% da radiação solar, podendo ser dividida em três tipos: radiação UV-A (315-400 nm), UV-B (280-315 nm) e UV-C (100-280 nm). A radiação UV-A pode penetrar na camada externa da pele, acabando por danificar as camadas mais interiores. A radiação UV-B pode causar queimaduras solares e pensa-se estar na origem de muitos dos casos de cancro da pele, uma vez que tem potencial para inibir a síntese de DNA, RNA e proteínas. A radiação UV-C, apesar de ser a mais energética, é normalmente absorvida pela camada de ozono não atingindo, por isso, a superfície da Terra. (Gupta et al., 2005).

#### 2.4.1 Importância dos tratamentos anti-UV no âmbito dos acabamentos têxteis

A forma mais frequentemente recomendada para nos protegermos da radiação ultravioleta consiste na utilização de protetores solares, chapéus e roupas adequadas (Wang et al., 2009). Como os materiais utilizados na confecção de vestuário são compostos por fibras com alguma capacidade para absorver, refletir ou dispersar a energia radiante, podem atuar como filtros que absorvem ou bloqueiam parte dessa energia que nelas incide, impedindo-a de atingir a pele (Sarkar, 2005). No entanto, a capacidade de um tecido ou malha para bloquear a radiação UV não depende apenas do tipo e composição química das fibras constituintes, mas também de outros fatores como a estrutura do material, o teor de humidade e a eventual realização de tratamentos com produtos químicos com capacidade de absorver radiação ultravioleta, nomeadamente corantes, branqueadores óticos, ou qualquer outro produto que manifeste capacidade para absorver esse tipo de radiação (Wang et al., 2009; Sarkar, 2005).

Os materiais têxteis, especialmente quando tingidos, podem absorver quantidades significativas de radiação UV, atuando dessa forma como elementos de proteção contra este tipo de radiação. Por outro lado, os acabamentos anti-UV, quando aplicados nos materiais têxteis, são capazes de aumentar ainda mais os níveis de proteção. A título exemplificativo, uma camisa de algodão leve típica poderá transmitir 15-20% da radiação UV incidente, podendo este valor subir para cerca de 50% quando a roupa se encontra

molhada. No entanto, para uma proteção adequada, a transmissão de radiação UV deve ser inferior a 6%, situando-se de preferência na ordem de 2,5% (Gupta et al., 2005).

A exposição à radiação ultravioleta ocorre frequentemente durante a realização de atividades de trabalho e lazer ao ar livre, assumindo os artigos de vestuário especial importância na proteção UV neste contexto (Miashita et al., 2014). Uma vez que o período crítico de exposição solar ocorre durante os meses de verão, os materiais mais susceptíveis de necessitarem da realização de acabamentos de proteção UV são os tecidos leves e as malhas destinados a produzir camisas, blusas, camisetas, fatos de banho, roupas de praia, moda desportiva e similares (Schindler & Hauser, 2004). Sendo o algodão e a poliamida duas das fibras mais utilizadas na produção deste tipo de materiais, a aplicação de tratamentos anti-UV neste tipo de fibras poderá ser especialmente importante nesses casos.

#### 2.4.2 Fatores que mais condicionam a proteção anti-UV dos materiais têxteis

Os materiais têxteis, conforme anteriormente mencionado, demonstram na sua generalidade capacidade para bloquear parte da radiação UV incidente. No entanto, a eficácia com que o fazem depende de vários fatores, nomeadamente do tipo de fibra, da construção do material e da natureza dos produtos químicos aplicados no tingimento e nos acabamentos (Grifoni et al., 2014).

##### 2.4.2.1 *Composição química das fibras*

A composição química das fibras tem uma influência preponderante na proteção UV proporcionada pelos materiais têxteis. As fibras sintéticas, como o poliéster, oferecem boa proteção contra a radiação UV mas são hidrofóbicas e, portanto, pouco confortáveis quando utilizadas em ambientes com temperaturas elevadas (geralmente associadas a altos níveis de radiação UV) (Grifoni et al., 2011). A poliamida, por sua vez, proporciona boa proteção UV devido à presença de deslustrantes, como o  $\text{TiO}_2$ , que são adicionados no processo de fabricação das fibras e que atuam como absorventes de radiação UV (Mather & Wardman, 2015). Por sua vez, as fibras acrílicas e o acetato são menos eficazes no bloqueio da radiação UV (Davis et al., 1997). Com exceção da lã, as demais fibras naturais quando branqueadas oferecem pouca proteção contra a exposição à radiação UV,

possivelmente porque o branqueamento remove os pigmentos naturais e outras impurezas com capacidade de absorver esse tipo de radiação (Grifoni et al., 2011).

#### 2.4.2.2 Estrutura dos materiais

Outro fator que condiciona a proteção ultravioleta é a construção dos materiais, com especial relevo para parâmetros como a porosidade, o peso e a espessura. De entre estes, a porosidade do material é o parâmetro que melhor permite prever a transmissão UV através de tecidos branqueados e não tingidos, surgindo a composição química das fibras em segundo lugar (Grifoni et al., 2011). Segundo Pailthorpe (1998), um tecido ideal para a produção de materiais anti-UV é aquele em que os fios constituintes são completamente opacos à radiação UV e as aberturas ou poros no tecido são suficientemente pequenos para bloquear a transmissão desse tipo de radiação. Nos seus trabalhos, Pailthorpe (1998) relacionou a transmissão de radiação UV através de um tecido composto por fibras opacas à radiação UV, com o seu fator de cobertura, estando este parâmetro diretamente relacionado com a sua porosidade. Assim, a percentagem de transmissão UV e o índice UPF podem ser calculados utilizando as seguintes equações:

$$\% \text{ transmissão UV} = 100 - \text{fator de cobertura} \quad \text{Eq. (1)}$$

$$\text{UPF} = \frac{100}{100 - \text{fator de cobertura}} \quad \text{Eq. (2)}$$

A aplicação das equações 1 e 2 permite concluir que o fator de cobertura de um tecido deverá ser superior a 93% para que se obtenha um índice UPF mínimo de 15. Situando-se o fator de cobertura acima de 95%, ligeiros aumentos no seu valor conduzem a melhorias significativas no índice UPF dos materiais. Deve notar-se, no entanto, que tecidos com o mesmo fator de cobertura podem ter índices UPF muito diferentes, especialmente no caso de as composições químicas das fibras constituintes serem diferentes.

Em geral, os tecidos de malha apresentam fatores de cobertura inferiores aos dos tecidos planos, devido à sua estrutura mais aberta. Entre os tecidos planos, os tecidos de debuxo tafetá têm um fator de cobertura superior ao dos demais tecidos, uma vez que o entrelaçamento de fios num tecido tafetá cria duas camadas de material fibroso, o que diminui a sua porosidade. Num tecido de malha, por sua vez, as laçadas são puxadas

através de outras laçadas previamente formadas e a formação de camadas duplas ocorre em menor grau (Capjack et al., 1994; Pailthorpe, 1998; Saravanan, 2007).

Um outro parâmetro importante neste contexto é o peso por unidade de área, o qual se encontra inversamente relacionado com a porosidade. Assim, materiais mais pesados reduzem a transmissão de radiação UV, em virtude de terem menores espaços interfios e interfibras, bloqueando assim mais eficazmente a transmissão da radiação (Sarkar, 2005).

O terceiro parâmetro estrutural com impacto na capacidade de proteção UV dos materiais é a espessura do tecido, verificando-se que tecidos mais densos tendem a transmitir menos radiação UV (Sarkar, 2005).

Resumindo, a porosidade constitui um excelente meio de prever o grau de transmissão UV através dos materiais, seguido pela espessura e pelo peso por unidade de área. Estes três parâmetros, juntamente com a composição química da fibra podem ser considerados como os quatro pilares fundamentais que determinam a capacidade de proteção UV de tecidos branqueados e não tingidos (Sarkar, 2005).

#### *2.4.2.3 Cor dos materiais*

A cor dos materiais têxteis é também um fator muito significativo na prevenção da transmissão de radiação UV. Assim, verifica-se que os materiais tingidos bloqueiam de forma mais eficiente a radiação UV que os não tingidos, aumentando o nível de proteção com a concentração de corante presente nas fibras (Grifoni et al., 2014). A cor exibida pelos corantes resulta da sua capacidade para absorver radiação na região visível do espectro eletromagnético (380 - 770 nm). Verifica-se, no entanto, que os corantes absorvem também radiação na região UV (290 - 400 nm) e por conseguinte, reduzem a transmissão desse tipo de radiação através dos materiais (Grifoni et al., 2011). Para que este efeito protetor possa manifestar-se ao longo de toda a vida útil do artigo é, no entanto, necessário garantir que a cor dos materiais é resistente à lavagem, à transpiração, à luz e à fricção (Grifoni et al., 2014).

#### *2.4.2.4 Teor de humidade*

O teor de humidade é outro fator que está intimamente relacionado com a capacidade de proteção UV dos materiais têxteis, verificando-se que, regra geral, quando os materiais



têxteis se encontram molhados ocorre um aumento na transmissão de radiação UV e uma consequente diminuição do índice UPF (Grifoni et al., 2011). De acordo com Pailthorpe (1998), esta situação deve-se exclusivamente ao facto de a água apresentar um índice de refração inferior ao do ar. Assim, encontrando-se os interstícios do material preenchidos com água, os feixes de radiação sofrerão uma menor dispersão do que quando preenchidos com ar, resultando num aumento da transmissão de radiação UV através do material.

#### *2.4.2.5 Lavagens*

A capacidade de proteção UV dos materiais têxteis pode também ser influenciada pelos processos de lavagem. Assim, verifica-se que após a lavagem, os materiais apresentam geralmente uma diminuição na transmissão UV, sendo essa alteração mais significativa no caso dos tecidos mais grossos e das malhas. O processo de lavagem ajuda a libertar as tensões introduzidas durante a produção dos materiais, conduzindo à sua compactação, o que reduz a porosidade e, conseqüentemente, aumenta a sua capacidade de proteção UV. Um outro fator, que poderá contribuir para aumentar a proteção UV é a utilização de detergentes que contenham agentes de branqueamento ótico na sua composição, dada a capacidade que estes compostos demonstram para absorver radiação ultravioleta, em especial na região UV-A (Saravanan, 2007; Grifoni et al., 2011).

#### *2.4.2.6 Acabamentos anti-UV*

Outra forma de incrementar o índice UPF dos materiais têxteis consiste na realização de acabamentos especialmente destinados a melhorar as suas propriedades de proteção UV. Um exemplo clássico deste tipo de acabamento é o tratamento com  $\text{TiO}_2$ , que atua essencialmente como absorvente de radiação UV. No caso das fibras sintéticas, o  $\text{TiO}_2$  pode ser incorporado durante a sua fabricação, sendo nesse caso o efeito permanente. O tratamento com absorventes orgânicos de radiação ultravioleta (UVAs) constitui um outro método eficiente de aumentar o índice UPF dos materiais. Os UVAs são compostos incolores, com capacidade para absorver radiação na região UV (290 – 400 nm), que podem ser aplicados por processos de esgotamento ou impregnação (Grifoni et al., 2011).

### 2.4.3 Compostos anti-UV com maior aplicação nos acabamentos têxteis

Os absorventes de radiação UV são compostos orgânicos ou inorgânicos incolores, com elevada capacidade de absorção de radiação na região UV. Quando incorporados nas fibras têxteis, estes compostos absorvem a energia da radiação UV, transformando-a em energia vibracional e em energia térmica que transferem para a vizinhança, sem que ocorra fotodegradação (Schindler & Hauser, 2004). Um absorvente UV eficaz deve ser capaz de absorver radiação em todo o espectro UV e dissipar a energia absorvida, de forma a evitar a degradação ou perda de cor (Saravanan, 2007).

Os absorventes orgânicos UV são na sua maioria derivados de *o*-hidroxibenzofenonas, *o*-hidroxifeniltriazinas e *o*-hidroxifenilhidrazinas. O grupo hidroxilo na posição orto é considerado essencial para a sua capacidade de absorção UV e para tornar o composto solúvel em solução alcalina. Algumas das benzofenonas substituídas penetram nas fibras sintéticas através de um mecanismo semelhante ao do tingimento com corantes dispersos. Os absorventes UV mais comumente utilizados são as 2-hidroxibenzofenonas, 2-hidroxifenilbenzotriazolas, 2-hidroxifenil-*s*-triazinas e outros produtos químicos, tais como ésteres de ácido benzóico e aminas. A elevada capacidade de absorção de radiação UV demonstrada pela 2,4-di-hidroxibenzofenona é atribuída à quelação de conjugação entre os grupos *orto*-hidroxilo e carbonilo. Compostos orgânicos como o benzotriazol, a hidrobzenofenona e a feniltriazina são utilizados principalmente em processos de revestimento, para garantir ampla proteção contra a radiação UV. Os derivados de benzofenona necessitam de baixos níveis de energia para a sua transição eletrônica, são de fácil difusibilidade e apresentam baixa solidez à sublimação. Os derivados de *orto*-hidroxifenilo e difeniltriazina têm uma excelente solidez à sublimação e uma formulação autodispersante, podendo ser utilizados a alta temperatura, por processos *pad-batch* e também através de técnicas de estamperia (Saravanan, 2007).

Vários produtos e processos comerciais têm sido utilizados para produzir materiais têxteis com elevados índices UPF, usando diferentes tipos de aditivos e de processos de aplicação, em materiais produzidos a partir de fibras celulósicas, lã, seda e fibras sintéticas. A maioria dos produtos comerciais disponíveis são compatíveis com os corantes e com os outros agentes de acabamento aplicados no tratamento dos materiais têxteis e podem ser aplicados por processo de impregnação ou esgotamento (Saravanan, 2007).

## 2.4.4 Corantes naturais com propriedades anti-UV

Ao longo das últimas décadas, alguns trabalhos têm sido desenvolvidos no sentido de determinar a capacidade de proteção UV resultante da aplicação de corantes naturais em materiais têxteis (Gupta et al., 2005). No entanto, Grifoni et al. (2014) referem que, de entre esses, são poucos aqueles que visam a aplicação de corantes naturais em materiais têxteis produzidos com fibras naturais e que nos poucos casos em que tal acontece a maior parte refere-se a fibras animais.

A Tabela 3 apresenta os principais estudos encontrados na literatura relacionados com a avaliação do efeito da aplicação de corantes naturais obtidos a partir de plantas nas propriedades anti-UV dos materiais tingidos.

Tabela 3 - Avaliação das propriedades anti-UV de materiais têxteis tingidos com corantes naturais de origem vegetal

Fonte do corante	Substrato tingido	Proteção anti-UV	Referência
<i>Castanea sativa</i> , <i>Oryza sativa</i>	Seda	Muito bom a excelente	(Jia et al. 2017)
<i>Camellia sinensis</i>	Algodão, lã	Excelente	(Bonet-Aracil et al. 2016; Ren et al. 2016)
<i>Acacia catechu</i> , <i>Rubia cardifolia</i>	Tecido de urtiga	Muito bom a excelente para ambos os corantes	(Pargai et al. 2016)
<i>Citrus sinensis</i>	Lã	Excelente	(Hou et al. 2013)
<i>Carthamus tinctorius</i> , <i>Rubia tinctorum</i>	Poliamida, algodão	Bom a muito bom para ambos os corantes com a utilização de mordente	(Ibrahim et al. 2013; Ibrahim et al. 2010)
<i>Musa spp.</i>	Algodão	Bom a excelente	(Salah 2012)
<i>Lonicera caprifolium</i>	Lã	Excelente	(Sun & Tang 2011)
<i>Eucalyptus spp.</i>	Seda, lã	Bom a excelente para a seda; excelente para a lã	(Mongkhorrattanasit, Kryštůfek & Wiener 2011)
<i>Curcuma longa</i> , <i>Allium cepa</i> , <i>Lawsonia inermis</i>	Algodão	Excelente para todos os corantes com a utilização de mordente	(Ibrahim et al. 2010; Hussein & Elhassaneen 2014)
<i>Rheum emodi</i> , <i>Lithospermum erythrorhizon</i>	Algodão, seda	Excelente para ambos os corantes	(Feng et al. 2007)

### 2.4.5 Avaliação da proteção anti-UV dos materiais têxteis

Quando a radiação ultravioleta atinge o substrato, uma parte dessa radiação é refletida, outra parte é absorvida e a restante penetra no tecido e é transmitida de forma difusa, conforme ilustra a Figura 11 (Schindler & Hauser, 2004).

A capacidade de proteção UV de um material têxtil depende da quantidade de radiação ultravioleta refletida ou absorvida pelo material fibroso, da transmissão através dos poros existentes entre as fibras e entre os fios e da dispersão que os feixes de radiação UV sofrem ao passar através do material (Miashita et al., 2014). Testes quantitativos para avaliar a capacidade de proteção UV de um material têxtil podem ser realizados através de testes laboratoriais *in vivo*, ou de medição instrumental *in vitro*. Assim, dois termos são frequentemente usados: O fator de proteção solar (SPF) para testes *in vivo* e o fator de proteção ultravioleta (UPF) para avaliação instrumental *in vitro* (Sarkar, 2005).

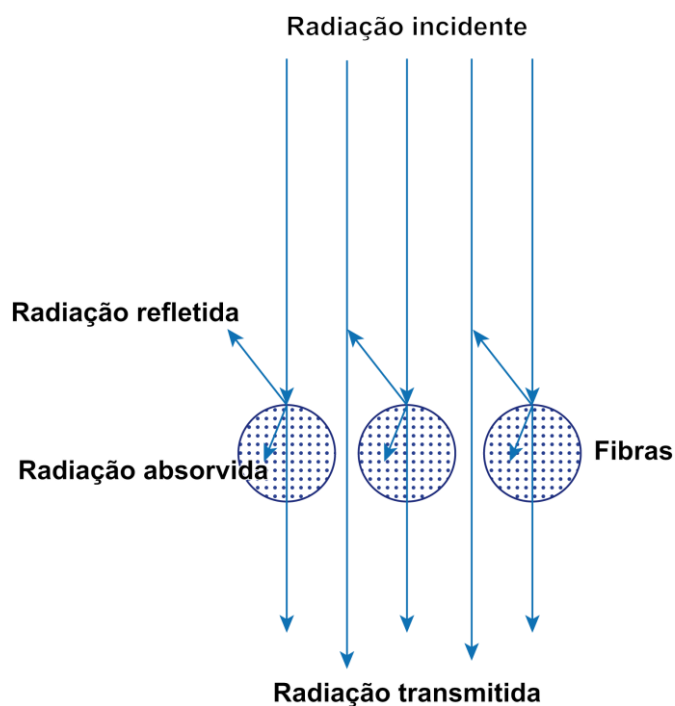


Figura 11 - Transmissão da radiação ultravioleta através de tecidos

O fator de proteção ultravioleta (UPF) foi amplamente adotado pela indústria têxtil e de vestuário a nível mundial, para classificar a capacidade de proteção UV dos materiais têxteis, sendo calculado com base em medidas instrumentais, realizadas de acordo com os procedimentos descritos na norma australiana/neozelandesa AS/NZS 4399: 1996, ou na norma europeia EN 13758-1:2001. O índice UPF assim obtido representa o fator pelo qual o período de exposição solar tem de ser multiplicado, quando a pele está protegida

pelo material, para que se obtenha a mesma ação eritematosa produzida quando a pele não está protegida.

A determinação do índice UPF é realizada através da medição da radiação UV transmitida através do material, em função do comprimento de onda, recorrendo-se para o efeito à utilização de um espectrofotômetro equipado com uma esfera integradora (Gupta et al., 2005). Uma vez quantificada a transmissão de radiação UV através do material, o índice UPF é então calculado utilizando a equação 3 (Hou et al., 2013).

$$UPF = \frac{\sum_{290}^{400} E_{\lambda} \times S_{\lambda} \times \Delta_{\lambda}}{\sum_{290}^{400} E_{\lambda} \times S_{\lambda} \times T_{\lambda} \times \Delta_{\lambda}} \quad Eq. (3)$$

Onde:

$E_{\lambda}$  = Eficiência espectral eritematosa CIE

$S_{\lambda}$  = Irradiância espectral solar ( $Wm^{-2}nm^{-1}$ )

$T_{\lambda}$  = Transmitância espectral do material

$\Delta_{\lambda}$  = Amplitude do intervalo (nm)

$\lambda$  = Comprimento de onda (nm)

Calculado o valor do índice UPF é possível classificar qualitativamente o nível de proteção como bom, muito bom ou excelente, de acordo com a Tabela 4 da norma AS/NZS 4399: 1996.

Tabela 4 - Classificação qualitativa da proteção UV

Índice UPF	Classificação qualitativa	% de radiação UV bloqueada
15-24	Bom	93,3 - 95,9
25-39	Muito bom	96,0 - 97,4
40 ou mais	Excelente	> 97,5

## 2.5 Acabamentos antimicrobianos nos materiais têxteis

Sabe-se que os materiais têxteis são suscetíveis de serem degradados por ação microbiana, sendo essa possibilidade potenciada pela sua elevada área superficial específica e pela capacidade de retenção de humidade característica de algumas fibras, requisitos fundamentais para o desenvolvimento de colónias de microrganismos. A atividade microbiana pode manifestar-se de várias formas nos materiais têxteis, sendo a mais comum e menos gravosa através da formação de odores desagradáveis. No entanto, pode também conduzir à degradação das suas propriedades mecânicas, descoloração e até mesmo potenciar o aparecimento de doenças nos seus utilizadores, nomeadamente infecções dérmicas e reações alérgicas. Por esta razão, a possibilidade de aplicação de agentes antimicrobianos nos acabamentos têxteis tem vindo a ser cada vez mais investigada ao longo dos últimos anos (Purwar & Joshi, 2004).

### 2.5.1 Importância dos tratamentos antimicrobianos no âmbito dos acabamentos têxteis

De uma forma geral, os acabamentos antimicrobianos nos materiais têxteis podem justificar-se, por três razões fundamentais: a) para evitar a transmissão e difusão de agentes patogénicos, b) para impedir o desenvolvimento de odores resultantes da degradação do suor por ação microbiana e a formação de manchas nos materiais têxteis e c) para impedir a degradação microbiana dos materiais têxteis, sendo este aspeto particularmente importante nos materiais produzidos com fibras naturais (Purwar & Joshi, 2004).

Diversos setores têm dado especial importância à utilização de têxteis antimicrobianos, de entre os quais se destacam os têxteis hospitalares e os têxteis destinados à produção de vestuário profissional. Hospitais e laboratórios de patologia constituem um terreno fértil para o desenvolvimento microbiano, entre outros devido à presença de sangue, fluidos corporais, fezes, urina, etc., razão pela qual os trabalhadores deste setor podem facilmente ser contaminados no decorrer das suas atividades. Os materiais têxteis com propriedades antimicrobianas impedem o crescimento e disseminação dos microrganismos, reduzindo dessa forma a probabilidade de os seus utilizadores serem contaminados e desenvolverem por exemplo doenças relacionadas com infecções hospitalares. (Patel & Desai, 2015). Segundo Panlilio et al. (1992), estas infecções são provocadas essencialmente por

*Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* e *Escherichia coli*, sendo estas bactérias, juntamente com a *Klebsiella pneumonia*, aquelas que mais frequentemente encontramos nos materiais têxteis (Murray et al., 2010). Os fungos são também microrganismos capazes de contaminar os materiais têxteis e provocar infecções. A *Candida albicans* é um exemplo de uma levedura responsável por infecções como a candidíase das mucosas, oral ou vaginal e por outros tipos de infecções da pele (Gutarowska & Michalski, 2012). Além disso, as leveduras do género *Candida* constituem a maior fonte de infecção hospitalar, razão pela qual representam um desafio para a sobrevivência dos pacientes com doenças graves e para aqueles que se encontram em período pós-operatório (Levy, 2004).

Outro setor que tem dado especial importância ao desenvolvimento de acabamentos antimicrobianos é o do vestuário para a prática de desporto. Nos últimos anos tem-se manifestado uma tendência crescente para a utilização de fibras sintéticas, em particular da poliamida, na produção de vestuário desportivo de elevado desempenho. Sabe-se, no entanto, que a reduzida hidrofiliabilidade deste tipo de materiais pode levar à acumulação de humidade junto à pele, resultante do suor libertado no decurso da atividade desportiva. Esta situação provoca uma sensação de desconforto no utilizador e contribui para criar as condições ideais para o desenvolvimento de microrganismos. Estes por sua vez, alimentam-se dos nutrientes presentes no suor degradando-o e originando subprodutos que exalam odores desagradáveis.

A realização de acabamentos antimicrobianos neste tipo de materiais, ao impedir o desenvolvimento de microrganismos, acaba por inibir a degradação do suor e a consequente formação de odores desagradáveis, atuando no fundo como um acabamento anti-odor, contribuindo dessa forma para a higienização dos materiais. Estes acabamentos podem ser aplicados não apenas em vestuário para desporto, mas também noutros tipos de materiais, como vestuário de trabalho, toalhas, lençóis e roupas íntimas (Textilia, 2012).

### 2.5.2 Compostos antimicrobianos com maior aplicação têxtil

Como consequência da crescente importância deste tipo de tratamento, o número de agentes antimicrobianos adequados para aplicação em materiais têxteis tem aumentado drasticamente nos últimos anos. Os diferentes agentes antimicrobianos disponíveis no

mercado diferem na sua estrutura química, eficácia, método de aplicação e grau de toxicidade para os utilizadores e para o meio ambiente, bem como no que se refere ao seu custo (Simoncic & Tomsic, 2010).

Na atualidade, os agentes antimicrobianos mais utilizados à escala industrial incluem os sais quaternários de amónio, soluções de sais metálicos e antibióticos, sendo que alguns destes agentes são tóxicos e não muito eficientes (Patel & Desai, 2015).

#### *2.5.2.1 Classificação e mecanismo de atuação dos principais agentes antimicrobianos com aplicação têxtil*

De acordo com a informação disponível na literatura, os agentes antimicrobianos podem ser classificados de acordo com a composição química, com o mecanismo de atuação, com a eficiência e com a solidez à lavagem. No que se refere ao seu mecanismo de atuação, podem atuar de duas formas distintas, nomeadamente por contacto ou por difusão. Quando atuam por contacto, os agentes antimicrobianos encontram-se ligados quimicamente à superfície da fibra, não existindo a possibilidade de libertação ou migração para as áreas envolventes. Pelo contrário, quando não se encontram quimicamente ligados às fibras, podem ser libertados de forma controlada para a vizinhança, a partir do interior da fibra ou da sua superfície (Simoncic & Tomsic, 2010).

Em geral, os agentes antimicrobianos podem exercer um efeito biocida ou biostático. Enquanto os biocidas (bactericidas e fungicidas) causam a morte dos microrganismos, os biostáticos (bacteriostáticos e fungistáticos) inibem o crescimento das colónias de microrganismos, encontrando-se o mecanismo de atuação fortemente dependente da concentração da substância ativa no material têxtil. A concentração inibitória mínima (CIM) define a concentração mínima de agente ativo que permite garantir a atividade biostática, enquanto a concentração letal mínima (CLM) descreve a concentração mínima para garantir a atividade biocida do composto (Gao & Cranston, 2008; Ristić et al., 2011). Passaremos de seguida a descrever os principais compostos antimicrobianos com aplicação têxtil.



### 2.5.2.2 *Triclosano*

O éter 2,4,4'-triclóro-2'-hidroxidifenílico, mais comumente conhecido como triclosano, é um composto fenólico que condiciona o crescimento microbiano através do bloqueio da biosíntese lipídica (Gao & Cranston, 2008). Como acabamento têxtil, o triclosano é utilizado principalmente para a proteção de filtros industriais e de transporte, produção de meias com propriedades antimicrobianas, toalhas e outros materiais têxteis de uso doméstico. Para se obter um acabamento mais durável, o triclosano pode formar complexos de inclusão com as  $\beta$ -ciclodextrinas, que são então envolvidos por um filme ou membrana polimérica (Ristić et al., 2011). Algumas empresas disponibilizam atualmente no mercado fibras, fios ou tecidos com tratamentos antimicrobianos à base de triclosano, havendo, no entanto, uma preocupação acrescida com o comprovado desenvolvimento de estirpes resistentes ao triclosano. Além disso, quando exposto à luz solar, o triclosano origina a formação de 2,8-diclorodibenzo-*p*-dioxina, composto quimicamente relacionado com outras dioxinas tóxicas policloradas. Assim, devido a questões ambientais e de saúde pública, alguns países da Europa proibiram o uso do triclosano em materiais têxteis e em alguns outros tipos de produtos (Gao & Cranston, 2008).

### 2.5.2.3 *Compostos quaternários de amônio (QAC's)*

Os compostos quaternários de amônio (QAC's), particularmente aqueles que contêm cadeias com 12-18 átomos de carbono, são amplamente utilizados como agentes anti-sépticos, desinfetantes e também como agentes antimicrobianos para aplicações têxteis. Estes compostos manifestam atividade contra um amplo espectro de microrganismos, como bactérias Gram-positivas e Gram-negativas, fungos e certos tipos de vírus (Simoncic & Tomsic, 2010). A atividade antimicrobiana desses compostos depende do comprimento da cadeia alquilo e do número de grupos quaternários de amônio presentes na molécula, os quais possuem uma carga positiva no átomo de azoto. A ação antimicrobiana destes compostos resulta de interações entre o grupo amônio catiónico do composto e a membrana celular carregada negativamente dos microrganismos. Essa interação interrompe todas as funções essenciais da membrana celular e, conseqüentemente, leva à interrupção da atividade proteica, afetando igualmente a capacidade de multiplicação do DNA bacteriano (Ristić et al., 2011). Durante a inativação

de células bacterianas, o grupo quaternário de amônio permanece intacto e mantém a sua capacidade antimicrobiana, desde que o composto se encontre ligado ao material têxtil. As fibras têxteis nas quais estes compostos são aplicados com maior frequência incluem o algodão, poliamida, lã e poliéster (Gao & Cranston, 2008).

#### 2.5.2.4 Polihexametileno de biguanida (PHMB)

Os compostos de polihexametileno de biguanida (PHMB) são aminas poliméricas catiónicas com ação biocida, amplamente utilizadas em inúmeras aplicações. Podem ser utilizadas como desinfetante em piscinas, na indústria alimentar e nos hospitais como agente anti-séptico, por exemplo na prevenção de infecções de feridas por bactérias resistentes a antibióticos (Ristić et al., 2011). Devido à sua elevada atividade biocida e baixa toxicidade, estes compostos foram alvo de estudos relacionados com a sua possível utilização no acabamento antimicrobiano de materiais têxteis, em especial no caso das fibras celulósicas (Simoncic & Tomsic, 2010). O seu efeito antimicrobiano resulta das interações da molécula catiónica com fosfolípidos aniónicos, no interior da parede celular bacteriana, conduzindo à sua destruição. A aplicação em materiais têxteis pode ser efetuada por processos de esgotamento ou impregnação (Ristić et al., 2011).

#### 2.5.2.5 N-halamina

As N-halaminas são compostos orgânicos heterocíclicos contendo uma ou mais ligações covalentes nitrogenadas (N-X), que normalmente são formadas pela halogenação de grupos imida, amida ou amina (Ristić et al., 2011). Estes compostos atuam como biocidas para um amplo espectro de bactérias, fungos e vírus, podendo ser aplicados em várias superfícies têxteis, incluindo fibras de celulose, poliamida e poliéster. As suas propriedades antimicrobianas resultam da substituição eletrofílica de Cl na ligação N-Cl por H. Esta reação pode ocorrer na presença de água e resulta na remoção de iões Cl<sup>-</sup> que podem estabelecer ligações com regiões disponíveis nos microrganismos. Quando tal acontece, dificultam o desenvolvimento de processos enzimáticos e metabólicos, levando à destruição dos microrganismos (Simoncic & Tomsic, 2010). Contudo, apesar da eficácia antimicrobiana desses compostos, a sua utilização provoca o amarelecimento e perda de resistência dos materiais tratados, o que tem inviabilizado a sua utilização a nível industrial (Ristić et al. 2011).

### 2.5.2.6 Metais e sais metálicos

Os metais pesados como o cobre, o zinco e o cobalto têm sido utilizados como agentes antimicrobianos em aplicações têxteis, revelando-se eficazes mesmo quando aplicados em concentrações muito baixas, seja no seu estado livre, ou integrados noutros compostos. No entanto, o metal pesado com atividade antimicrobiana mais utilizado pela indústria têxtil é a prata, principalmente na forma de nanopartículas (Ristić et al., 2011). Nas fibras sintéticas, as nanopartículas de prata podem ser incorporadas no polímero antes da extrusão, enquanto nas fibras naturais o tratamento só pode ser realizado na etapa final de acabamento (Gao & Cranston, 2008). Durante a vida útil dos materiais tratados com prata, esta difunde para a superfície da fibra, formando íões de prata na presença de humidade. Acredita-se que esses íões metálicos destroem ou atravessam a membrana celular dos microrganismos, acabando por se ligar ao grupo -SH das enzimas celulares. A consequente diminuição da atividade enzimática faz com que o metabolismo dos microrganismos se altere, inibindo o seu crescimento e acabando por conduzir à morte da célula. Os íões metálicos também catalisam a produção de radicais de oxigénio que oxidam a estrutura molecular das bactérias. A taxa de libertação dos íões de prata pode ser influenciada pelas características físico-químicas das fibras e pela concentração de prata no substrato. A libertação controlada permite prolongar o período de atividade biocida (Gao & Cranston, 2008; Ristić et al., 2011). Apesar da eficácia antimicrobiana demonstrada pelos sais de prata, preocupações relacionadas com o desenvolvimento de resistência bacteriana têm vindo a ser relatadas em vários estudos, assim como a possível absorção das nanopartículas pela pele, situações que no seu conjunto têm vindo a reduzir a sua utilização nos acabamentos têxteis (Ristić et al., 2011).

### 2.5.2.7 Quitosano

O quitosano, além de contribuir para o aumento do esgotamento dos corantes aniónicos no tingimento de fibras celulósicas, conforme já discutido na seção 2.3.2, manifesta ainda a capacidade de inibir o desenvolvimento de bactérias, fungos e vírus, possibilitando a obtenção de materiais têxteis com propriedades antimicrobianas (Ristić et al., 2011). A sua atividade antimicrobiana, que depende do seu peso molecular médio, grau de desacetilação e grau de protonação dos grupos amina presentes na estrutura (Simoncic & Tomsic, 2010), decorre da sua natureza policatiónica, resultante da protonação dos grupos

amina ligados aos átomos C-2 das unidades de glucosamina. Os grupos amina carregados positivamente podem ligar-se à superfície bacteriana carregada negativamente, conduzindo à ruptura da membrana celular e aumentando dessa forma a sua permeabilidade. O quitosano pode também interagir com o DNA dos microrganismos, inibindo a síntese protéica (Simoncic & Tomsic, 2010). Este potencial antimicrobiano, associado à sua não toxicidade, biodegradabilidade e biocompatibilidade, tem fomentado a sua aplicação em áreas como a indústria alimentar, agricultura, medicina, farmacêutica e têxtil (Gao & Cranston, 2008).

O quitosano apresenta, no entanto, uma fraca solidez à lavagem quando aplicado sobre fibras celulósicas. Assim, para melhorar a durabilidade do acabamento, o quitosano deve ser reticulado com o algodão, podendo para o efeito utilizar-se dimetiloldihidroxi-etilenourea (DMDHEU), ácido cítrico, ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico (BTCA) ou glutaraldeído. Estes reagentes, alguns dos quais são usados no acabamento anti-ruga do algodão, reticulam com o quitosano e o algodão através de reação com os respetivos grupos hidroxilo, tornando o acabamento mais resistente às lavagens (Gao & Cranston, 2008; Simoncic & Tomsic, 2010).

#### *2.5.2.8 Compostos bioativos naturais*

Os compostos bioativos naturais com propriedades antimicrobianas têm vindo a tornar-se cada vez mais importantes na biofuncionalização de fibras têxteis, especialmente naquelas que se destinam à produção de têxteis médicos, uma vez que são considerados seguros, não tóxicos e ambientalmente inócuos (Ristić et al., 2011). Além disso, para que possam atuar como agentes antimicrobianos, os compostos naturais devem interferir o menos possível com os microrganismos existentes na pele, dada a sua importância no controlo do pH e na criação de um ambiente desfavorável ao desenvolvimento de bactérias patogénicas, razão pela qual a sua eliminação se tornaria prejudicial ao consumidor (Elsner, 2006).

Os compostos bioativos, como por exemplo, os polissacarídeos e seus derivados e alguns corantes naturais que exibem propriedades antimicrobianas, têm vindo a ser utilizados no acabamento têxtil na sua forma bruta ou microencapsulada. Os produtos à base de plantas (aloe vera, chá, óleo de eucalipto, semente de toranja, etc.) representam o principal grupo de agentes antimicrobianos de origem natural e são constituídos por substâncias como

fenóis (fenóis simples, ácidos fenólicos, quininos, flavonóides, flavonas, taninos e cumarinas), terpenoides, óleos essenciais, alcalóides, lecitinas, polipeptídeos e poliacetilenos. Os flavonóides são também reconhecidos como antioxidantes poderosos, capazes de prevenir os danos originados pela ação dos radicais livres, sendo por isso utilizados como agentes anti-inflamatórios, antimicrobianos e anticancerígenos (Ristić et al., 2011). Como muitos dos compostos anteriormente identificados são corados, têm o potencial para atuarem como agentes antimicrobianos naturais e como corantes capazes de tingir fibras naturais e sintéticas. Assim, se criteriosamente selecionados, estes compostos permitem a realização simultânea de operações de acabamento antimicrobiano e tingimento de materiais têxteis (Simoncic & Tomsic, 2010). No entanto, uma das principais limitações do acabamento antimicrobiano com agentes naturais é a sua reduzida durabilidade, uma vez que a maioria destes compostos não consegue estabelecer nenhum tipo de ligação com os materiais têxteis. Com o objetivo de aumentar a durabilidade do acabamento antimicrobiano têm sido utilizados diferentes abordagens, como a reticulação do agente antimicrobiano com uma resina, a incorporação de componentes bioativos líquidos, como óleos essenciais, numa matriz sol-gel e técnicas de microencapsulação (Ristić et al., 2011; Simoncic & Tomsic, 2010).

Vários estudos têm demonstrado que muitas das plantas vulgarmente utilizadas para a extração de corantes naturais são capazes de inibir o crescimento microbiano, uma vez que possuem grandes quantidades de taninos e/ou naftoquinonas na sua composição que lhes conferem atividade antibacteriana e/ou antifúngica (Ali et al., 2013).

Com base na pesquisa bibliográfica realizada, apresentam-se na Tabela 5 os principais corantes naturais obtidos a partir de plantas que demonstraram possuir propriedades antimicrobianas, bem como as estirpes sobre as quais atuam.

Tabela 5 - Corantes naturais com propriedades antimicrobianas

Fonte do corante	Substrato	Espetro de atividade	Referência
<i>Cúrcuma longa</i>	Algodão, seda, lã, poliamida	<i>E. coli</i> ; <i>S. aureus</i>	(Gargoubi et al. 2016; Prabhu & Teli 2014; Ibrahim et al. 2013; Kavitha et al. 2007; Han & Yang 2005)
<i>Camellia sinensis</i>	Lã, algodão	<i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i> , <i>P. aeruginosa</i> , <i>B. subtilis</i>	(Shahmoradi Ghaheh et al. 2014; Datta et al. 2013)
<i>Rhus semialata</i>	Lã	<i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i>	(Zhang et al. 2014)
<i>Punica granatum</i>	Algodão, seda e lã	<i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i> , <i>B. subtilis</i>	(Prabhu & Teli 2014; Datta et al. 2013)
<i>Acacia catechu</i>	Algodão, lã	<i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i> , <i>C. albicans</i> , <i>C. tropicalis</i>	(Ratnapandian et al. 2013; Khan et al. 2011)
<i>Berberis vulgaris</i>	Algodão	<i>K. pneumoniae</i> , <i>S. aureus</i>	(Haji & Branch 2013)
<i>Areca catech</i> , <i>Terminalia arjuna</i>	Algodão	<i>B. subtilis</i> , <i>E. coli</i>	(Datta et al. 2013)
<i>Allium cepa</i>	Algodão	<i>A. flavus</i> , <i>A. Niger</i> , <i>Penicillium spp</i> , <i>E. coli</i> , <i>P. aeruginosa</i>	(Datta et al. 2013; Ali et al. 2013)
<i>Mangifera indica</i> , <i>Glochidion lanceolarium</i> , <i>Litsea glutinosa</i>	Seda e algodão	<i>E. coli</i> , <i>K. pneumoniae</i> , <i>S. aureus</i> , <i>S. pyogenes</i>	(Baliarsingh et al. 2013)
<i>Rubia tinctorum</i>	Lã e poliamida	<i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i> , <i>P. aeruginosa</i>	(Shahmoradi Ghaheh et al. 2014; Ibrahim et al. 2013)
<i>Rheum emodi L.</i>	Lã	<i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i> , <i>C. albicans</i> , <i>C. tropicalis</i>	(Khan et al. 2012)
<i>Saraca asoca</i> , <i>Albizia lebbek</i>	Seda	<i>E. coli</i> , <i>K. pneumoniae</i> , <i>C. albicans</i> , <i>A. niger</i>	(Baliarsingh et al. 2012)
<i>Lawsonia inermis</i>	Lã	<i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i> , <i>P. aeruginosa</i>	(Shahmoradi Ghaheh et al. 2014; Giri Dev et al. 2009)
<i>Eucalyptus spp</i>	Algodão	<i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i>	Ben Fadhel et al. (2012)

### 2.5.3 Principais métodos de aplicação de agentes antimicrobianos nos materiais têxteis

Em função do tipo de agente ativo e do tipo de fibra, vários métodos de aplicação foram desenvolvidos ou estão em desenvolvimento, com o objetivo de conferir atividade antimicrobiana aos materiais têxteis. De uma forma geral, as tecnologias utilizadas envolvem uma das seguintes abordagens: a incorporação do agente antimicrobiano nas fibras, a sua aplicação à superfície da fibra ou a aplicação à superfície seguida de ligação química com a fibra, conforme ilustrado na Figura 12 (Gao & Cranston, 2008; Patel & Desai, 2015).

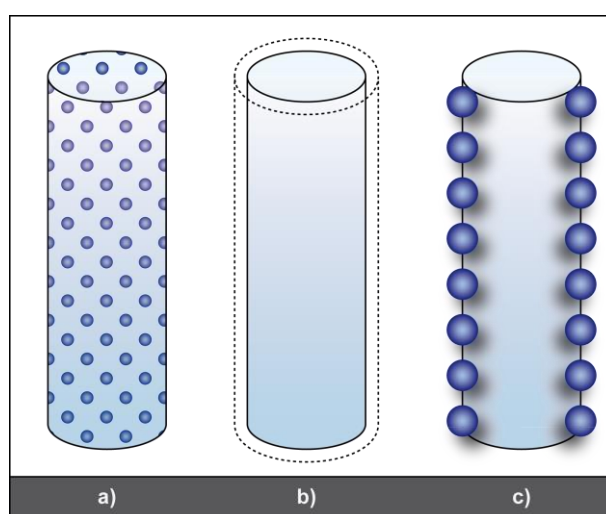


Figura 12 - Métodos de aplicação de agentes antimicrobianos nos materiais têxteis (a) incorporação na fibra; (b) aplicação na superfície da fibra e (c) ligação química com a fibra

A incorporação do agente antimicrobiano nas fibras é um método adequado apenas para fibras sintéticas, sendo os agentes ativos incorporados no polímero antes da extrusão. Para que seja eficaz, a substância incorporada na estrutura da fibra deve ter capacidade para migrar para a superfície e ser libertada de forma lenta e gradual durante a vida útil do material, para que possa exercer a sua ação antimicrobiana (Ristić et al., 2011). Este processo é aquele que proporciona os índices de solidez à lavagem mais elevados, uma vez que o agente ativo é incorporado fisicamente na estrutura da fibra e libertado lentamente durante o uso (Gao & Cranston 2008).

A aplicação do agente antimicrobiano na superfície da fibra pode ser efetuada por processos de esgotamento ou impregnação. Trata-se de um método aplicável a todos os

tipos de fibras e a durabilidade do tratamento depende essencialmente da afinidade do agente ativo para a fibra (Patel & Desai, 2015).

A formação de uma ligação química entre o agente antimicrobiano e a fibra têxtil constitui o melhor método para se aumentar a durabilidade do tratamento. Esta metodologia requer, no entanto, a existência de grupos reativos adequados no material, através dos quais se possa processar a reação de fixação dos agentes ativos (Ristić et al., 2011).

#### 2.5.4 Avaliação da atividade antimicrobiana de extratos naturais de plantas

A atividade antimicrobiana de extratos vegetais é avaliada através da determinação da menor concentração de substância ativa necessária para inibir o crescimento do microrganismo testado, sendo esse valor conhecido como Concentração Inibitória Mínima (CIM) (Ostrosky et al., 2008).

Existem vários métodos para avaliar a atividade antibacteriana e antifúngica de extratos de plantas, sendo os mais conhecidos o método de difusão em ágar por poço e os métodos de macrodiluição e microdiluição, realizados em caldo (Bona et al., 2014). Para determinar a CIM de extratos vegetais, tem-se utilizado o método de microdiluição, uma vez que se trata de um método simples, com boa reprodutibilidade e mais sensível que outros métodos descritos na literatura, além de que necessita de pequena quantidade de amostra (Eloff, 1998). A microdiluição utiliza microplacas com poços de fundo redondo ou cônico, com volume de meio de cultura entre 0,1 e 0,2 mL (Weinstein et al., 2012; Ostrosky et al., 2008). Neste método, a turvação observada nos poços indica a densidade bacteriana. Assim, quando o meio fica turvo significa que há crescimento microbiano, se por outro lado o meio permanece transparente, significa que não há desenvolvimento de microrganismos no meio (Rios et al., 1988).

Para a análise dos resultados da microdiluição, o crescimento nos poços que contêm o agente antimicrobiano deve ser comparado com o crescimento nos poços do controle, aos quais não foi adicionado agente antimicrobiano (Weinstein et al., 2012).

#### 2.5.5 Avaliação da atividade antimicrobiana dos materiais têxteis

A necessidade de produzir materiais têxteis bioativos levou ao desenvolvimento de métodos para avaliar a sua atividade antimicrobiana, encontrando-se o resultado final da



avaliação altamente dependente do método selecionado e do microrganismo testado. Os métodos de avaliação podem ser divididos em quantitativos e qualitativos (Gutarowska & Michalski, 2012). Os métodos qualitativos baseiam-se principalmente no teste de difusão em ágar, são relativamente rápidos, baratos, simples e bem definidos, mas subjetivos e não apropriados para todo o tipo de materiais têxteis.

A avaliação da atividade antimicrobiana de materiais têxteis através de métodos qualitativos baseia-se na observação do crescimento de microrganismos sob e na vizinhança de uma amostra colocada num meio de ágar com uma cultura dos microrganismos. A atividade antimicrobiana é indicada pelo aparecimento de uma área de tamanho variável, na qual o crescimento dos microrganismos é inibido, conforme ilustra a Figura 13. Os testes qualitativos mais utilizados para avaliação da atividade antimicrobiana incluem o método de estrias paralelas, descrito na norma AATCC TM 147 e o método de difusão em ágar, descrito na norma ISO 20645 (Ristić et al., 2011).

Os vários métodos de avaliação qualitativos são semelhantes entre si e envolvem a utilização de uma camada de ágar inoculada com uma cultura de bactérias ou esporos de fungos de densidade especificada, ou a aplicação de microrganismos numa placa de ágar por inoculação linear. O material a testar e uma amostra de controlo de tamanho especificado são então colocados no meio inoculado. Após a incubação, a ação do agente antimicrobiano é avaliada medindo a área de inibição e comparando-a com uma amostra de controlo que não contém agente antibacteriano (Gutarowska & Michalski, 2012).

Os métodos qualitativos permitem avaliar a atividade antimicrobiana dos materiais têxteis na forma de tecidos planos, não tecidos, malhas, fibras, fios, etc. O único critério que um material têxtil deve obedecer para que possa ser testado por métodos qualitativos é a obrigatoriedade de a substância ativa utilizada no tratamento demonstrar capacidade para difundir no meio em que se desenrola o teste (Gutarowska & Michalski, 2012).

Os métodos quantitativos são, por outro lado, mais amplamente aplicáveis, mas mais demorados e caros, uma vez que envolvem a contagem de microrganismos, o que permite especificar um nível de atividade bactericida/fungicida. Estes métodos podem ser usados para todos os tipos de materiais têxteis e permitem comparar diferentes tratamentos antimicrobianos, bem como várias intensidades de tratamento no mesmo material têxtil (Ristić et al., 2011).

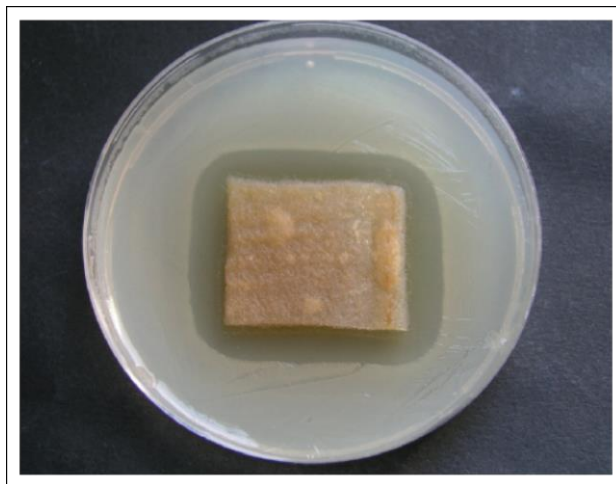


Figura 13 - Zona de inibição em amostra de tecido com atividade antimicrobiana (teste de difusão em ágar)

Os testes quantitativos mais generalizados na avaliação da eficácia dos tratamentos antimicrobianos em materiais têxteis encontram-se descritos nas normas AATCC TM 100, JIS L 1902 e ISO 20743. Todos esses métodos se baseiam em princípios semelhantes: a quantidade especificada (peso, tamanho e área superficial) de amostras é inoculada com um número específico de microrganismos. O inóculo deve ser completamente absorvido pelo material, garantindo que se mantém em contacto íntimo com a superfície tratada. Os microrganismos sobreviventes são extraídos das amostras por agitação, numa quantidade conhecida de caldo neutralizante, sendo posteriormente recuperados do caldo e contados como unidades formadoras de colónias (UFC; Figura 14). A redução microbiana ou a inibição do crescimento são analisadas com base nas diferenças entre o teste e as amostras de controlo (Ristić et al., 2011). Este tipo de teste permite comparar a eficácia de diferentes tratamentos antimicrobianos, bem como avaliar os resultados obtidos por diferentes intensidades de tratamento num mesmo material têxtil. Trata-se, no entanto, de procedimentos morosos e caros, pois requerem uma série de manipulações da amostra e dos microrganismos. São contudo mais completos que os testes qualitativos, uma vez que ao permitirem quantificar a atividade antimicrobiana dos materiais, incluindo os funcionalizados com agentes não difusíveis no meio, tornam a análise dos resultados mais objetiva (Gutarowska & Michalski, 2012).

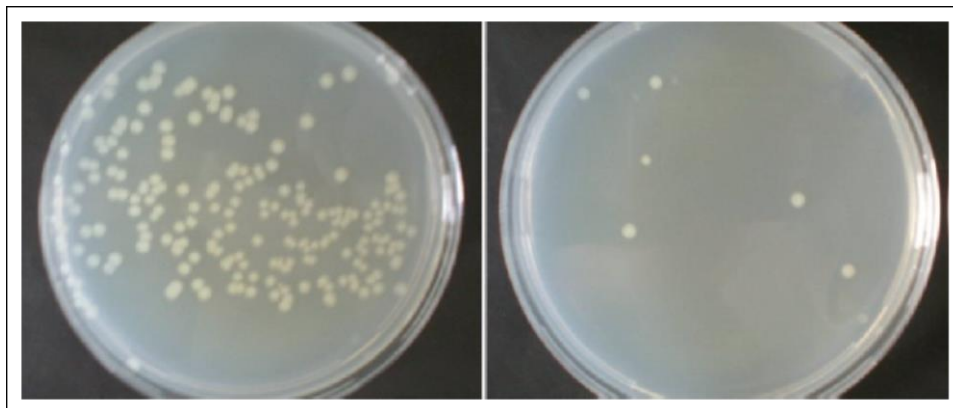


Figura 14 - Avaliação da atividade antimicrobiana de materiais têxteis – AATCC TM 100; amostra têxtil não tratada (à esquerda) e tratada (à direita)

Em geral, a avaliação da atividade antimicrobiana deve ser realizada em condições controladas e padronizadas, a fim de garantir a reprodutibilidade dos resultados. No entanto, a maioria dos métodos é frequentemente modificada, o que acaba por diminuir a reprodutibilidade dos resultados obtidos. Os testes padronizados apresentam também a desvantagem de serem realizados em condições que raramente refletem as condições reais de utilização de um produto têxtil. Além disso, a precisão de todos os métodos mencionados depende em grande parte da eficácia com que os microrganismos são extraídos da amostra.

Por tudo isso, muitos laboratórios recorrem também à realização de outros testes para rastrear a atividade antimicrobiana de superfícies funcionalizadas, nomeadamente métodos analíticos colorimétricos, testes de viabilidade, manchas de viabilidade e microscopia e coloração fluorescente acoplada com citometria de fluxo (Ristić et al., 2011).

## 2.6 Considerações finais do estado da arte

Conforme demonstra a informação recolhida na pesquisa bibliográfica realizada, a utilização de corantes naturais para o tingimento de materiais têxteis pode ser considerada uma alternativa à utilização de corantes sintéticos, como forma de reduzir o impacto ambiental do processo. O mecanismo do processo de tingimento apresenta-se complexo, dependendo de diversos fatores como o tipo de corante, o tipo de fibra e principalmente as condições de tingimento que envolvem variáveis como a temperatura, o pH da solução

e a possível utilização de agentes capazes de aumentar o rendimento tintorial e os níveis de solidez, nomeadamente o quitosano ou mordentes.

Certos corantes, além de conferirem cor aos tecidos, atribuem-lhes simultaneamente outras funcionalidades, como atividade antimicrobiana e/ou proteção UV. Tais produtos oferecem uma janela de oportunidade para se proceder ao desenvolvimento de materiais têxteis com características multifuncionais, capazes de dar resposta a um mercado em ascensão, que valoriza produtos naturais, que preservem a saúde e o ambiente.

Como foi possível constatar, vários autores relatam estudos de aplicação de corantes naturais em materiais de algodão e poliamida, porém na pesquisa realizada foi encontrada somente uma publicação que refere a utilização do extrato de casca de cebola no tingimento de fibras de poliamida, um único trabalho que avalia a atividade antimicrobiana de materiais de algodão tratados com extrato aquoso de eucalipto e apenas dois trabalhos que referem a aplicação de extrato de cascas de cebola em algodão para obtenção de acabamento anti-UV. Pesquisas referentes à aplicação de extrato de eucalipto no acabamento anti-UV do algodão e nos acabamentos antimicrobiano e anti-UV de fibras de poliamida não foram encontradas na literatura disponível.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

Os extratos naturais utilizados foram obtidos a partir de folhas de eucalipto e cascas de cebola colhidas no Brasil. Os substratos utilizados foram um tecido 100% algodão branqueado (Tafetá, 165 gm<sup>-2</sup>, título do fio 20 tex na teia e 20 tex na trama, com 32 fios/cm e 28 passagens/cm), um tecido 100% poliamida 6 (Tafetá, 125 gm<sup>-2</sup>, título do fio 20 tex na trama e 8 tex na teia com 46 fios/cm e 31 passagens/cm), uma malha 100% algodão (Jersey, 225 gm<sup>-2</sup>, título do fio 30/1, comprimento da laçada 0,3 cm) e uma malha 100% poliamida 6 (Jersey, 147 gm<sup>-2</sup>, título do fio 160 dtex, comprimento da laçada 0,175 cm), fornecidos pelo Laboratório de Ultimação da Universidade do Minho e pelo Laboratório de Beneficiamento Têxtil da Universidade Estadual de Maringá.

O quitosano (Chitoclear® 42030, peso molecular médio e viscosidade 800 cps) foi adquirido à Primex Ingredients ASA, Avaldsnes (Noruega). O detergente não iónico, o cloreto de sódio e o ácido acético foram adquiridos à Merck Portugal. Culturas de *Escherichia coli* ATCC® 25922™, *Staphylococcus aureus* AATCC® 6538™ e *Candida albicans* ATCC® 10231™ foram utilizados para a avaliação antimicrobiana, além dos meios de cultura *Tryptic Soy Agar* (TSA-Liofilchem), *Sabouraud Dextrose Agar* (SDA-BioMérieux), *Tryptic Soy Broth* (TSB) e *Sabouraud Dextrose Broth* (SDB) e dos caldos de *Mueller Hinton* concentrado (MHB-Becton Dickinson) e de RPMI-1640 suplementado com MOPS (Sigma-Aldrich). Todos estes reagentes foram gentilmente cedidos pela Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto.

#### 3.2 Preparação dos extratos naturais de folhas de eucalipto e de cascas de cebola

A preparação dos extratos de folhas de eucalipto e de cascas de cebola foi realizada em meio aquoso, sem a adição de qualquer tipo de produtos químicos. Após a colheita, as folhas frescas de eucalipto começaram por ser submetidas a secagem ao sol durante um período de 15 dias. Ultrapassada esta etapa, as cascas de cebola e as folhas secas de eucalipto foram então finamente trituradas num liquidificador, embaladas sob vácuo e armazenadas num congelador à temperatura de -18 °C, para serem posteriormente utilizadas como matéria-prima na preparação dos extratos utilizados nos tingimentos.

Os extratos foram preparados usando diferentes temperaturas de extração, nomeadamente 50, 60, 80, 90 e 100°C para o extrato de eucalipto e 50, 60, 70, 80, 90 e 100 °C para o extrato de casca de cebola, com o objetivo de avaliar a influência desta variável na eficiência do processo de extração dos corantes naturais. Independentemente da temperatura utilizada, o extrato de eucalipto foi preparado adicionando-se 20 g de folhas trituradas a 1 litro de água destilada, enquanto na preparação do extrato de casca de cebola foram adicionados 10 g de cascas para o mesmo volume de água destilada. As soluções foram então aquecidas sob agitação, em banho termostaticado, até à temperatura de tratamento, mantendo-se nestas condições durante 60 minutos. Por fim, as soluções foram filtradas, obtendo-se dessa forma os extratos de corante utilizados nos tingimentos.

### 3.3 Caracterização química dos extratos dos corantes naturais

#### 3.3.1 Espectrofotometria UV/Vis

Os extratos obtidos foram diluídos e posteriormente analisados num espectrofotómetro Shimadzu 1601 DC, para aquisição dos respetivos espectros UV-Vis na região 190-700 nm, com o objetivo de avaliar a influência da temperatura no rendimento do processo de extração.

Procedeu-se de seguida ao cálculo da área de cada um dos espectros obtidos e por fim à sua normalização através da aplicação da equação 4 (Thomas & Cerda, 2007).

$$A^*(\lambda) = A(\lambda) \times \frac{Norm}{Área} \quad Eq. (4)$$

Onde  $A^*(\lambda)$  = absorvância do espectro normalizado ao comprimento de onda  $\lambda$ ;  $A(\lambda)$  = absorvância do espectro ao comprimento de onda  $\lambda$ ; Norm = Área do espectro com a área mais elevada e Área = Área do espectro a normalizar.

As áreas dos espectros foram calculadas através da aplicação da equação 5 (Thomas & Cerda, 2007).

$$A = \sum_{\lambda=190}^{\lambda=700} A(\lambda) \times h \quad Eq. (5)$$

Onde  $h$  = intervalo entre comprimentos de onda e  $A(\lambda)$  = Absorvância do espectro ao comprimento de onda  $\lambda$ .

### 3.3.2 Cromatografia em Camada Fina – TLC

Placas cromatográficas com fase estacionária de sílica foram inicialmente preparadas, cortando-se as tiras em tamanho adequado e identificando na parte superior o solvente ou mistura de solventes utilizada. Com um tubo capilar aplicou-se uma gota do extrato de eucalipto ou de casca de cebola, aproximadamente a 1 cm da margem inferior da placa. A aplicação foi repetida dez vezes para cada extrato, tendo o cuidado de deixar secar completamente a placa antes de aplicar a próxima porção. Em seguida, as placas foram submetidas à eluição num frasco pré-saturado com a fase móvel. Os eluentes utilizados foram acetato de etilo, acetona, acetonitrilo, diclorometano, éter etílico, etanol, metanol e água, puros ou em misturas. Após a eluição, as placas foram observadas sob luz ultravioleta e em seguida expostas a vapores de iodo. As manchas detectadas foram marcadas com lápis, calculando-se posteriormente os fatores de retenção (Rf).

### 3.3.3 Ressonância Magnética Nuclear - RMN

Os espectros de RMN dos extratos de casca de cebola e de folhas de eucalipto, na forma bruta, em dimetilsulfóxido- $d_6$  e em água deuterada, foram obtidos num espectrómetro Bruker Avance II+ 400, usando os sinais dos solventes residuais (dimetilsulfóxido do dimetilsulfóxido- $d_6$  e água de água deuterada) como referências internas.

### 3.3.4 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência Acoplada à Espectrometria de Massas – CLAE/EM

A cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas, com ionização por *electrospray*, tem-se revelado um poderoso instrumento na caracterização de extratos naturais de plantas, devido ao seu método de ionização suave, especialmente útil na análise de compostos polares, não voláteis e termicamente instáveis como os compostos fenólicos (Sánchez-Rabaneda et al., 2003). Nesta técnica, a separação dos analitos resulta da diferença de afinidade que estes apresentam para as duas fases imiscíveis em contacto, a fase móvel e a fase estacionária. Os analitos separados são então

eluídos da coluna e convertidos em iões em fase gasosa, pela ação de uma fonte de ionização, sendo de seguida separados no espectrómetro de massas, em função da sua razão massa ( $m$ ) / carga ( $z$ ),  $m/z$  (Collins et al., 2011).

A identificação química dos metabolitos por espectrometria de massas pode ser obtida através de ensaios de fragmentação (EM/EM), uma vez que o perfil de fragmentação de cada molécula é único e intrínseco à sua estrutura química (Hoffman & Stroobant, 2007).

A análise por espectrometria de massas dos extratos de casca de cebola e eucalipto foi realizada num cromatógrafo líquido modelo Waters 1525 $\mu$ , utilizando uma coluna Waters Symmetry® C18 (4,6 x 75 mm x 3,6  $\mu$ m), acoplado a um espectrómetro Quattro micro API Waters (Beverly, EUA) com fonte de electrospray, equipado com software de aquisição MassLynx (Waters, Milford, USA). A fase móvel era composta por água com 0.1% de ácido fórmico (solvente A) e acetonitrilo com 0.1% de ácido fórmico (solvente B). O sistema de gradiente foi estruturado da seguinte forma: 5% de B no período 0-2 min, 50% de B dos 2-10 min, 95% de B dos 10-20 minutos, 5% de B dos 20-25 minutos. A taxa de fluxo foi de 0,4 mL.min<sup>-1</sup> e o volume de injeção da amostra foi de 10  $\mu$ L.

As análises foram realizadas nas seguintes condições: ionização em modo negativo; voltagem do capilar de 2,5 kV; voltagem do cone de 30,0 V; temperatura da fonte 140 °C; temperatura de dessolvatação de 450 °C; fluxo do gás no cone, 50 Lh<sup>-1</sup>; fluxo do gás de dessolvatação, 900 Lh<sup>-1</sup>. O varrimento foi realizado no intervalo de 100 a 1000  $m/z$ .

Para as análises de EM/EM (varrimento de iões secundários - *Daughter Scan*) dos iões detetados na aquisição, utilizando o modo varrimento, a energia de fragmentação (colisão) foi ajustada de 25 a 40 eV. Todas as análises foram realizadas e desenvolvidas no Laboratório de Biomoléculas e Espectrometria de Massas – LaBioMass, do Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá.

Os espectros de fragmentação obtidos foram comparados com outros, retirados da literatura e de bases de dados de espectros de massas de acesso livre, como a Massbank e Human Metabolome Database.



### 3.4 Avaliação da atividade antimicrobiana dos extratos de corantes naturais

Culturas de estirpes *E. coli*, *S. aureus* e *C. albicans* foram utilizadas na avaliação antimicrobiana dos extratos naturais obtidos a partir de folhas de eucalipto e de cascas de cebola. A concentração inibitória mínima (CIM) dos extratos foi determinada pelo método de microdiluição em placa, para os microrganismos *Escherichia coli* (Gram negativa) e *Staphylococcus aureus* (Gram positiva), de acordo com os procedimentos descritos na norma CLSI M07-A9 e para a levedura *Candida albicans*, seguindo as indicações da norma CLSI M27-A3.

Foram preparadas duas diluições em série dos extratos de eucalipto e de casca de cebola, cada um deles com uma concentração inicial de 50 gL<sup>-1</sup>, em solução salina estéril. As suspensões de microrganismos, com uma densidade de 0,5 McFarland em solução salina, foram obtidas a partir de culturas de 24 horas em meio sólido de *Tryptic Soy Agar* (TSA-Liofilchem) para as bactérias e *Sabouraud Dextrose Agar* (SDA-BioMérieux) para a levedura. Estas suspensões foram posteriormente diluídas (1:100) em caldo de *Mueller Hinton* concentrado (MHB-Becton Dickinson) para as bactérias e em caldo RPMI-1640 suplementado com MOPS (Sigma-Aldrich) para as leveduras. Um volume igual de solução diluída do extrato e de suspensão de microrganismos foi então adicionado nos poços da placa de microdiluição.

Após incubação durante 24 horas, à temperatura de 37 °C, observou-se a turbidez dos poços e comparou-se com os controlos de esterilidade e crescimento que foram incluídos em cada ensaio. As CIM's foram determinadas como correspondendo às concentrações mais baixas que produziram 100% de inibição de crescimento, quando comparado com os controlos.

A concentração letal mínima (CLM) foi determinada pela disseminação de 20 µL de amostras recolhidas de poços que não apresentaram crescimento visível, em placas TSA (bactérias) e SDA (leveduras). A CLM foi definida como sendo a menor concentração letal para 100% das bactérias após 24 horas à temperatura de 37 °C. Todos os ensaios foram realizados em duplicado e repetidos pelo menos em dois ensaios independentes.

### 3.5 Otimização dos processos de tingimento

Tendo como objetivo a otimização dos processos de tingimento de fibras de algodão e poliamida, com extratos naturais de cascas de cebola e de folhas de eucalipto, avaliou-se a influência das variáveis mais importantes do processo no rendimento tintorial. Nesse sentido, procedeu-se ao tingimento de cada uma das fibras, com cada um dos extratos, utilizando diferentes condições de tingimento, nomeadamente no que concerne à temperatura, pH e concentração de eletrólitos, avaliando de seguida a influência de cada uma destas variáveis no rendimento obtido. Por fim, avaliou-se também a influência no rendimento tintorial de um pré-tratamento das fibras de algodão com quitosano.

Para avaliar o rendimento tintorial, calculou-se a intensidade colorística das amostras tingidas (K/S), através da aplicação da equação de Kubelka-Munk (Eq. 6) aos dados fornecidos pelos respetivos espectros de refletância, previamente adquiridos num espectrofotómetro de reflexão Datacolor 550, na região visível do espectro eletromagnético (400-700 nm).

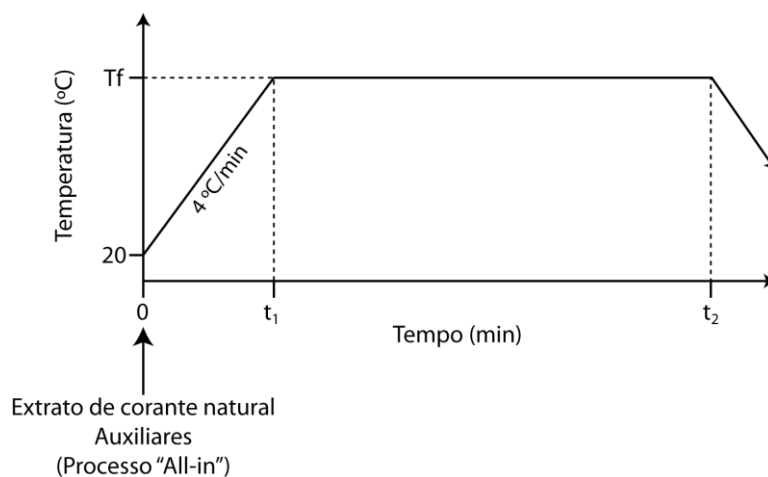
$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad \text{Eq. (6)}$$

Onde: K = Coeficiente de absorção; S = Coeficiente de dispersão; R = Reflectância difusa.

Procedeu-se também à determinação da intensidade de cor das amostras (I), utilizando-se para o efeito a equação 7, como descrito por Štěpánková et al (Štěpánková et al., 2011).

$$I = \sum_{\lambda=400 \text{ nm}}^{\lambda=700 \text{ nm}} \frac{K}{S}(\lambda) \times \Delta\lambda \quad \Delta\lambda = 10 \quad \text{Eq. (7)}$$

Todos os tingimentos realizados no âmbito do desenvolvimento e otimização dos processos de tingimento foram desenvolvidos numa máquina de tingir Kimak AT1 - SW, utilizando uma relação de banho de 1:100, seguindo o seguinte procedimento:



Onde  $t_f$  representa a temperatura final de tingimento,  $t_1$  o tempo ao qual a mesma é atingida e  $t_2$  o tempo total de tingimento.

### 3.5.1 Influência da temperatura de tingimento no rendimento tintorial

Para avaliar a influência da temperatura no rendimento tintorial, procedeu-se ao tingimento de amostras de algodão e poliamida com extratos de casca de cebola ( $10 \text{ gL}^{-1}$ ) e de folhas de eucalipto ( $20 \text{ gL}^{-1}$ ), à temperatura de 70, 80, 90 e  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . O pH da solução de tingimento foi ajustado para 3,5 no caso do tingimento da poliamida com os dois extratos, 4,0 no tingimento do algodão com o extrato de casca de cebola e 4,5 no tingimento do algodão com o extrato de folhas de eucalipto.

### 3.5.2 Influência do pH da solução de tingimento no rendimento tintorial

Para se avaliar a influência do pH no rendimento tintorial, procedeu-se ao tingimento de amostras de algodão e poliamida com extrato de casca de cebola ( $10 \text{ gL}^{-1}$ ) e de folhas de eucalipto ( $20 \text{ gL}^{-1}$ ), à temperatura de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , ajustando as soluções de tingimento a diferentes valores de pH, em função do sistema fibra/corante em questão, como descrito na Tabela 6.

Tabela 6 - Valores de pH testados no tingimento de algodão e poliamida com extratos de casca de cebola e de folhas de eucalipto

Extrato	Fibra	Valores de pH testados
Folhas de eucalipto	Algodão	4,5; 6,0; 7,0; 8,0; 10,0
	Poliamida	3,5; 4,5; 5,5; 6,5; 8,0
Casca de cebola	Algodão	4,0; 4,5; 6,0; 7,0; 8,0; 10,0
	Poliamida	3,5; 4,5; 5,5; 6,5; 8,0

Neste caso, devido à existência de acentuadas variações de tonalidade nas amostras tingidas, em função do pH da solução de tingimento, além da avaliação da intensidade de cor, procedeu-se também à determinação das respectivas coordenadas colorimétricas CIELab. Para tal, as amostras foram analisadas sob o iluminante D65, utilizando um espectrofotômetro de refletância DataColor 550.

### 3.5.3 Influência dos eletrólitos neutros no rendimento tintorial

Para se avaliar a influência dos eletrólitos neutros no rendimento tintorial, procedeu-se ao tingimento de amostras de algodão com extratos de casca de cebola ( $10 \text{ gL}^{-1}$ ) e de folhas de eucalipto ( $20 \text{ gL}^{-1}$ ), na presença de 5, 10 e  $20 \text{ gL}^{-1}$  de NaCl. Os ensaios foram realizados a pH 4,0 no caso do tingimento com extrato de casca de cebola e 4,5 no tingimento com extrato de folhas de eucalipto, à temperatura de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Dado o bom rendimento tintorial obtido no tingimento da poliamida com os dois extratos, não se avaliou a influência da utilização de eletrólitos neste caso.

### 3.5.4 Influência do pré-tratamento do algodão com quitosano no rendimento tintorial

Preparou-se uma solução contendo 1,5% (p/v) de quitosano e 2% (v/v) de ácido acético. A solução assim preparada foi mantida sob agitação à temperatura ambiente durante 4 horas, até completa dissolução do quitosano.

Amostras de algodão foram de seguida impregnadas durante 10 minutos na solução de quitosano e posteriormente espremidas num foulard Werner Mathis VFM 34693, aplicando uma taxa de expressão de 80%. Concluída esta etapa, procedeu-se à pré-secagem das amostras, à temperatura de 100 °C durante 3 minutos e de seguida à sua termofixação a 160 °C durante 3 minutos, numa râmola Werner Mathis DH 40184. Por fim, as amostras foram enxaguadas em água à temperatura de 50 °C e secas à temperatura ambiente.

Para avaliar a influência do pré-tratamento com quitosano no rendimento tintorial, procedeu-se posteriormente ao tingimento das amostras pré-tratadas com quitosano, com os extratos naturais de folhas de eucalipto (20 gL<sup>-1</sup>) e de cascas de cebola (10 gL<sup>-1</sup>), à temperatura de 100 °C. O pH da solução foi ajustado para 4,0 no tingimento com extrato de casca de cebola e 4,5 no tingimento com extrato de folhas de eucalipto.

### 3.6 Caracterização dos materiais tingidos

Para se proceder à caracterização dos materiais tingidos, avaliou-se a solidez dos tintos à lavagem doméstica e industrial, à fricção a seco e a húmido, à luz e ao suor, bem como os respetivos fatores de proteção ultravioleta (UPF) e atividade antimicrobiana.

As amostras utilizadas foram previamente tingidas nas respetivas condições otimizadas de temperatura, pH e concentração de sal (no caso da fibra de algodão), anteriormente determinadas para cada sistema corante/fibra. As amostras submetidas a pré-tratamento com quitosano foram tingidas nas mesmas condições mas na ausência de sal.

#### 3.6.1 Solidez à lavagem doméstica e industrial

Os ensaios destinados à avaliação da solidez à lavagem doméstica e industrial foram realizados no equipamento Linitest, durante 30 minutos, à temperatura de 60 °C, de acordo com os procedimentos descritos na norma ISO 105-C06:2010 - Ciclo C1S, substituindo o detergente padrão definido pela norma por um detergente não-iónico, de acordo com as recomendações de Jothi (2008). Terminado o ensaio, as amostras foram lavadas em água destilada e secas à temperatura ambiente. A avaliação da alteração de cor e do manchamento dos tecidos testemunhos foi realizada num espectrofotómetro de reflexão Datacolor 550.

### 3.6.2 Solidez à fricção a seco e a húmido

Os ensaios de solidez dos tintos à fricção a seco e a húmido foram realizados em conformidade com a norma ISO 105–X12:2016, usando o equipamento Crockmeter. Cada amostra foi friccionada contra um tecido testemunho de algodão durante dez ciclos, em estado seco e húmido. Os resultados foram avaliados através da escala de cinzentos, numa cabine de luz Verivide, sob o iluminante D65.

### 3.6.3 Solidez à luz

A avaliação da solidez à luz das amostras tingidas com os extratos de corantes naturais foi realizada de acordo com a norma AATCC Test Method 186:2006, no equipamento QUV – Accelerated Weathering Tester. O ciclo de teste selecionado teve a duração de 12 horas, correspondendo a 8 horas de irradiação com uma fonte luminosa de 0,77 W/m<sup>2</sup>, com comprimento de onda de 340 nm, à temperatura de 60 °C, seguido por 4 horas de condensação a 50 °C. Após cada dois ciclos de exposição (24 horas), as amostras foram avaliadas num espectrofotómetro de reflexão Datacolor 550, para aquisição dos respetivos espectros de refletância, na região visível do espectro eletromagnético (400-700 nm), tendo esta avaliação prosseguido durante um período de 360 horas.

Com base nos dados recolhidos, determinou-se a percentagem de descoloração da amostra, através da aplicação da equação 8, bem como a sua evolução ao longo do tempo de avaliação.

$$D (\%) = \frac{I_0 - I_t}{I_0} \times 100 \quad Eq. (8)$$

Onde D = Percentagem de descoloração; I<sub>0</sub> = Intensidade de cor da amostra no início da avaliação e I<sub>t</sub> = Intensidade de cor da amostra, decorridas t horas de irradiação.

Avaliou-se de igual forma a evolução da velocidade de descoloração, a partir do declive da linha de tendência que melhor descreve a evolução da descoloração em função do tempo de irradiação.

#### 3.6.4 Solidez ao suor

Para avaliar a solidez dos tintos ao suor, cada amostra foi testada em solução ácida e alcalina, de acordo com os procedimentos descritos na norma ISO 105-E04:2013. A avaliação da alteração de cor e do manchamento dos testemunhos foi realizada num espectrofotómetro de reflexão Datacolor 550.

#### 3.6.5 Avaliação do índice de proteção UV dos materiais tingidos

Para avaliar o fator de proteção ultravioleta (UPF) proporcionado pelos materiais tingidos com os extratos naturais de folhas de eucalipto e de cascas de cebola, procedeu-se ao tingimento de amostras de tecido 100% poliamida com os referidos extratos, nas concentrações de 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 e 80 gL<sup>-1</sup>. Tecidos 100% algodão com e sem pré-tratamento com quitosano, foram por sua vez tingidos com os mesmos extratos, nas concentrações de 10, 20, 30, 40 e 50 gL<sup>-1</sup>, com adição de 20 gL<sup>-1</sup> de sal, no caso das amostras sem tratamento prévio com quitosano. O índice UPF das amostras tingidas foi posteriormente determinado, de acordo com o procedimento descrito na norma AS/NZS 4399:1996, utilizando para o efeito um espectrofotómetro SDL – M350, equipado com uma esfera integradora para transmitância difusa.

Para cada concentração de extrato, foram realizadas 20 medições, calculando-se de seguida o valor médio, desvio padrão e mediana do conjunto de valores obtidos. Efetuou-se posteriormente um tratamento estatístico dos resultados obtidos, com o objetivo de comparar entre si as médias dos índices UPF das amostras tingidas com as diferentes concentrações de extrato. Para tal, recorreu-se à aplicação do teste de Tukey para comparação de médias, para um nível de significância  $\alpha = 0,05$ , utilizando para o efeito o software Origin Pro.

#### 3.6.6 Avaliação da atividade antimicrobiana dos materiais tingidos

Para avaliar a atividade antimicrobiana dos materiais tingidos com os extratos naturais de folhas de eucalipto e de cascas de cebola, procedeu-se ao tingimento de amostras de poliamida e algodão com e sem pré-tratamento com quitosano, com 30 e 50 gL<sup>-1</sup> de cada extrato, utilizando as condições otimizadas previamente definidas para cada caso. Amostras de poliamida e algodão branqueados foram utilizadas como controlo negativo.

Para facilitar a sua identificação, as amostras de algodão e poliamida foram designadas conforme indicado na Tabela 7.

Tabela 7 - Identificação das amostras submetidas à avaliação da atividade antimicrobiana

<b>Amostra</b>	<b>Descrição</b>
EUC-PA	Poliamida branqueada tingida com extrato de folhas de eucalipto
CEB-PA	Poliamida branqueada tingida com extrato de casca de cebola
PA CONTROLO	Poliamida branqueada
EUC-CO	Algodão branqueado tingido com extrato de folhas de eucalipto
EUC-CO-QTS	Algodão pré-tratado com quitosano tingido com extrato de folhas de eucalipto
CEB-CO	Algodão branqueado tingido com extrato de casca de cebola
CEB-CO-QTS	Algodão pré-tratado com quitosano tingido com extrato de casca de cebola
CO-QTS	Algodão pré-tratado com quitosano
CO CONTROLO	Algodão branqueado

As amostras analisadas, com a dimensão de  $\pm 1,5 \times 1,5$  cm, foram previamente submetidas a um processo de esterilização em autoclave a 121 °C, durante 15 minutos, seguido de secagem durante aproximadamente 3 horas a 80 °C.

Todos os materiais testados foram submetidos a uma prova de esterilidade, na qual cada amostra foi colocada em contacto com o meio de cultura numa placa estéril e mantida durante 24 horas em estufa a 37 °C.

A avaliação da atividade antimicrobiana das amostras testadas foi efetuada de acordo com o método qualitativo não padronizado, baseado na inoculação de microrganismos em tapete no meio de cultura, conforme descrito no trabalho de Magalhães (2015). Foram testadas as bactérias *E. coli* e *S. aureus* e também a levedura *C. albicans*. O meio de cultura utilizado foi o *Tryptic Soy Agar* (TSA) para bactérias e o meio de *Sabouraud Dextrose Agar* (SDA) para a levedura, os quais após preparação de acordo com as recomendações do fabricante, foram distribuídos em placas estéreis.



As suspensões de microrganismos foram obtidas em soro fisiológico a partir de culturas “over-night”, em meio de *Tryptic Soy Broth* (TSB) no caso das bactérias e em meio de *Sabouraud Dextrose Broth* (SDB) no caso da levedura. Mergulhou-se de seguida uma zaragatoa estéril nas suspensões bacterianas/fúngicas (DO de 0,3 McFarland para *S. aureus* e *E. coli* e de 0,5 para *C. albicans*) e efetuou-se uma inoculação em tapete na superfície do meio de cultura, distribuindo o inóculo por toda a superfície do meio, em estrias apertadas, em três direções perpendiculares entre si. Após secagem, durante aproximadamente 15 minutos, as amostras foram colocadas na superfície do meio de cultura, tendo de seguida as placas sido incubadas a 37 °C durante 24 horas. Decorrido esse período de tempo, as placas foram examinadas, avaliando-se o crescimento bacteriano/fúngico por baixo do tecido e na sua vizinhança (zona de inibição).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Otimização do processo de extração do corante natural de folhas de eucalipto e de casca de cebola

Os espectros UV-Vis dos extratos de folhas de eucalipto e de cascas de cebola obtidos às diferentes temperaturas de extração testadas, encontram-se representados nas Figura 15 e Figura 16, respectivamente.

Pela análise dos resultados obtidos, é possível constatar que, para o extrato de folhas de eucalipto, o incremento da temperatura de extração conduziu a um aumento generalizado da absorvância do extrato aquoso, para todos os comprimentos de onda analisados (Fig. 15a), o que indicia uma maior concentração de compostos em solução e, conseqüentemente, uma maior eficiência do processo de extração. Manifestando-se esta variação com intensidades diferenciadas no intervalo de comprimentos de onda analisado (190-700 nm), procedeu-se também à determinação da área de cada um dos espectros obtidos (Fig. 15b), confirmando-se que a mesma aumenta com o incremento da temperatura de extração, correspondendo o valor máximo ao extrato obtido à temperatura de 100 °C.

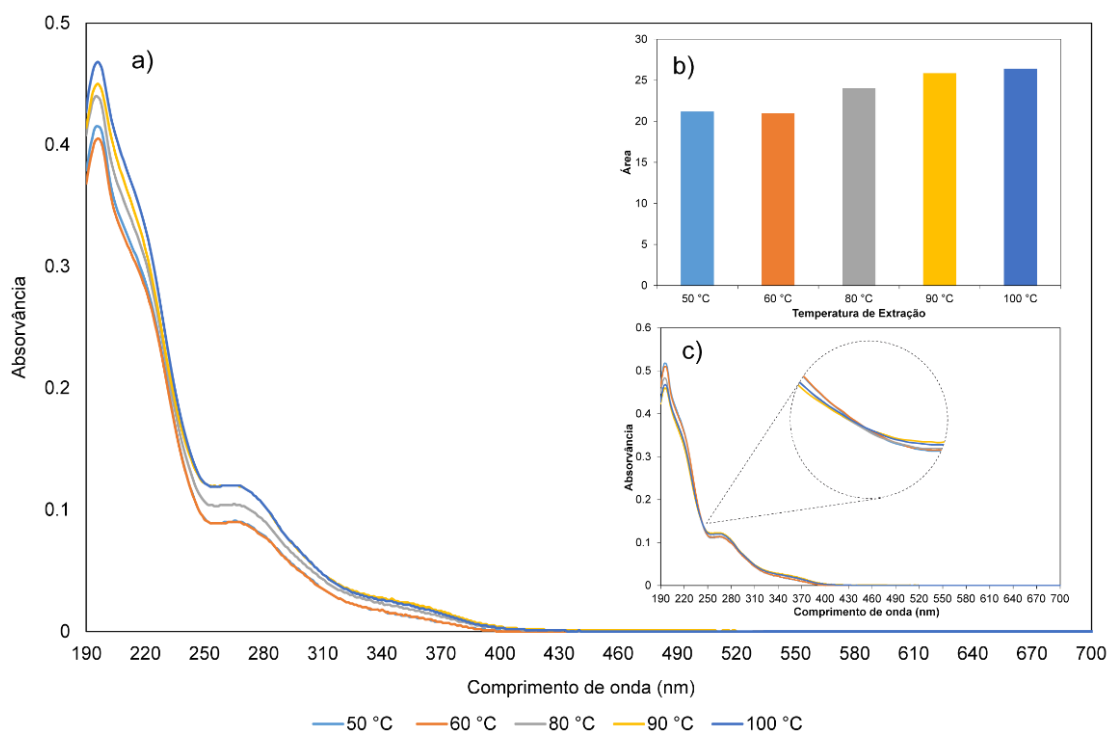


Figura 15 - a) Espectros de absorção UV-Vis dos extratos de folhas de eucalipto; b) Área dos espectros UV-Vis representados em a) e c) Espectros normalizados dos extratos de folhas de eucalipto representados em a)

É também possível notar que, apesar de a concentração dos compostos presentes no extrato variar com a temperatura de extração utilizada, o mesmo não se verifica em relação à sua composição qualitativa. Assim, analisando os espectros normalizados das várias soluções (Fig. 15c) é possível observar a formação de um ponto isobéptico ( $\lambda \approx 240$  nm), situação que nos permite inferir acerca da invariabilidade da composição qualitativa das várias soluções analisadas. Os resultados obtidos concordam com os relatados por Thomas e Cerda (2007). Segundo estes investigadores, quando os espectros normalizados das soluções revelam um ou mais pontos isobépticos escondidos, é possível concluir que a sua composição qualitativa permanece inalterada. Desta forma, é possível afirmar que as várias soluções analisadas apresentam os mesmos compostos, mas em concentrações variáveis (Thomas & Cerda, 2007; Pouët et al., 2004).

Podemos assim assumir que, independentemente da temperatura de extração utilizada, o extrato apresenta sempre a mesma composição qualitativa. No entanto, temperaturas de extração mais elevadas aumentam o rendimento do processo, uma vez que a concentração dos compostos em solução aumenta nessas condições, tendo o melhor resultado sido obtido a 100 °C, razão pela qual todos os extratos de folhas de eucalipto utilizados no âmbito deste trabalho foram obtidos nestas condições. Estes resultados estão em consonância com os descritos por Uddin e Farooq et al., que estudaram a optimização das condições de extração de diferentes corantes naturais e verificaram que temperaturas de extração mais elevadas favoreciam o rendimento do processo, uma vez que aumentavam a concentração de compostos presentes no extrato (Uddin, 2015; Farooq et al., 2013).

Realça-se, no entanto, o facto de o extrato de folhas de eucalipto ter apresentado sempre um pH de 4,5 e uma coloração amarelada, com um comprimento de onda de absorção máxima de 197 nm, independentemente da temperatura de extração utilizada.

Analisando os espectros UV-Vis dos extratos de casca de cebola, obtidos às diferentes temperaturas testadas (Fig. 16a), observa-se que a sua intensidade e perfil variam significativamente com a temperatura de extração utilizada.

Como se pode constatar, o comprimento de onda de máxima absorção das soluções analisadas varia ligeiramente com a temperatura de extração utilizada, tendo-se no entanto verificado que o extrato apresentou sempre uma coloração castanha intensa e pH 4.

Também, neste caso, se procedeu à determinação das áreas dos espectros UV-Vis das soluções obtidas, verificando-se uma vez mais que o aumento da temperatura conduziu a um aumento da absorvância da solução, o que permite concluir que temperaturas de extração mais elevadas aumentam a concentração de compostos presentes no extrato e consequentemente, a eficiência do processo de extração. Os espectros normalizados das várias soluções (Figura 16c) revelam a existência de três pontos isobésticos, podendo também aqui inferir-se que independente da temperatura de extração utilizada, a composição qualitativa do extrato permanece inalterada, tal como demonstrado por Pouët et al. nos seus trabalhos (Pouët et al., 2004).

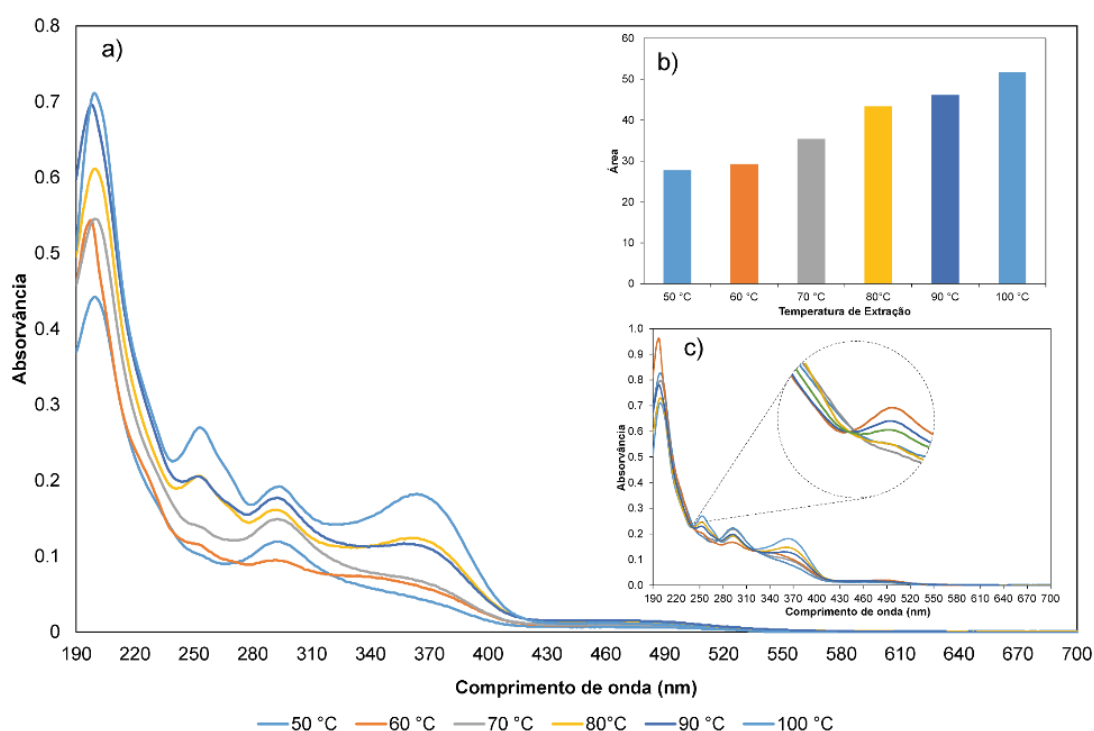


Figura 16 - a) Espectro de absorção UV-Vis do extrato de casca de cebola; b) Área dos espectros UV-Vis representados em a) e c) Espectros normalizados dos extratos de casca de cebola representados em a)

Assim, também neste caso, a extração realizada a 100 °C foi aquela em que se obteve um rendimento de processo mais elevado, tendo por isso sido essa a temperatura utilizada na obtenção dos extratos de casca de cebola utilizados no decorrer deste trabalho.

Os espectros UV-Vis dos dois extratos revelaram também que ambos são capazes de absorver radiação nas regiões UV-C (100-280 nm), UV-B (280-315 nm) e UV-A (315-400 nm). A absorção na região 190-210 nm pode ser atribuída à presença de vários tipos

de cromóforos, incluindo o etileno (C=C), o carbonilo (C=O) e anéis benzênicos, que podem ser encontrados em vários tipos de compostos, como por exemplo o ácido gálico e a quercetina. Já a absorção na região de 250-270 nm pode ser atribuída às transições eletrônicas do benzeno e seus derivados, presentes em vários tipos de compostos aromáticos, nomeadamente nos compostos fenólicos (Pretsch et al., 2009). Por sua vez, a absorção nas regiões entre 240-285 nm e 300-550 nm é característica dos compostos flavonoides (Lombard et al., 2002). Estando estes compostos presentes nos extratos, como ficará demonstrado nas secções 4.2.2 e 4.2.3, ao serem absorvidos pelas fibras no decurso do tingimento, é previsível que as mesmas adquiram uma capacidade acrescida para absorver radiação UV, tornando-as por isso mais adequadas à produção de materiais têxteis anti-UV.

## 4.2 Caracterização química dos extratos

### 4.2.1 Cromatografia em Camada Fina – TLC

A análise qualitativa dos extratos de casca de cebola e de folhas de eucalipto por cromatografia em camada fina, foi realizada usando placas de sílica gel 60 com espessura de 0,25 mm, com indicador de fluorescência para revelação por luz ultra-violeta (Macherey-Nagel Ref<sup>a</sup> 812008) e eluentes de polaridades diferentes. Os extratos revelaram ser constituídos por componentes polares, uma vez que a maior parte dos solventes utilizados, nomeadamente o acetato de etilo, metanol, acetonitrilo e éter etílico, isolados ou em diferentes misturas, não foram capazes de mover o extrato do ponto de aplicação na placa. O único eluente capaz de separar os componentes dos extratos foi a mistura acetona/água, o que confirma a natureza polar dos componentes presentes nos extratos. A revelação das placas foi feita sob luz UV e em câmara de iodo.

A Figura 17 apresenta os valores do fator de retenção (Rf) no ensaio em que se utilizou a mistura acetona/água como solvente.

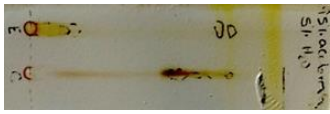

Eluente	Fator de retenção (R <sub>f</sub> )		Placa	
			E (extrato eucalipto)	C (extrato casca de cebola)
	Folhas de eucalipto	Casca de cebola		
Acetona/água 9,5:0,5	R <sub>f</sub> 1 = 0,16	R <sub>f</sub> 1 = 0,62		
	R <sub>f</sub> 2 = 0,20	R <sub>f</sub> 2 = 0,70		
	R <sub>f</sub> 3 = 0,66	R <sub>f</sub> 3 = 0,80		
	R <sub>f</sub> 4 = 0,72			
Acetona/água 9,0:1,0	R <sub>f</sub> 1 = 0,54	R <sub>f</sub> 1 = 0,78		
	R <sub>f</sub> 2 = 0,60	R <sub>f</sub> 2 = 0,86		
	R <sub>f</sub> 3 = 0,90	R <sub>f</sub> 3 = 0,92		

Figura 17 - Cromatografia em camada fina dos extratos de casca de cebola e de folhas de eucalipto.

#### 4.2.2 Identificação dos metabólitos presentes no extrato de casca de cebola por CLAE/EM-EM

A Figura 18 apresenta o cromatograma de iões totais do extrato de casca de cebola, obtido no modo de ionização negativo. Nesta etapa foi possível identificar os sinais analíticos em diferentes tempos de retenção, tendo os espectros de massa do extrato revelado a presença de cinco iões característicos de compostos fenólicos. As identidades destes iões foram confirmadas através da análise de iões fragmentos das moléculas e comparação dos dados obtidos com informação disponível na literatura.

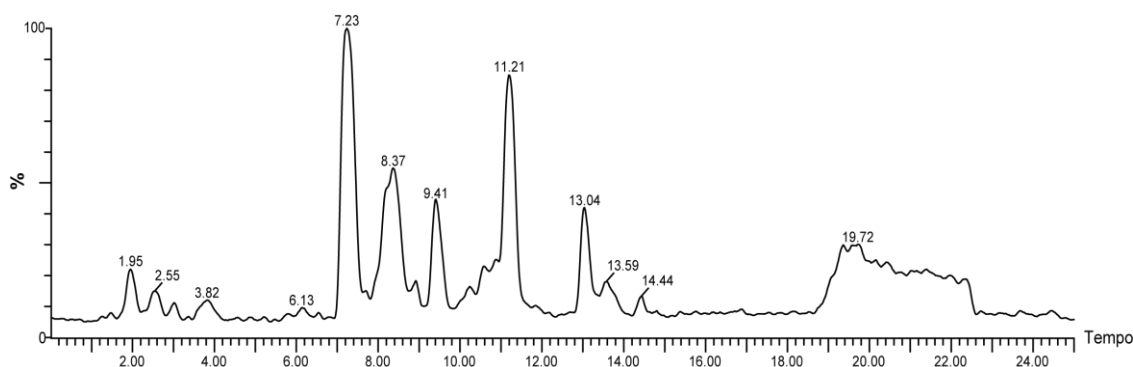


Figura 18 - Cromatograma do extrato de casca de cebola, obtido no modo de ionização negativo.

A Tabela 8 apresenta a lista dos compostos identificados através de CLAE/EM-EM, juntamente com os respetivos tempos de retenção, massa detectada  $[M-H]^-$ , perfil de fragmentação do ião e referências bibliográficas utilizadas para se proceder à sua identificação.

Tabela 8 - Composição qualitativa do extrato de casca de cebola e correspondente perfil de fragmentação - Identificação feita por comparação com informação disponível na literatura

Número	T <sub>R</sub> (min)	Nome do composto	[M - H] <sup>-</sup> (m/z)	EM/EM	Referências
1	7,08	ácido protocatecuico	153	109	(HMDB ID: HMDB01856; Sánchez-Rabaneda et al., 2003)
2	7,56	Quercetina diglicosídeo	625	463, 301	(Lee & Mitchell 2011)
3	7,93	Quercetina diglicosídeo	625	463, 301	(Lee & Mitchell 2011)
4	8,66	Quercetina monoglicosilada	463	301, 300, 271, 254, 179, 151	(Abdel-Hameed, Bazaid and Salman, 2013)
5	11,07	Quercetina	301	273, 257, 229, 179, 151, 107	(Wang et al. 2015)

Por comparação com bases de dados de espectros e com a literatura disponível, o composto número 1, de íão  $m/z$  153  $[M-H]^-$  trata-se possivelmente do ácido protocatecuico, de acordo com o respetivo perfil de fragmentação que apresentou o íão característico  $m/z$  109, correspondente à perda de  $CO_2$   $[M-H-CO_2]^-$  (Sánchez-Rabaneda et al., 2003).

O íão de  $m/z$  625  $[M-H]^-$  foi encontrado nos tempos de retenção 7,56 e 7,93 minutos, com perfis de fragmentação semelhantes (Figura 19), podendo tratar-se de isómeros diglicosilados de quercetina, gerando os fragmentos  $m/z$  463  $[M-H-162]^-$  e  $m/z$  301  $[M-H-162-162]^-$ , correspondente à perda de um e dois fragmentos  $C_6H_{10}O_5$ , respectivamente (Lee & Mitchell, 2011). Este fragmento, que corresponde a uma diferença de 162 unidades de massa, indica a perda de uma hexose (glucose/galactose), por quebra da ligação glicosídica (Abdel-Hameed et al., 2013).

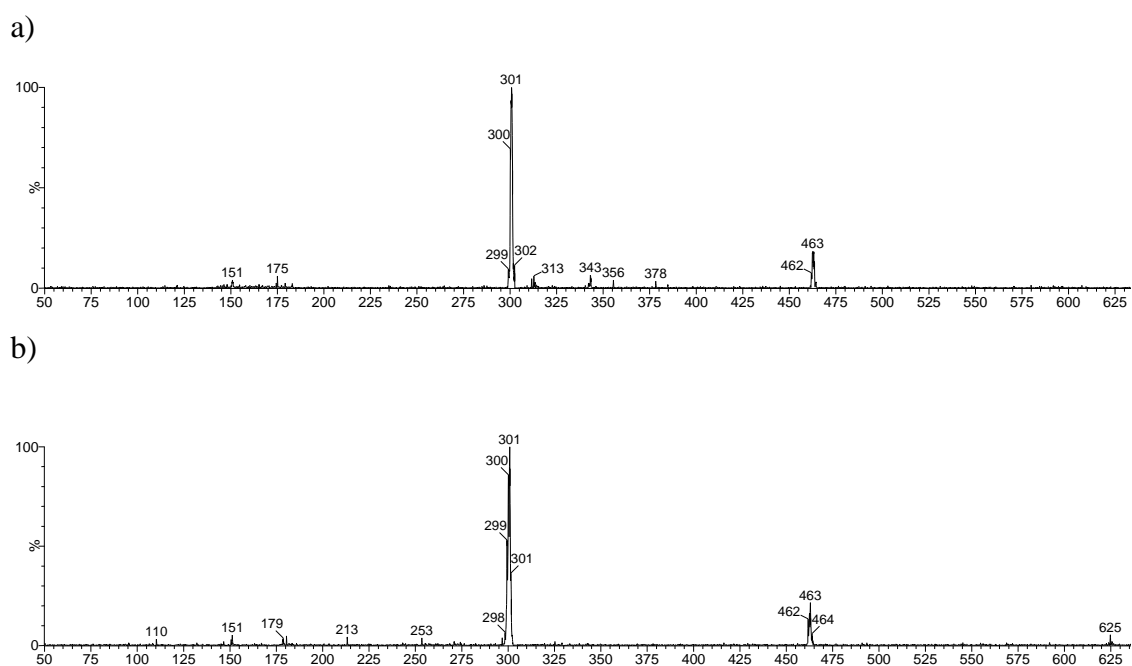


Figura 19 - Espectro de fragmentação ESI (-) - EM/EM do íão de  $m/z$  625 nos tempos de retenção a) 7,56 min e b) 7,93 min. Energia de colisão 35 eV.

O composto número 4, de íão  $m/z$  463  $[M-H]^-$ , produziu um espectro EM-EM com fragmentos característicos de quercetina (Figura 20) e com o fragmento de  $m/z$  301  $[M-H-162]^-$ , que corresponde à perda de um fragmento  $C_6H_{10}O_5$ . O composto foi



caracterizado como quercetina monoglicosilada através de comparação com o perfil de fragmentação descrito na literatura (Santos et al., 2011; Abdel-Hameed et al., 2013).

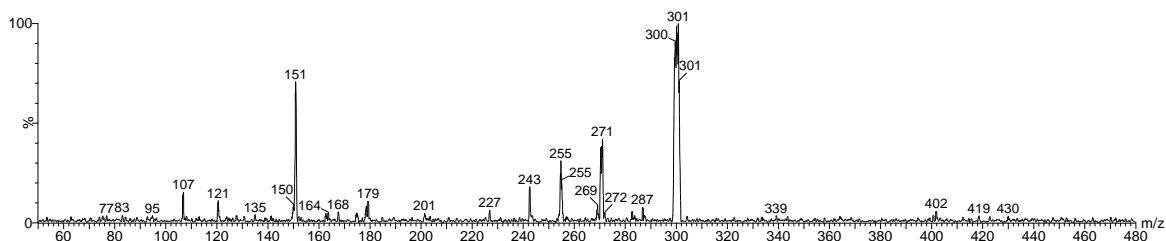


Figura 20 - Espectro de fragmentação ESI (-) - EM/EM do íon de  $m/z$  463 no tempo de retenção 8,71 min. Energia de colisão 35 eV.

O composto 5, que mostrou pico de íon precursor com  $m/z$  301  $[M-H]^-$  e fragmentos de  $m/z$  273, 257, 229, 179, 151 e 107, foi identificado como quercetina, por comparação com o perfil de fragmentação observado na literatura (Wang et al., 2015). A Figura 21 apresenta o padrão de fragmentação proposto para a quercetina.

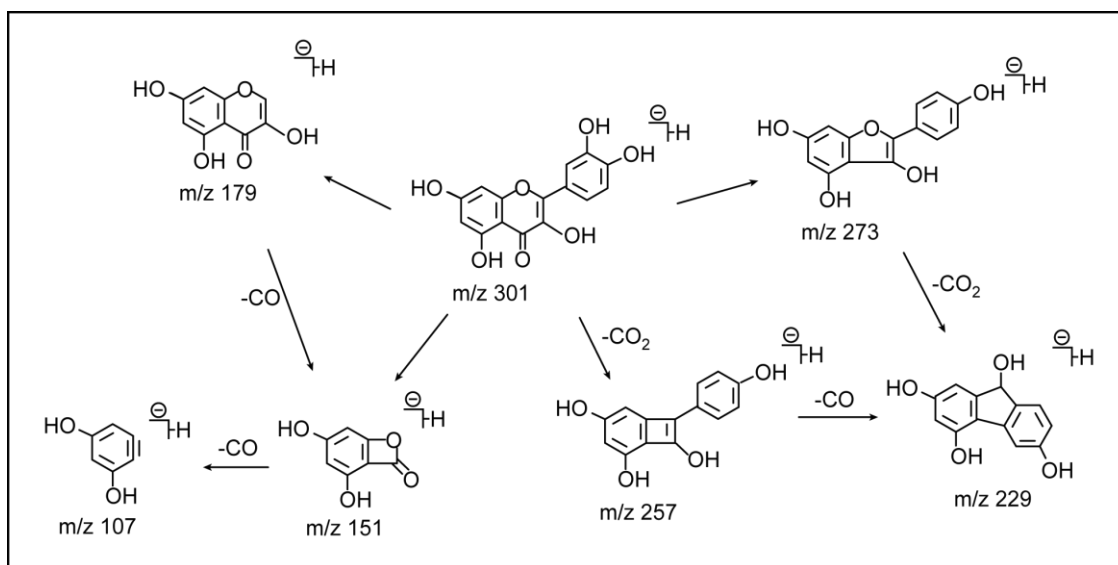


Figura 21 - Padrão de fragmentação da quercetina (Adaptado de Wang et al., 2015).

Como se pode constatar, dos cinco compostos identificados no extrato de cascas de cebola, quatro são quercetinas, na forma livre ou glicosilada. Estes resultados vêm confirmar o facto de a quercetina ser o flavonoide que se encontra em maior quantidade na casca de várias espécies de cebola (Yoo et al., 2010), podendo ser utilizada como corante natural capaz de proporcionar diferentes tons de castanho no tingimento de materiais têxteis produzidos com fibras naturais (Vankar et al., 2009).

### 4.2.3 Identificação dos metabólitos presentes no extrato de folhas de eucalipto, por CLAE/EM-EM

A Figura 22 apresenta o cromatograma de iões totais do extrato de folhas de eucalipto, obtido no modo de ionização negativo. Nesta etapa foi possível identificar os sinais analíticos em diferentes tempos de retenção, tendo os espectros de massas do extrato revelado a presença de catorze iões característicos de compostos fenólicos. As identidades destes iões foram confirmadas através da análise de iões fragmentos das moléculas, tendo os dados obtidos sido comparados com a informação disponível na literatura.

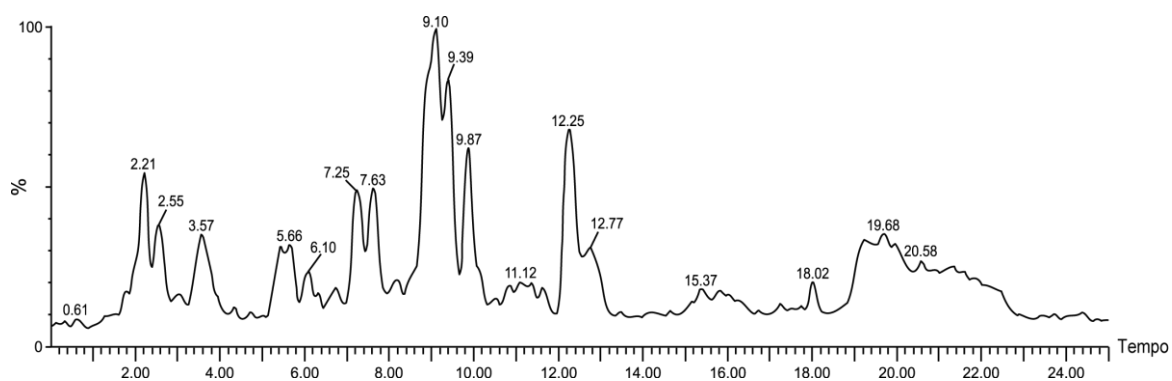


Figura 22 - Cromatograma do extrato de folhas de eucalipto obtido no modo de ionização negativo.

A Tabela 9 apresenta a lista dos compostos identificados no extrato de folhas de eucalipto através de CLAE/EM-EM, bem como os respectivos tempos de retenção, massa detectada  $[M-H]^-$ , perfil de fragmentação do ião e referências bibliográficas utilizadas para efetuar a identificação.

Tabela 9 - Composição qualitativa do extrato de folhas de eucalipto e correspondente perfil de fragmentação: Identificação feita por comparação com informação disponível na literatura

Número	T <sub>R</sub> (min)	Nome do composto	[M-H] <sup>-</sup> (m/z)	EM/EM	Referências
1	2,07	Ácido quínico	191	173, 127, 111, 109, 93, 85	(Deshpande et al. 2016)
2	5,23	Galoil-hexahidroxidifenil-glicose	633	481, 301	(Zhu et al. 2015; Boulekbache-Makhlouf et al. 2013)
3	5,33	Ácido gálico	169	125, 124, 79, 51	(Lan et al. 2013)
4	5,96	Galoil-hexahidroxidifenil-glicose	633	481, 301	(Zhu et al. 2015; Boulekbache-Makhlouf et al. 2013)
5	6,71	Galoil-hexahidroxidifenil-glicose	633	481, 301	(Zhu et al. 2015; Boulekbache-Makhlouf et al. 2013)
6	7,02	Ácido protocatecuico glicosilado	315	153	(Catarino et al. 2015)
7	7,05	Bis(hexahidroxidifenil)-glicose	783	481, 301	(Zhu et al. 2015; Boulekbache-Makhlouf et al. 2013)
8	7,23	Bis(hexahidroxidifenil)-glicose	783	481, 301	(Zhu et al. 2015; Boulekbache-Makhlouf et al. 2013)
9	7,52	Ácido clorogénico	353	191	(Santos et al. 2011)
10	8,9	Ácido elágico	301	229, 185, 173, 157, 146	(Santos et al. 2011)
11	9,1	Quercetina 3-O-glucuronídeo	477	301, 179, 151, 107	Massbank MSJ00037
12	9,34	Quercetina monoglicosilada	463	301, 300, 271, 254, 179, 151	(Abdel-Hameed et al. 2013)
13	9,38	Kaempferol O-glucoronídeo	461	285	(Zhu et al. 2015)
14	11,65	Quercetina	301	273, 257, 229, 179, 151, 107	(Wang et al. 2015)

O íon de  $m/z$  191  $[M-H]^-$  foi identificado no tempo de retenção 2,07 minutos, tratando-se possivelmente do ácido quínico, de acordo com o perfil de fragmentação encontrado na literatura, apresentando os fragmentos de  $m/z$  173, 127, 111, 109, 93 e 85 (Deshpande et al., 2016). Um padrão de fragmentação proposto para o ácido quínico é apresentado na Figura 23.

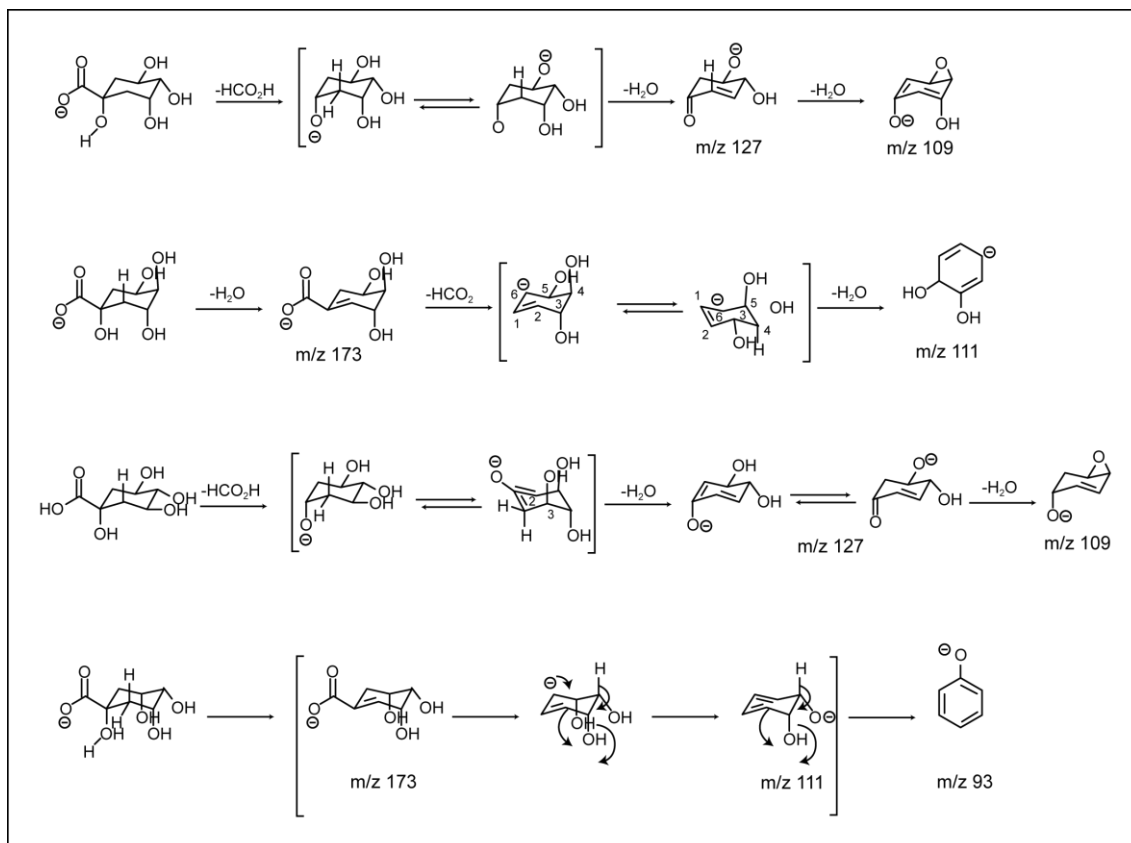


Figura 23 - Padrão de fragmentação do ácido quínico no modo de ionização negativo (Deshpande et al., 2016).

O íon de  $m/z$  633  $[M-H]^-$  foi encontrado nos tempos de retenção 5,23, 5,96 e 6,71 minutos, com perfis de fragmentação semelhantes (Figura 24), podendo tratar-se de isômeros da mesma molécula do composto galoil-hexahidroxidifenil-glicose, produzindo os fragmentos  $m/z$  481  $[M-H-152]^-$  (perda de galoil) e  $m/z$  301  $[M-H-332]^-$  (perda de galoilglicose) (Zhu et al., 2015; Boulekbache-Makhlouf et al., 2013).

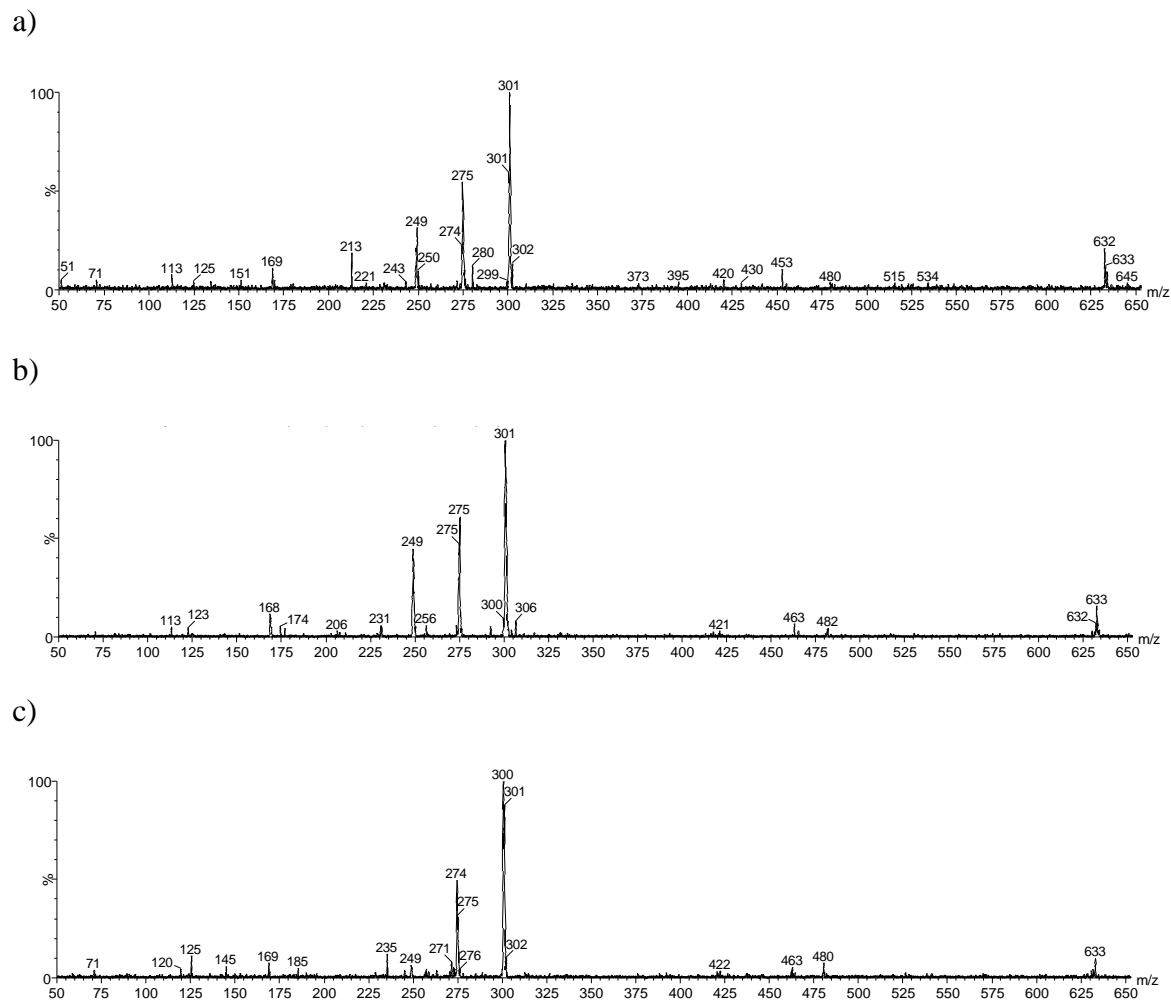


Figura 24 - Espectro de fragmentação ESI (-) - EM/EM do ião de  $m/z$  633 nos tempos de retenção a) 5,23 min; b) 5,96 min e c) 6,71 min. Energia de colisão 35 eV.

A Figura 25 apresenta o padrão de fragmentação proposto para um isômero de galoil-hexahidrodidifenil-glicose.

O composto número 3, que apresentou pico de ião precursor com  $m/z$  169  $[M-H]^-$  e fragmentos de  $m/z$  125, 124, 79 e 51, foi identificado como ácido gálico, por comparação do perfil de fragmentação com o disponibilizado na literatura (Lan et al., 2013). De acordo com estes autores, o ião  $m/z$  125 corresponde à perda de  $CO_2$  a partir do ião precursor.

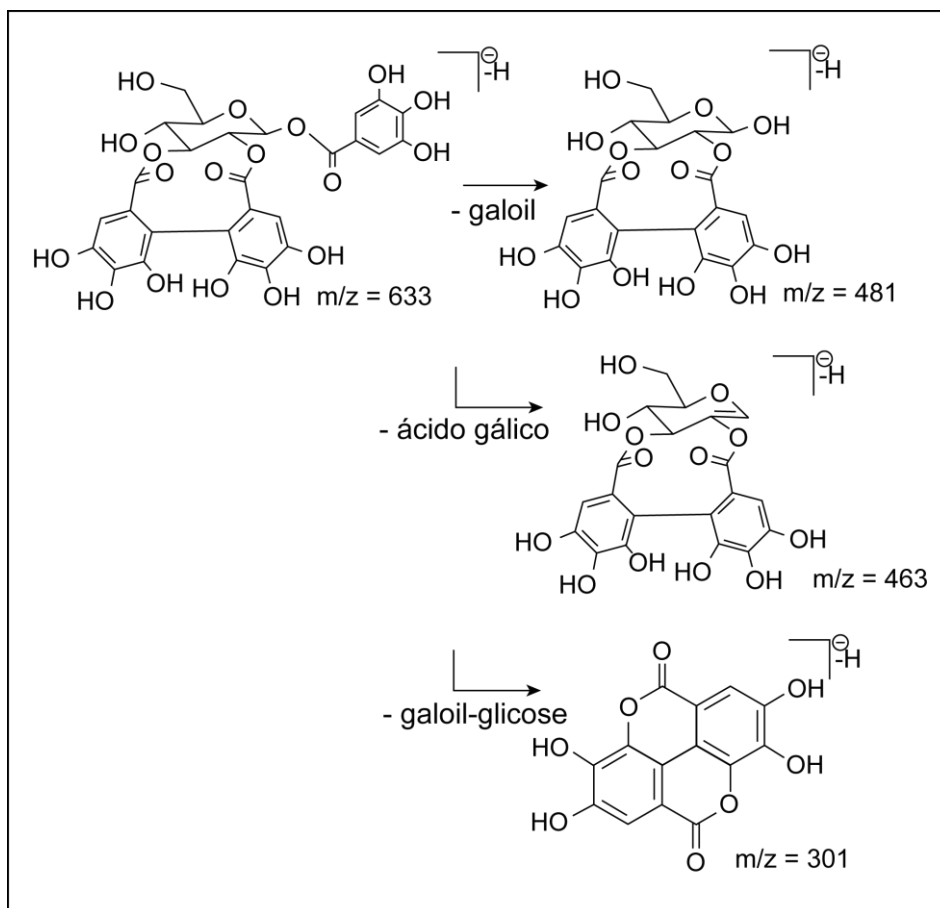
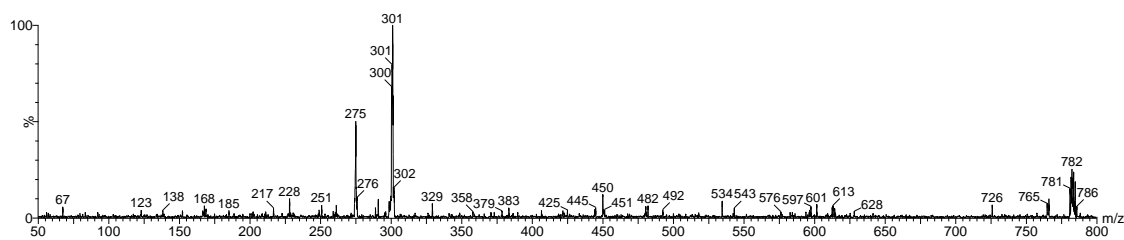


Figura 25 - Padrão de fragmentação de um isômero de galoil-hexahidroxidifenil-glicose (Santos et al. 2011).

O íon de  $m/z$  315  $[M-H]^-$ , encontrado no tempo de retenção 7,02 minutos, foi identificado como ácido protocatecuico glicosilado, produzindo o íon de  $m/z$  153  $[M-H-162]^-$ , por perda de uma unidade de hexose (glucose), correspondente ao fragmento  $C_6H_{10}O_5$ , por quebra da ligação glicosídica (Catarino et al., 2015).

De acordo com a informação da Figura 26 e Tabela 9, os compostos 7 e 8 podem ser compostos isoméricos, com o íon de  $m/z$  783  $[M-H]^-$ , produzindo os íons dos fragmentos  $m/z$  481  $[M-H-302]^-$  (perda de hexahidroxidifenila) e  $m/z$  301  $[M-H-482]^-$  (perda de hexahidroxidifenil-glicose), cujo padrão de fragmentação corresponde a uma estrutura bis(hexahidroxidifenil)-glicose (Zhu et al., 2015; Boulekbache-Makhlouf et al., 2013).

a)



b)

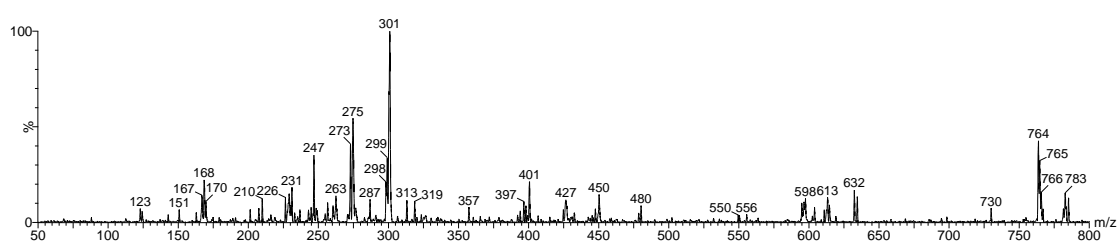


Figura 26 - Espectro de fragmentação ESI (-) - EM/EM do íon de  $m/z$  783 nos tempos de retenção a) 7,05 min e b) 7,23 min. Energia de colisão 35 eV.

O composto 9, que apresentou  $m/z$  de 353  $[M-H]^-$ , produzindo o fragmento principal com  $m/z$  191, correspondente à perda de uma unidade de cafeioílo  $C_9H_6O_3$ , foi identificado como sendo ácido clorogénico, tendo este composto sido já encontrado noutras espécies de eucalipto (Santos et al., 2011; Amakura et al., 2009). A Figura 27 apresenta o padrão de fragmentação proposto para o fragmento principal do ácido clorogénico.

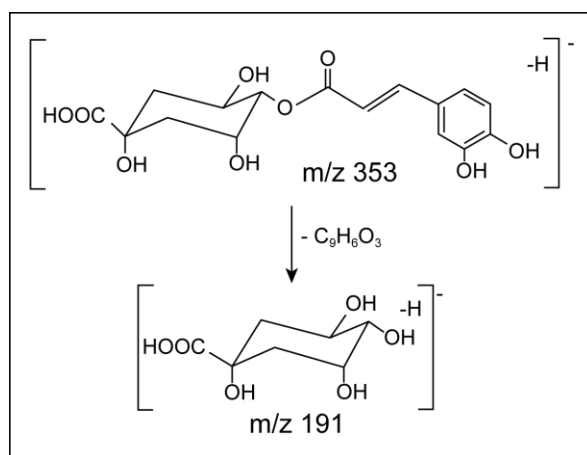


Figura 27 - Padrão de fragmentação proposto para o fragmento principal do ácido clorogénico. (Adaptado de Willems *et al.*, 2016).

O composto 10 mostrou pico de íão precursor com  $m/z$  301 [M-H]<sup>-</sup>, gerando os fragmentos de  $m/z$  229, 185, 173, 157 e 146 que, de acordo com a literatura, são característicos do ácido elágico (Santos et al., 2011).

O composto 11 de íão  $m/z$  477 [M-H]<sup>-</sup> apresenta um espectro de massa com fragmentos de  $m/z$  301, 179, 151 e 107, característico da quercetina 3-*O*-glucuronídeo. O fragmento principal de  $m/z$  301 [M-H-176]<sup>-</sup> corresponde à quercetina por quebra da ligação glicosídica e perda da unidade glucurónica (Massbank MSJ00037).

O composto 12 originou o íão de  $m/z$  463 [M-H]<sup>-</sup> com fragmentos de  $m/z$  301, 300, 271, 254, 179 e 151, sendo identificado como quercetina monoglicosilada, de acordo com a informação disponível na literatura (Abdel-Hameed et al., 2013).

O composto 13, por sua vez, mostrou um pico de íão precursor com  $m/z$  461 [M-H]<sup>-</sup> tendo sido identificado como kaempferol *O*-glucuronídeo por comparação do seu espectro de fragmentação com a informação disponível na literatura (Zhu et al., 2015). O fragmento principal de  $m/z$  285 [M-H-176]<sup>-</sup> foi identificado como kaempferol por perda de um fragmento C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>, correspondente à perda da unidade glucurónica por quebra da ligação glicosídica.

O metabólito quercetina, um dos principais flavonoides presente nas folhas de eucalipto e responsável pela cor dos materiais têxteis tingidos com os seus extratos (Mongkhorrattanasit, Kryštůfek, Wiener, et al., 2011; Mongkhorrattanasit, Kryštůfek & Wiener, 2011), foi identificado no extrato de eucalipto como sendo o composto referente ao íão precursor com  $m/z$  301, o qual apresentou os fragmentos  $m/z$  273, 257, 229, 179, 151, 107, característicos deste composto (Wang et al., 2015).

#### 4.2.4 Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros RMN dos extratos de casca de cebola e de folhas de eucalipto evidenciaram que qualquer um dos extratos era uma mistura complexa. Contudo, foi possível identificar prótons hidroxílicos aromáticos na região de 6,0-8,0 ppm em dimetilsulfóxido, que não estão presentes nas amostras realizadas em água deuterada, sendo estes resultados compatíveis com as estruturas identificadas por CLAE/EM-EM, baseadas em quercetina e compostos análogos.



Nos espectros obtidos em água deuterada, foi possível verificar a presença de sinais na região de 3,0 - 4,5 ppm, compatíveis com a presença de anéis de glucose (para os extratos de casca de cebola e eucalipto) e parte alifática do ácido clorogénico e unidade glucuronídeo (para o extrato de eucalipto).

#### 4.3 Caracterização microbiológica dos extratos de casca de cebola e de folhas de eucalipto

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 10, os extratos de folhas de eucalipto apresentaram atividade contra os vários microrganismos testados, nomeadamente *E. coli*, *S. aureus* e *C. albicans*. O maior efeito inibitório foi observado para a bactéria *S. aureus*, seguido da levedura *C. albicans*. Estes resultados estão de acordo com os trabalhos de Behbahani et al. e Youssef et al. que determinaram as CIMs do extrato aquoso de eucalipto para as bactérias *E. coli* e *S. aureus* e verificaram que o extrato produziu uma ação mais intensa na bactéria Gram-positiva *S. aureus* (Behbahani et al., 2013; Youssef et al., 2015). Outros estudos mostraram que o extrato aquoso de folhas de eucalipto foi eficaz na inibição de *C. albicans*, mesmo em concentrações inferiores às utilizadas neste trabalho (Science & Shestco, 2011; Dehbashi et al., 2017).

O extrato de casca de cebola, por sua vez, apresentou atividade somente contra a bactéria *S. aureus*. Considerando que não foram encontrados estudos relacionados com a atividade antimicrobiana do extrato aquoso de cascas de cebola e que este é essencialmente composto por quercetina e seus derivados glicosilados, como já discutido em 4.2.2, é possível relacionar esses resultados com o trabalho de Santas et al. que avaliou a atividade antimicrobiana do extrato da polpa de três espécies de cebolas e da quercetina pura. Neste, a atividade antimicrobiana contra bactérias Gram-positivas e Gram-negativas e contra a levedura *C. albicans* foi avaliada usando o método de microdiluição em placas. Os resultados mostraram que *S. aureus* foi relativamente sensível ao extrato de cebola e à quercetina, enquanto *E. coli* se mostrou resistente até à concentração máxima testada e *C. albicans* mostrou-se insensível tanto ao extrato de cebola quanto à quercetina (Santas et al., 2010).

Tendo algumas das amostras tingidas com os extratos de folhas de eucalipto e de casca de cebola sofrido um tratamento prévio com quitosano, procedeu-se também à avaliação da atividade antimicrobiana da solução de quitosano (1,5% p/v) utilizada nesse

tratamento. Os resultados obtidos permitiram concluir que a mesma apresentou atividade contra todos os microrganismos anteriormente citados, sendo no entanto a sua ação menos eficaz no caso de *C. albicans*, como se pode constatar pela análise das concentrações inibitória e letal mínima, apresentadas na Tabela 10. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Raafat e Sahl, cujos trabalhos demonstraram que o espectro de atividade antimicrobiana do quitosano e seus derivados inclui fungos, leveduras e bactérias filamentosas, sendo mais ativo contra bactérias Gram-positivas do que Gram-negativas (Raafat & Sahl, 2009).

Tabela 10 - CIM e CLM dos extratos de casca de cebola e de folhas de eucalipto e da solução de quitosano, contra as estirpes *E. coli*, *S. aureus* e *C. albicans*

Amostra	<i>E. coli</i>		<i>S. aureus</i>		<i>C. albicans</i>	
	CIM	CLM	CIM	CLM	CIM	CLM
Extrato de casca de cebola	*	*	6,2 gL <sup>-1</sup>	≥25 gL <sup>-1</sup>	*	*
Extrato de folhas de eucalipto	25 gL <sup>-1</sup>	25 gL <sup>-1</sup>	3,1 gL <sup>-1</sup>	12,5 gL <sup>-1</sup>	3,1 gL <sup>-1</sup>	> 25 gL <sup>-1</sup>
Solução de quitosano	0,23 gL <sup>-1</sup>	0,23 gL <sup>-1</sup>	0,12 gL <sup>-1</sup>	0,12 gL <sup>-1</sup>	7,5 gL <sup>-1</sup>	7,5 gL <sup>-1</sup>

\* Sem atividade antimicrobiana para as concentrações testadas

#### 4.4 Desenvolvimento e otimização dos processos de tingimento

Passar-se-ão de seguida a apresentar os resultados obtidos nos ensaios destinados à otimização dos processos de tingimento de fibras de algodão e poliamida com extratos de folhas de eucalipto e de casca de cebola.

##### 4.4.1 Influência da temperatura no rendimento tintorial

Apresentam-se de seguida os resultados obtidos na avaliação da influência da temperatura, no tingimento do algodão e da poliamida com os extratos de folhas de eucalipto (Figuras 28 e 29 respectivamente) e de casca de cebola (Figuras 30 e 31 respectivamente).

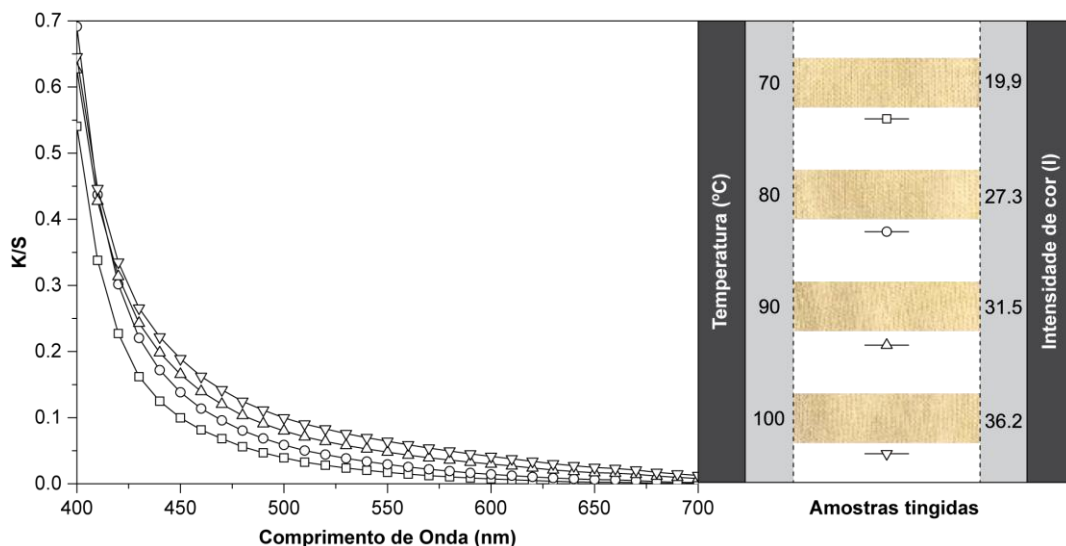


Figura 28 - Tingimento do algodão com extrato de folhas de eucalipto ( $20 \text{ gL}^{-1}$ ) - Curvas K/S, Intensidade de cor e amostras tingidas às diferentes temperaturas testadas.

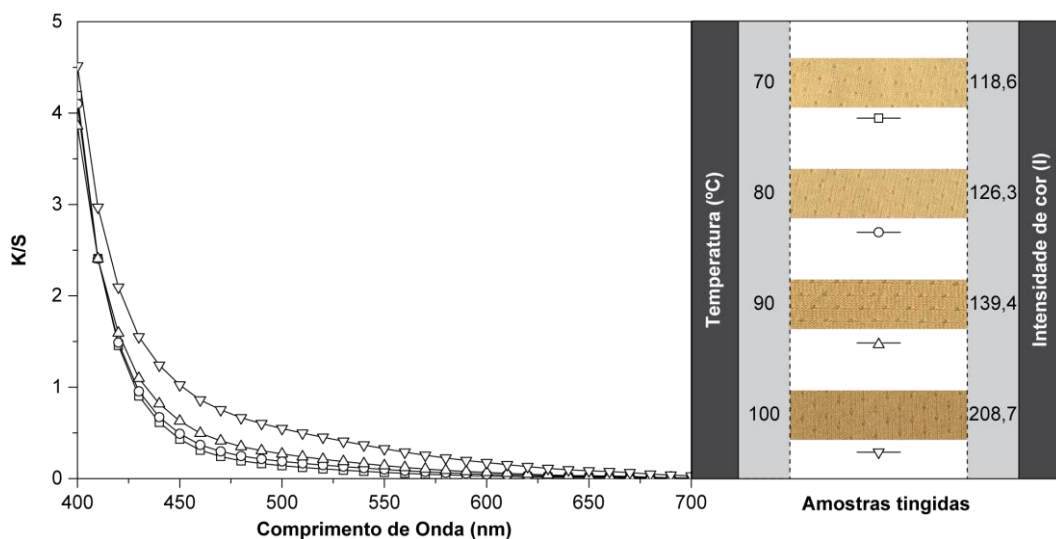


Figura 29 - Tingimento da poliamida com extrato de folhas de eucalipto ( $20 \text{ gL}^{-1}$ ) - Curvas K/S, Intensidade de cor e amostras tingidas às diferentes temperaturas testadas.

Pela análise dos resultados apresentados nas Figuras 28 a 31 é possível concluir que, em todos os casos, o aumento da temperatura de tingimento favoreceu o rendimento tintorial, tal como se pode constatar pelas curvas de K/S e pela intensidade de cor (I) das várias amostras tingidas. Pode assim concluir-se que, em todos os sistemas fibra/corante testados, a amostra tingida a  $100 \text{ °C}$  foi aquela que apresentou o melhor rendimento colorístico. Este comportamento pode ser atribuído à maior energia cinética das moléculas de corante a temperaturas mais elevadas e, consequentemente, à maior capacidade de migração que as mesmas apresentam nestas condições (Ali et al., 2009;

Nasrizadeh et al., 2012). O aumento na mobilidade dos íons de corante com a temperatura, aumenta o número de moléculas que interagem com os sítios ativos na superfície dos materiais (Chairat et al., 2008), aumentando consequentemente o rendimento tintorial para tempos de tratamento compatíveis com as condições de tingimento utilizadas.

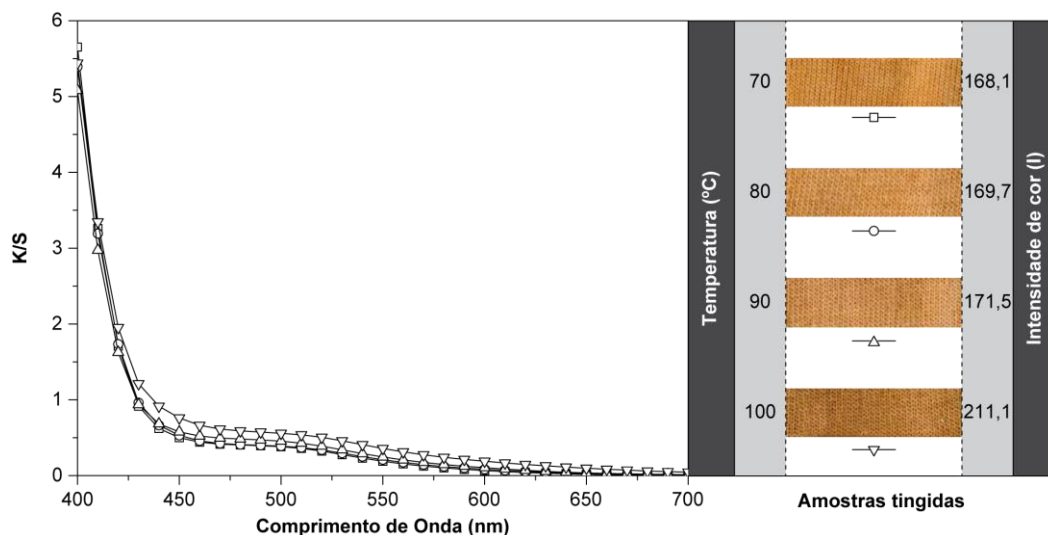


Figura 30 - Tingimento do algodão com extrato de casca de cebola ( $10 \text{ gL}^{-1}$ ) - Curvas K/S, Intensidade de cor e amostras tingidas às diferentes temperaturas testadas.

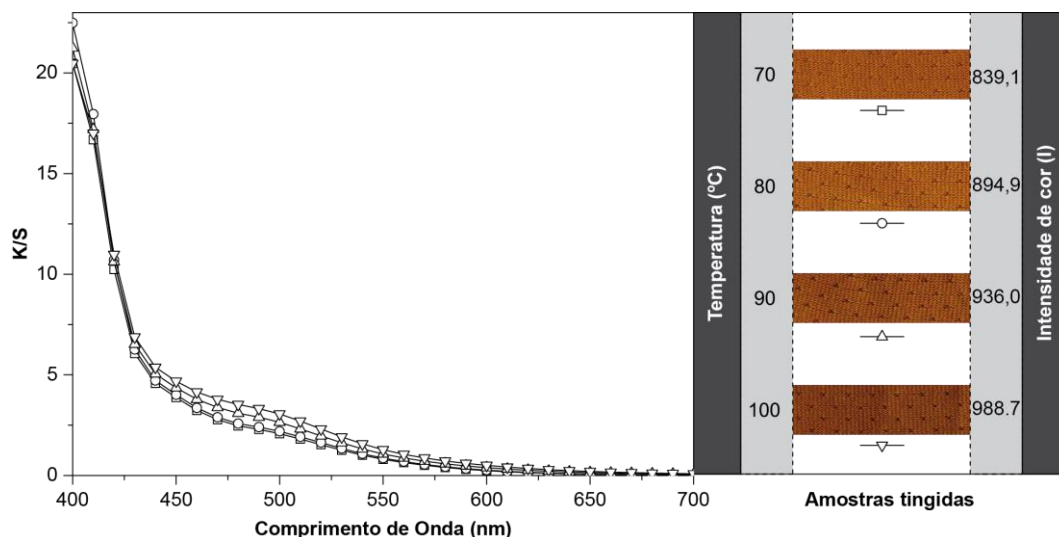


Figura 31 - Tingimento da poliamida com extrato de casca de cebola ( $10 \text{ gL}^{-1}$ ) - Curvas K/S, Intensidade de cor e amostras tingidas às diferentes temperaturas testadas.

Constata-se também que o efeito da temperatura no rendimento tintorial é mais pronunciado no tingimento do algodão, independentemente do tipo de extrato utilizado.

O facto de a temperatura mais baixa de tingimento testada (70 °C) se situar acima da temperatura de transição vítrea da poliamida, quando saturada com água ( $\approx 40$  °C) (Broadbent, 2001), faz com que a mobilidade das cadeias poliméricas seja já acentuada nessas condições, o que facilita a difusão do corante nas fibras, permitindo que o equilíbrio seja alcançado em períodos de tempo mais curtos. No caso do algodão, cujo mecanismo de tingimento pode ser explicado pelo modelo de matriz rígida porosa (Burkinshaw, 2015) e não pelo modelo dos volumes livres, como acontece com a poliamida, o aumento da temperatura contribui essencialmente para aumentar a energia cinética das moléculas de corante e dessa forma aumentar a velocidade de tingimento, fazendo com que o equilíbrio seja alcançado tão mais rapidamente quanto maior for a temperatura utilizada.

Uma vez que as alterações estruturais produzidas nas fibras de poliamida à temperatura de 70 °C permitem velocidades de tingimento bastante superiores às obtidas no tingimento do algodão nas mesmas condições, o tempo necessário para que se atinja o equilíbrio será bastante inferior ao necessário no caso do tingimento do algodão. Assim, para temperaturas abaixo dos 100 °C e para períodos de tempo relativamente curtos, o rendimento tintorial obtido no tingimento da poliamida encontrar-se-á menos dependente da temperatura do que o obtido no tingimento do algodão.

#### 4.4.2 Influência do pH no rendimento tintorial

Os resultados obtidos na avaliação da influência do pH no tingimento da poliamida e do algodão com extratos de folhas de eucalipto e de casca de cebola, mostram que o rendimento tintorial diminui com o aumento do pH da solução de tingimento, verificando-se que, independentemente do sistema fibra/corante em questão, os melhores resultados foram obtidos em condições ácidas, conforme o demonstram as curvas de K/S e as intensidades de cor (I) apresentados nas Figuras 32 a 35.

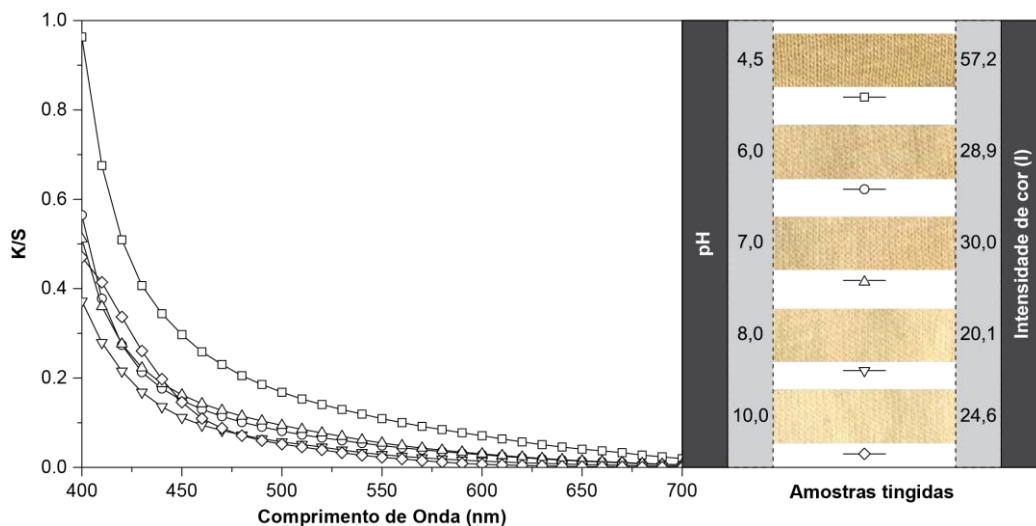


Figura 32 - Tingimento do algodão com extrato de folhas de eucalipto ( $20 \text{ gL}^{-1}$ ) - Curvas K/S, Intensidade de cor e amostras tingidas aos diferentes valores de pH testados.

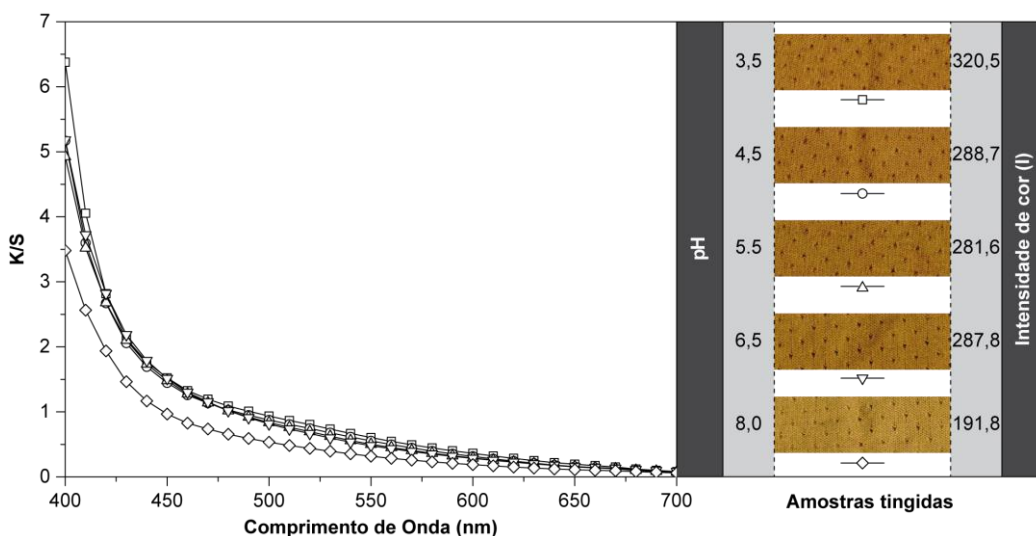


Figura 33 - Tingimento da poliamida com extrato de folhas de eucalipto ( $20 \text{ gL}^{-1}$ ) - Curvas K/S, Intensidade de cor e amostras tingidas aos diferentes valores de pH testados.

No tingimento da poliamida com o extrato de folhas de eucalipto, os melhores resultados foram obtidos para valores de pH entre 3,5 - 6,5, tendo a intensidade de cor alcançado o valor mais elevado a pH 3,5 (Figura 33). No tingimento com o extrato de casca de cebola, o rendimento tintorial mais elevado foi obtido no intervalo de pH entre 3,5 - 5,5, tendo o melhor resultado sido obtido a pH 3,5 (Figura 35). Por sua vez, no tingimento do algodão,

os melhores resultados foram obtidos a pH 4,5 para o tingimento com extrato de eucalipto (Figura 32) e a pH 4,0 no tingimento com extrato de casca de cebola (Figura 34).

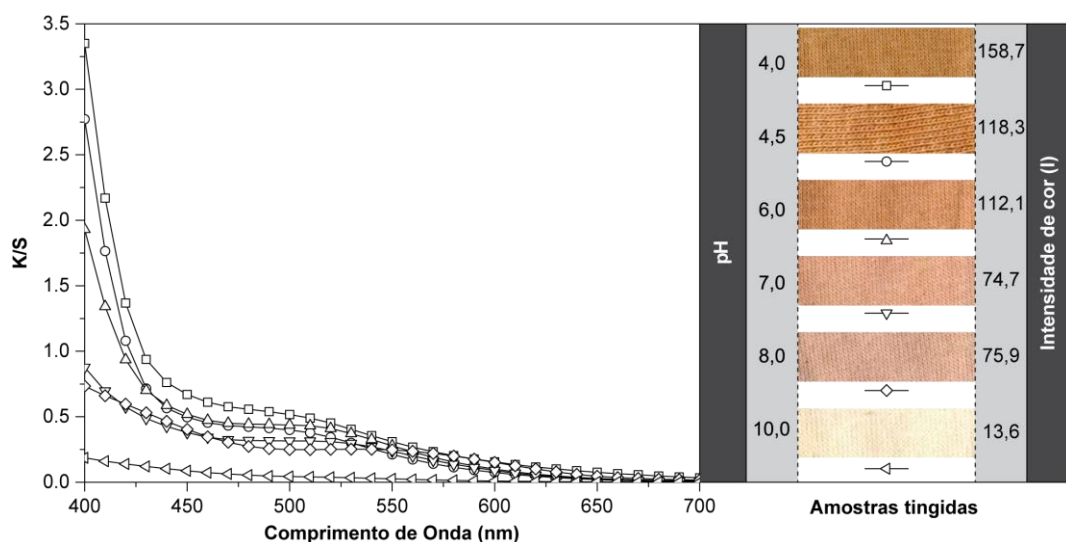


Figura 34 - Tingimento do algodão com extrato de casca de cebola ( $10 \text{ gL}^{-1}$ ) - Curvas K/S, Intensidade de cor e amostras tingidas aos diferentes valores de pH testados.

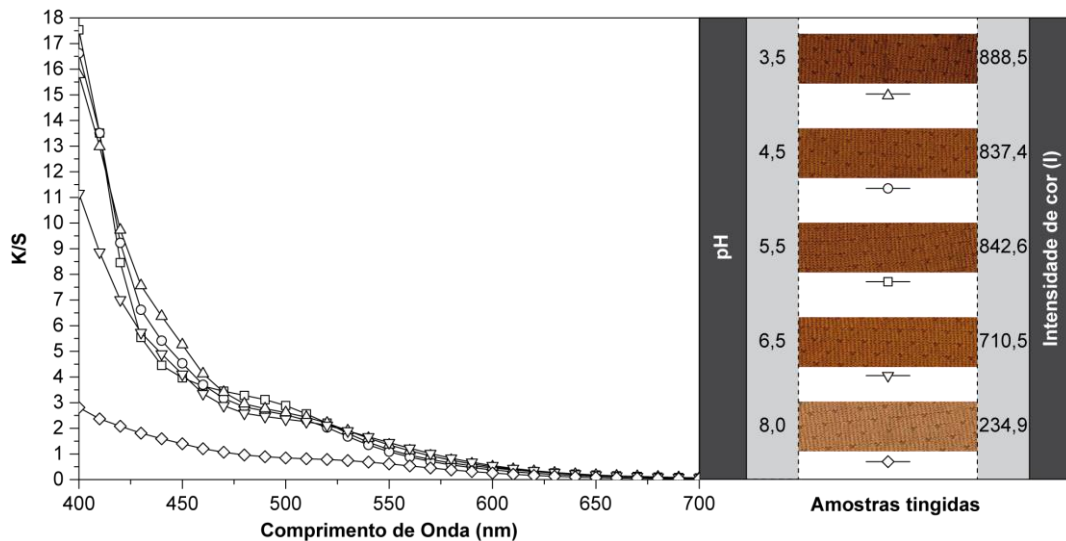


Figura 35 - Tingimento da poliamida com extrato de casca de cebola ( $10 \text{ gL}^{-1}$ ) - Curvas K/S, Intensidade de cor e amostras tingidas aos diferentes valores de pH testados.

No caso do algodão, a influência do pH da solução de tingimento na intensidade da cor das amostras tingidas e conseqüentemente no rendimento tintorial obtido está relacionada com as interações iônicas entre os iões em solução e os grupos químicos presentes na

superfície da fibra (Ali et al., 2013). Alguns dos grupos hidroximetilo (-CH<sub>2</sub>OH) presentes nas fibras de algodão são naturalmente oxidados, formando grupos carboxílicos, razão pelo que as fibras celulósicas adquirem geralmente uma carga ligeiramente negativa quando imersas em soluções aquosas. Se o pH da solução se situar acima de 8, alguns dos grupos hidroxilo presentes nas cadeias laterais dos grupos hidroximetilo também podem ionizar, aumentando significativamente a carga negativa da fibra. Contendo os extratos de folhas de eucalipto e de casca de cebola, um elevado número de grupos fenólicos, como ficou anteriormente comprovado, estes também adquirem carga negativa em solução aquosa (Needles, 1986). A existência de um potencial elétrico negativo na superfície das fibras celulósicas contribui assim para repelir os aniões corantes dificultando a sua adsorção.

No entanto, para valores de pH inferiores a 4, os grupos carboxilo e hidroxilo existentes ao longo das cadeias poliméricas das fibras encontram-se pouco ionizados, o que reduz consideravelmente o potencial elétrico negativo à superfície do material e conseqüentemente a ação repulsiva sobre os aniões corante. Nestas condições, as moléculas de corante podem mais facilmente alcançar a superfície das fibras de algodão e interagir com elas, através da formação de ligações de hidrogénio, juntamente com algumas interações ião-dípolo. Assim, podemos concluir que a formação de uma carga negativa na superfície adsorvente da celulose a pH alcalino, dificulta a adsorção dos extratos de folhas de eucalipto e de casca de cebola, sendo essa a razão pela qual se obtém um rendimento colorístico mais elevado quando o tingimento se realiza em condições ácidas (Rattanaphani et al., 2007).

No que se refere ao tingimento da poliamida, o maior rendimento tintorial obtido em condições ácidas pode ser atribuído às características estruturais do corante e da fibra (Lokhande & Dorugade, 1999), assumindo a atração eletrostática entre os aniões corante e os grupos amina terminais da fibra, protonados em meio ácido, um papel predominante no processo de adsorção do corante (Needles, 1986). No entanto, quando o pH da solução de tingimento aumenta, o grau de protonação dos grupos amina terminais reduz-se consideravelmente, levando a uma diminuição da atração eletrostática entre os aniões corante e a fibra, o que reduz o número de moléculas que com elas interagem e formam ligações químicas e, conseqüentemente, o rendimento tintorial do processo também diminui.



Quando o tingimento se realiza a pH alcalino, os grupos  $\text{NH}_2$  terminais praticamente não se encontram ionizados. No entanto, os grupos  $\text{COOH}$  presentes na fibra ionizam em meio alcalino, adquirindo as fibras de poliamida carga negativa nestas condições. Quando tal acontece, manifestam-se fenómenos de repulsão eletrostática entre a fibra carregada negativamente e os aniões corante, dificultando a aproximação destes às fibras para que possa ocorrer a formação de ligações químicas entre eles (Burkinshaw, 2015). Assim, nestas condições o rendimento tintorial diminui substancialmente, como se pode constatar pela análise dos resultados apresentados nas Figuras 33 e 35.

A análise das amostras tingidas nas diferentes condições testadas permite também constatar que as tonalidades obtidas se alteram significativamente em função do pH da solução de tingimento, situação que se confirma pela existência de cruzamentos nas curvas de K/S das amostras tingidas e que se traduz em variações substanciais nas respetivas coordenadas cromáticas, apresentadas nas Figuras 36 a 39.

Pela análise das coordenadas cromáticas das amostras tingidas é possível constatar que, independentemente do sistema fibra/corante em questão, o tingimento em meio ácido produziu tonalidades mais escuras, traduzidas na redução do valor da coordenada  $L^*$  (luminosidade), fruto de uma maior absorção de matéria corante por parte das fibras. Por outro lado, as amostras tingidas em meio ácido, apresentam-se mais avermelhadas (aumento da coordenada  $a^*$ ), quando comparadas com as amostras tingidas em pH alcalino.

As amostras de algodão tingidas com extrato de folhas de eucalipto apresentaram tonalidades mais avermelhadas a pH 7,0 e mais amareladas a pH 10,0 (Figura 36). Por sua vez, as amostras de poliamida, tingidas com o mesmo tipo de extrato, tornaram-se progressivamente mais amareladas (aumento da coordenada  $b^*$ ), quando o pH evolui de 3,5 para 6,5, voltando, no entanto, a adquirir uma tonalidade menos amarelada quando tingidas a pH 8,0 (Figura 37).

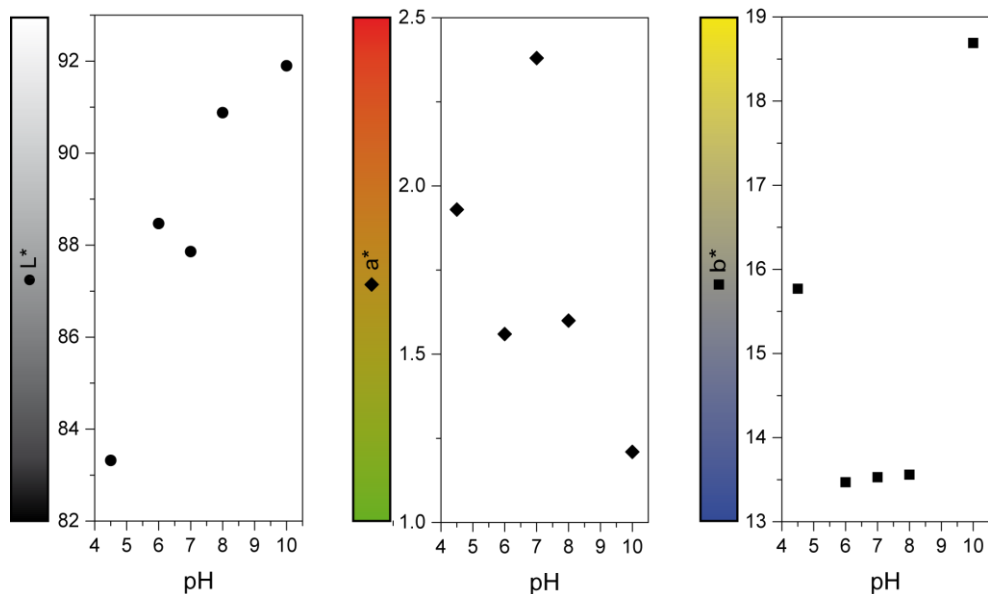


Figura 36 - Alteração das coordenadas cromáticas CIELab das amostras de algodão tingidas com o extrato de folhas de eucalipto, em função do pH da solução de tingimento.

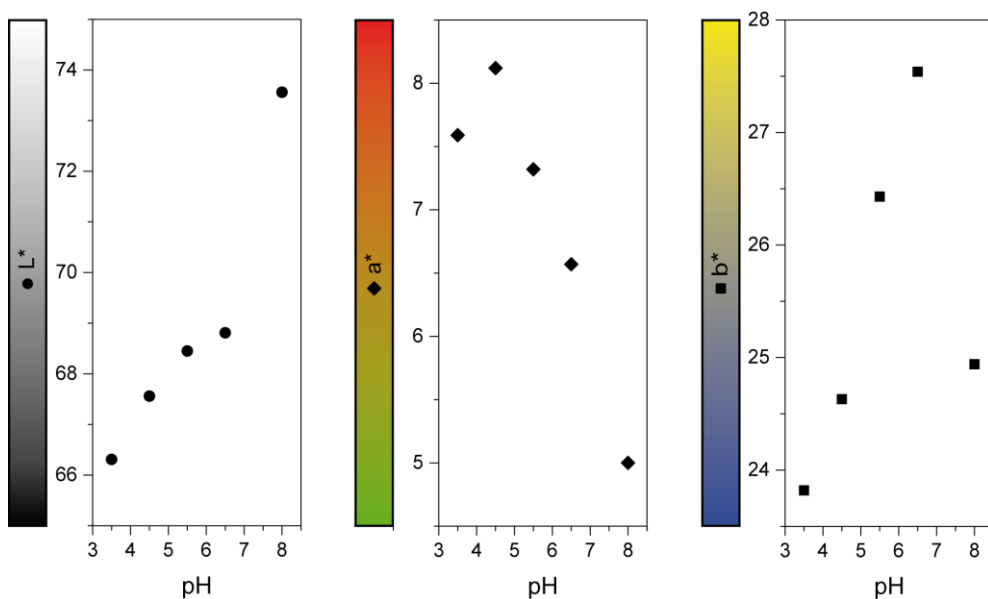


Figura 37 - Alteração das coordenadas cromáticas CIELab das amostras de poliamida tingidas com o extrato de folhas de eucalipto, em função do pH da solução de tingimento.

No que se refere ao tingimento do algodão com o extrato de casca de cebola, registaram-se também variações de tonalidade significativas em função do pH da solução de tingimento (Figura 38). Assim, os tingimentos realizados a pH 8,0 e 10,0 produziram tonalidades menos vermelhas e menos amarelas em comparação com os demais valores

de pH. No tingimento da poliamida com extrato de casca de cebola, por sua vez, não se registaram grandes diferenças de tonalidade no intervalo de pH ácido testado, verificando-se, no entanto, que a amostra tingida a pH alcalino se apresentou menos vermelha e menos amarela que as demais (Figura 39).

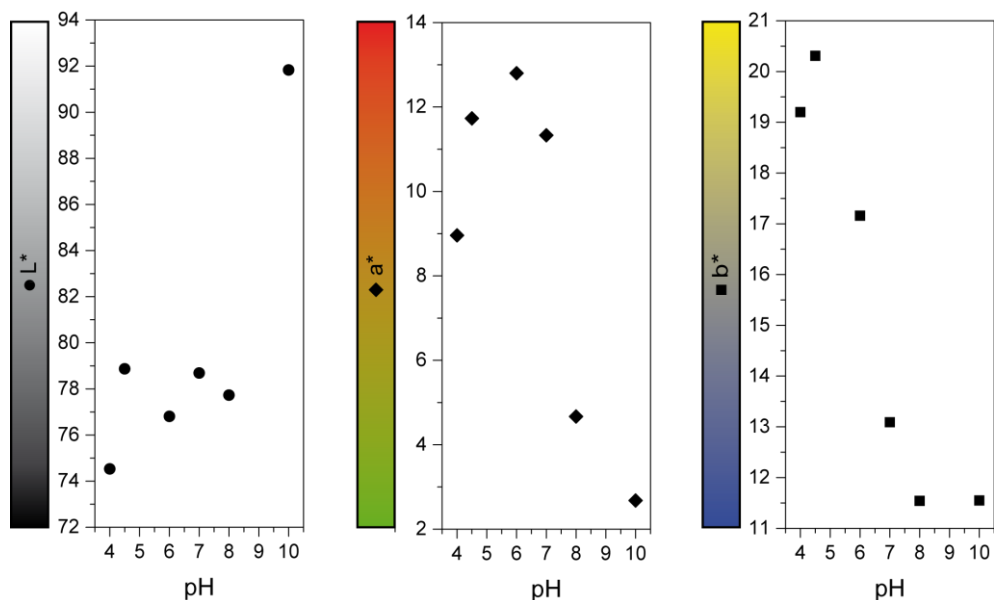


Figura 38 - Alteração das coordenadas cromáticas CIELab das amostras de algodão tingidas com o extrato de casca de cebola, em função do pH da solução de tingimento.

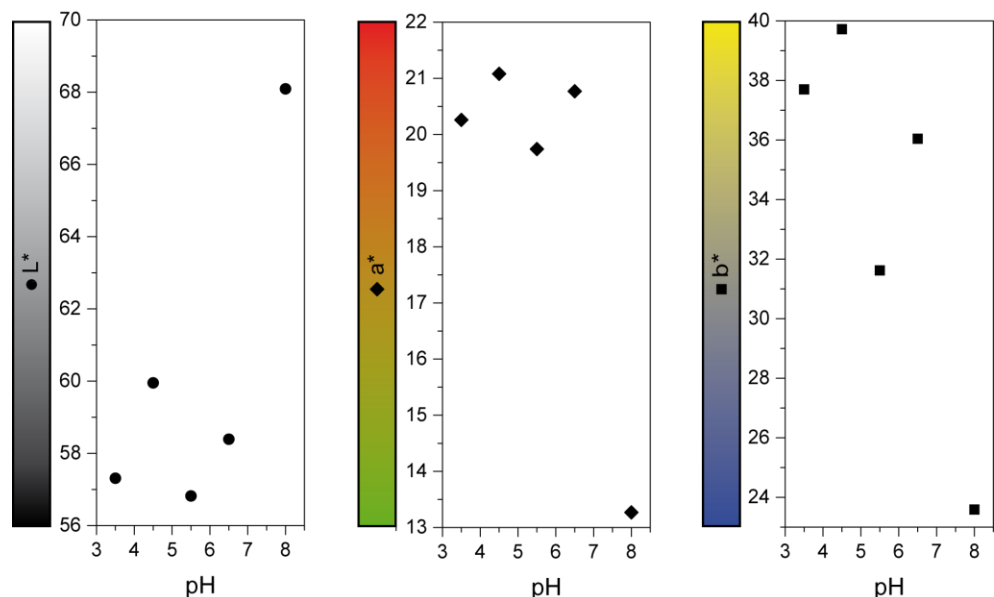


Figura 39 - Alteração das coordenadas cromáticas CIELab das amostras de poliamida tingidas com extrato de casca de cebola, em função do pH da solução de tingimento.

### 4.4.3 Influência dos eletrólitos neutros no rendimento tintorial

Os resultados obtidos na avaliação da influência do sal no tingimento do algodão com os extratos de folhas de eucalipto e de casca de cebola encontram-se representados nas Figuras 40 e 41.

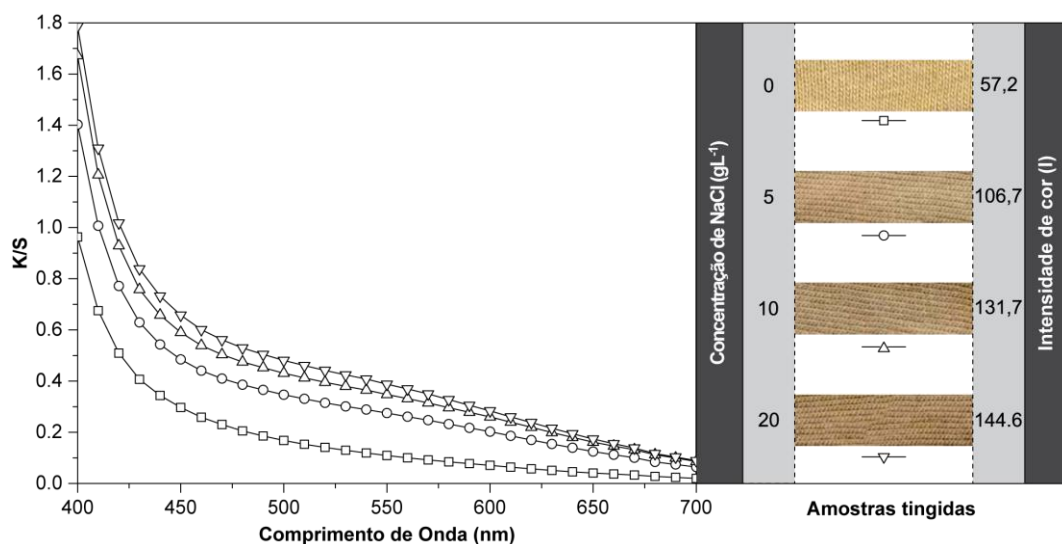


Figura 40 - Tingimento do algodão com extrato de folhas de eucalipto (20 gL<sup>-1</sup>) - Curvas K/S, Intensidade de cor e amostras tingidas com diferentes concentrações de NaCl.

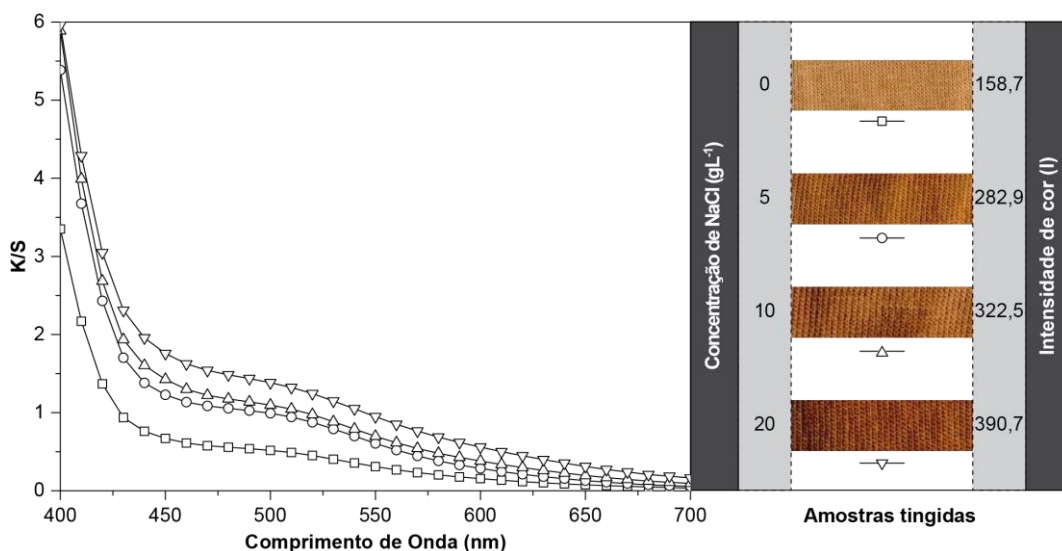


Figura 41 - Tingimento do algodão com extrato de casca de cebola (10 gL<sup>-1</sup>) - Curvas K/S, Intensidade de cor e amostras tingidas com diferentes concentrações de NaCl.

Pela análise dos resultados apresentados nas Figuras 40 e 41 é possível verificar que para a mesma concentração de extrato aplicado, a adição de sal à solução de tingimento permite aumentar a intensidade de cor das amostras de algodão tingidas, independentemente de se tratar do extrato de folhas de eucalipto ou do extrato de casca de cebola. É, no entanto, importante notar que a ação do sal é mais pronunciada para concentrações até  $10 \text{ gL}^{-1}$ , verificando-se que para concentrações superiores o incremento na intensidade de cor é pouco significativo, em especial no caso do extrato de folhas de eucalipto. A explicação para estes resultados reside no facto de a adição de sal à solução de tingimento conduzir a uma neutralização parcial da carga elétrica negativa que as fibras de algodão apresentam quando imersas em solução aquosa. Assim, a adsorção de iões sódio provenientes da dissociação do NaCl reduz o potencial elétrico negativo da superfície e conseqüentemente a repulsão dos aniões corante, o que permite aumentar o rendimento tintorial nestas condições (Ali et al., 2009). Resultados semelhantes foram reportados por Rattanaphani *et al.* (2007) para o tingimento de algodão com o corante laca, obtido através do inseto *Coccus laccae*, no qual foi adicionado NaCl ao banho de tingimento para promover a adsorção do corante aniónico às fibras de celulose.

#### 4.4.4 Influência do pré-tratamento do algodão com quitosano no rendimento tintorial

O pré-tratamento do algodão com uma solução aquosa de quitosano (1,5% p/v) acidificada com 2% de ácido acético conduziu a um aumento significativo do rendimento tintorial obtido no posterior tingimento com extratos de folhas de eucalipto e de casca de cebola, conforme se pode confirmar através dos resultados apresentados nas Figuras 42 e 43. Como se pode constatar pelos resultados obtidos, os valores de K/S e a intensidade de cor das amostras pré-tratadas com quitosano, são consideravelmente superiores aos das amostras branqueadas tingidas com a mesma concentração de extrato, na presença e ausência de NaCl, situação que evidencia um considerável aumento do rendimento tintorial associado à realização do pré-tratamento com quitosano.

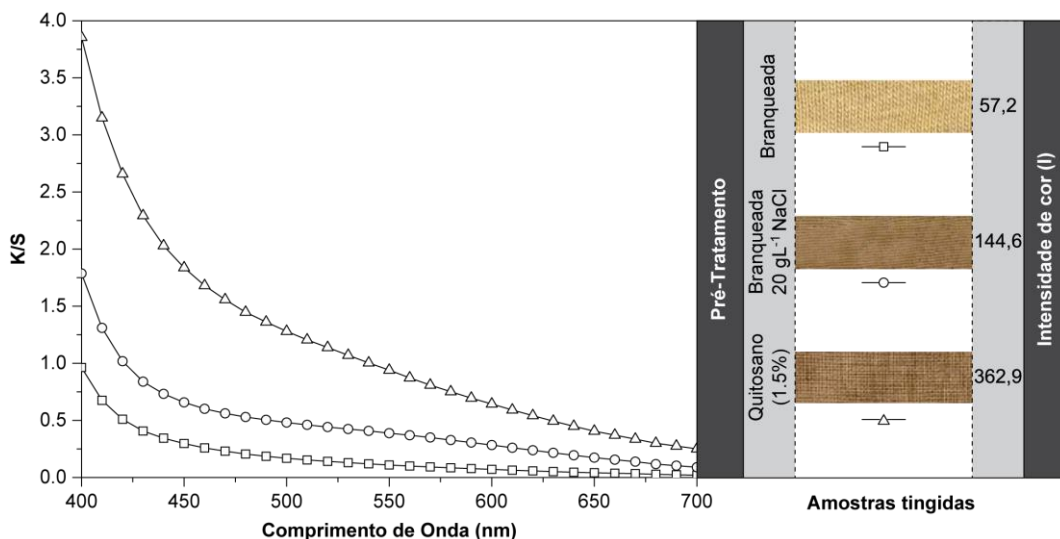


Figura 42 - Tingimento do algodão com extrato de folhas de eucalipto ( $20 \text{ gL}^{-1}$ ) - Curvas K/S, Intensidade de cor e amostras com e sem pré-tratamento com quitosano, tingidas na presença e ausência de NaCl.

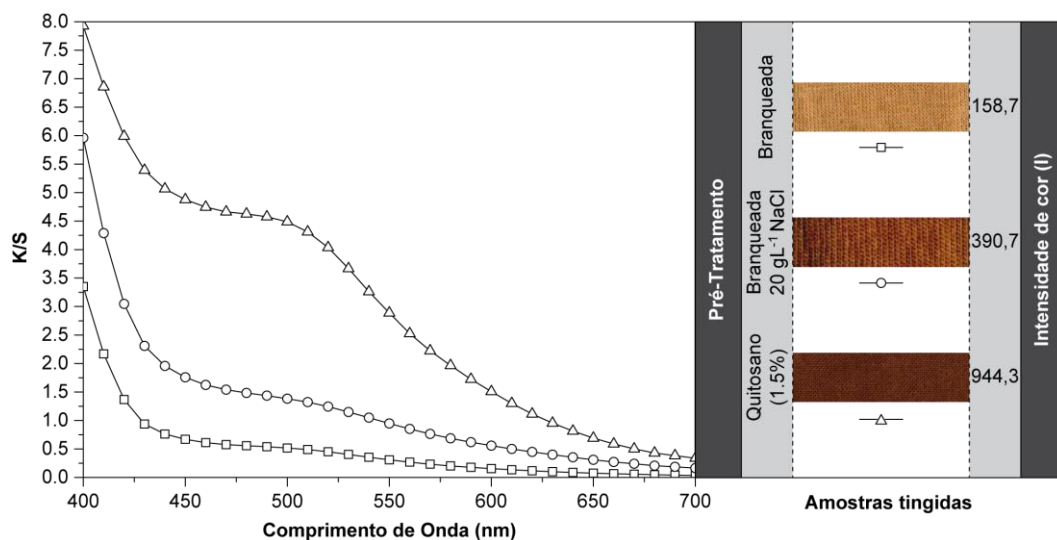


Figura 43 - Tingimento do algodão com extrato de casca de cebola ( $10 \text{ gL}^{-1}$ ) - Curvas K/S, Intensidade de cor e amostras com e sem pré-tratamento com quitosano, tingidas na presença e ausência de NaCl.

Estes resultados podem ser explicados pela reticulação ocorrida entre o polímero e a fibra, da qual resultou a formação de grupos catiónicos na superfície do algodão (Bhuiyan et al., 2014). O quitosano contém grupos amina,  $-\text{NH}_2$ , que se encontram protonados ( $-\text{NH}_3^+$ ) em meio ácido. Acresce o facto de a pH inferior a 4, os grupos carboxílicos e os grupos hidroxilo na celulose não se encontrarem ionizados. Assim, após o pré-tratamento

do algodão com quitosano e sob condições ácidas, desenvolve-se um potencial elétrico positivo na superfície do material que aumenta a atração eletrostática entre as fibras e os compostos fenólicos dos extratos de corante, com carácter aniónico, potenciando dessa forma o estabelecimento de ligações de hidrogénio e de interações iónicas entre eles (Kim, 2006; Rattanaphani et al., 2007). Desta forma, aumenta o número de moléculas de corante que interagem e formam ligações com as fibras melhorando o rendimento tintorial do processo.

Como se pode constatar, o rendimento tintorial obtido após a realização do pré-tratamento com quitosano foi significativamente superior ao obtido na presença de NaCl, podendo daí concluir-se que o quitosano é capaz de substituir com sucesso a aplicação de grandes quantidades de sal no processo de tingimento. Tratando-se de um polímero natural, que não apresenta riscos para o meio ambiente ao contrário daquilo que acontece com a utilização de elevadas quantidades de sal ou até de mordentes metálicos, a sua utilização neste contexto torna-se especialmente vantajosa, uma vez que contribui fortemente para aumentar a sustentabilidade do processo de tingimento.

#### 4.5 Caracterização dos materiais tingidos

Passar-se-á de seguida a apresentar os resultados obtidos nos ensaios destinados a efetuar a caracterização dos materiais tingidos com os extratos de eucalipto e de casca de cebola.

##### 4.5.1 Solidez à lavagem doméstica e industrial

Os resultados dos ensaios de solidez à lavagem doméstica e industrial, das amostras de algodão e poliamida tingidas com extratos de folhas de eucalipto e de casca de cebola, encontram-se representados nas Tabelas 11 e 12 respectivamente. Os índices de solidez à lavagem doméstica e industrial podem, na generalidade, ser considerados de razoáveis a bons, com exceção das amostras de algodão branqueado tingidas com casca de cebola, que apresentaram alteração de cor de grau 2-3 e manchamento das fibras de poliamida de grau 2 e das amostras de algodão branqueado tingidas com extrato de folhas de eucalipto, que apresentaram alteração de cor de grau 3.

Os índices de solidez à lavagem das fibras de poliamida foram bons, tanto para o tingimento com o extrato de folhas de eucalipto como para o tingimento com o extrato de

casca de cebola, tendo-se obtido grau 4 para alteração de cor e grau 3-4 a 5 para o manchamento dos testemunhos. Estes resultados estão em consonância com os reportados por Lokhande e Dorugade, nos seus estudos sobre o tingimento da poliamida com extratos aquosos de açafrão e casca de cebola (Lokhande & Dorugade, 1999).

Tabela 11 - Solidez à lavagem e à fricção das amostras de algodão e poliamida tingidas com extrato de folhas de eucalipto

Amostra	Solidez à lavagem							Solidez à fricção	
	Alteração de cor	Manchamento do testemunho						Seco	Húmido
		WO	PAC	PES	PA	CO	CA		
Poliamida	4	3-4	4	5	3-4	4-5	4-5	5	5
Algodão	3	3-4	4-5	5	3-4	4-5	4-5	4-5	4
Algodão pré-tratado com quitosano	4-5	4	4-5	4-5	4	4-5	4-5	5	4-5

Tabela 12 - Solidez à lavagem e à fricção das amostras de algodão e poliamida tingidas com extrato de casca de cebola

Amostra	Solidez à lavagem							Solidez à fricção	
	Alteração de cor	Manchamento do testemunho						Seco	Húmido
		WO	PAC	PES	PA	CO	CA		
Poliamida	4	3-4	4-5	5	3-4	4	4-5	5	4-5
Algodão branqueado	2-3	3	4-5	4-5	2	3-4	4	4-5	3-4
Algodão pré-tratado com quitosano	4-5	4	4-5	4-5	4	4-5	4-5	5	4

A solidez à lavagem das amostras de algodão tingidas com os dois extratos foi, no entanto, bastante melhor no caso das amostras submetidas ao pré-tratamento com quitosano. Estes resultados estão de acordo com os trabalhos de Lim e Hudson e de Chatha et al. e podem ser explicados pelo facto de a cationização da superfície das fibras celulósicas, resultante da aplicação de quitosano, contribuir para promover uma mais forte ligação entre a matéria corante e a fibra, devido à formação de ligações iónicas entre os grupos catiónicos do quitosano e os grupos aniónicos do corante. Essas ligações são muito mais fortes do que as ligações de hidrogénio e as forças de van der Waals que se estabelecem entre os corantes aniónicos e o algodão não tratado (Lim & Hudson, 2004; Chatha et al., 2016), tal como o comprovam as respetivas energias de ligação médias, 250 kJ mol<sup>-1</sup> nas interações iónicas, 20 kJ mol<sup>-1</sup> nas ligações de hidrogénio e 2 kJ mol<sup>-1</sup> nas ligações de van der Waals (Burkinshaw, 2015). Esta poderá ser uma das razões pelas quais a solidez à



lavagem na poliamida é superior à obtida para o algodão, uma vez que também neste caso ocorre a formação de ligações iónicas entre o corante e os grupos amina protonados presentes na poliamida. Acresce ainda o facto de a poliamida apresentar uma estrutura mais cristalina e compacta que as fibras de algodão, situação que dificulta a difusão do corante nas fibras à temperatura a que se realiza o ensaio (60 °C). Desta forma a remoção do corante das fibras torna-se mais difícil, o que aumenta os níveis de solidez à lavagem obtidos.

A análise dos resultados permite também concluir que, de uma forma geral, a solidez à lavagem das amostras tingidas com o extrato de folhas de eucalipto é superior à obtida nas amostras tingidas com extrato de casca de cebola. Pelo facto de o extrato de eucalipto apresentar na sua composição química um maior número de taninos e flavonoides, conforme ficou demonstrado nas seções 4.2.2 e 4.2.3 e manifestando estes grande capacidade para fixar o corante nas fibras, ao atuarem como mordentes (Mongkholrattanasit et al., 2013), será expectável que os melhores resultados obtidos neste caso se devam ao incremento na intensidade das forças de ligação corante-fibra que resulta da presença destes compostos no extrato de folhas de eucalipto.

#### 4.5.2 Solidez à fricção a seco e a húmido

A solidez à fricção a seco e a húmido pode ser considerada boa a muito boa para a generalidade das amostras tingidas com extrato de eucalipto, variando de grau 4 a 5 e razoável a muito boa para as amostras tingidas com extrato de casca de cebola, variando de grau 3-4 até 5.

No caso do algodão, a solidez à fricção das amostras pré-tratadas com quitosano foi ligeiramente superior quando comparada com os resultados obtidos no caso das amostras de algodão branqueadas. Resultados semelhantes foram reportados por Ali et al. para o tingimento de algodão com casca de cebola após pré-tratamento com quitosano, cuja solidez à fricção a húmido passou de grau 2, no caso do algodão tingido sem pré-tratamento, para grau 5, para o algodão tingido após pré-tratamento com quitosano (Ali et al., 2013). A melhoria dos níveis de solidez obtida neste caso pode ser atribuída às fortes ligações iónicas que se estabelecem entre o corante e o quitosano ligado ao algodão (Ratnapandian et al., 2013), de forma análoga à descrita em relação à solidez à lavagem.

Os índices de solidez à fricção a seco e a húmido das amostras de poliamida tingidas com os dois extratos podem ser considerados muito bons, variando de grau 4-5 a 5. Estes resultados estão de acordo com os trabalhos de Arora et al. relacionados com o tingimento da poliamida com corante natural extraído da planta *Arnebia nobilis*, nos quais obteve índices de grau 4-5 a 5 tanto para a fricção a seco como para a fricção a húmido (Arora et al., 2012). As fortes ligações que se estabelecem entre os corantes e as fibras de poliamida poderão também aqui estar na origem dos bons resultados obtidos.

#### 4.5.3 Solidez à luz

Os resultados obtidos na avaliação da solidez à luz das amostras de poliamida e algodão, tingidas com os extratos de folhas de eucalipto e de casca de cebola, encontram-se representados nas Figuras 44 e 45 respectivamente.

Os resultados apresentados descrevem a evolução da degradação da cor das amostras tingidas, traduzida na percentagem e velocidade de descoloração em função do tempo de irradiação, nas condições de avaliação descritas no ponto 3.6.3.

Pela análise dos resultados obtidos, pode verificar-se que a solidez à luz das amostras tingidas com os dois extratos é fraca, em especial quando aplicados nas fibras de algodão, atingindo-se neste caso percentagens de descoloração na ordem de 90% após 360 horas de exposição. No caso das amostras de poliamida, a solidez à luz melhora, uma vez que a degradação é neste caso menos intensa e mais lenta.

A análise dos resultados apresentados na Figura 44 permite verificar que as amostras de poliamida tingidas com extrato de folhas de eucalipto apresentaram uma descoloração negativa após as primeiras 24 horas de exposição, fruto de um incremento na intensidade de cor das amostras, possivelmente devido à degradação oxidativa da fibra por exposição à luz seguida de amarelecimento (Needles, 1986). Posteriormente, a descoloração foi, no entanto, aumentando ao longo do tempo de exposição devido à fotodegradação do corante.

Segundo Mather & Wardman (2015) e McIntyre (2005), a fotodegradação da poliamida e o consequente amarelecimento daí resultante é geralmente potenciada pela presença de aditivos nas fibras, nomeadamente deslustrantes como o  $\text{TiO}_2$ , que são normalmente aplicados durante o processo de extrusão, com o objetivo de conferir opacidade às fibras.

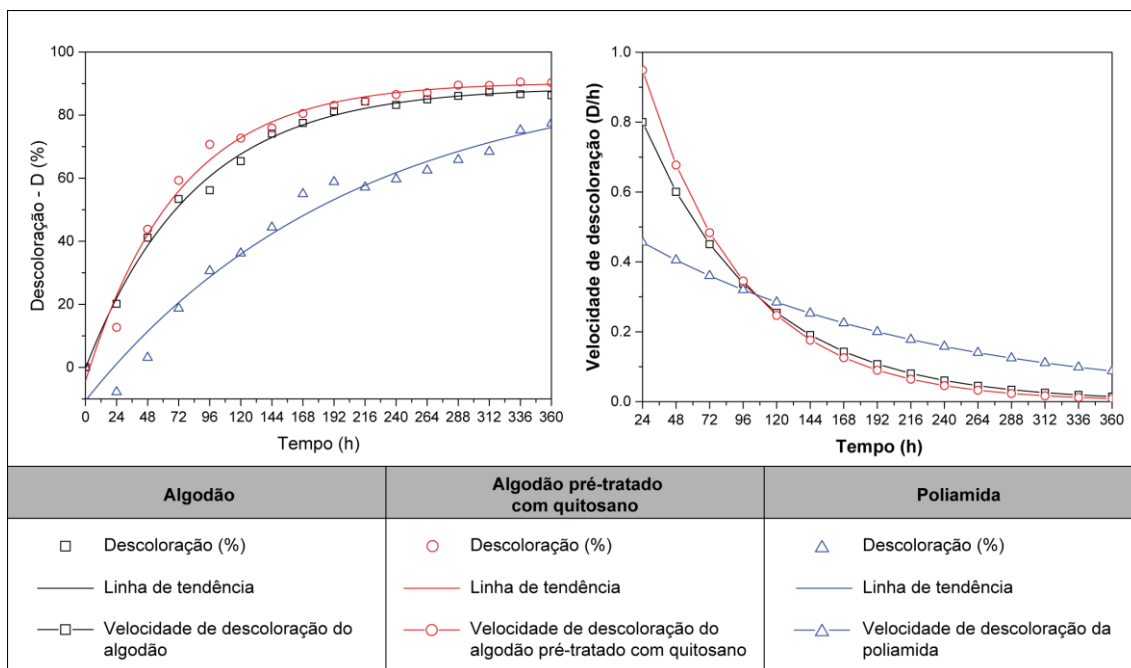


Figura 44 - Descoloração das amostras tingidas com extrato de folhas de eucalipto, em função do tempo de exposição à fonte de radiação UV.

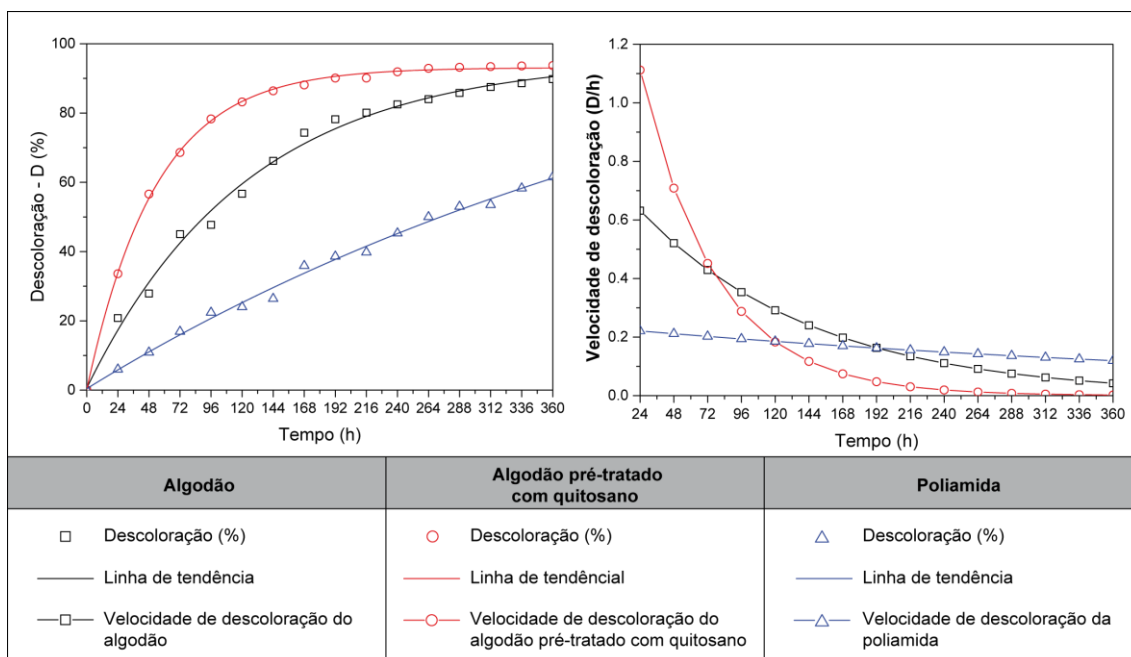


Figura 45 - Descoloração das amostras tingidas com extrato de casca de cebola, em função do tempo de exposição à fonte de radiação UV.

As amostras de algodão pré-tratadas com quitosano e posteriormente tingidas com extrato de folhas de eucalipto, apresentaram comportamento semelhante às amostras sem pré-tratamento, tingidas com o mesmo extrato, porém com velocidades de descoloração ligeiramente superiores. Por sua vez, as amostras de algodão pré-tratadas com quitosano

e tingidas com extrato de casca de cebola apresentaram uma velocidade de descoloração bastante superior à das amostras sem pré-tratamento tingidas com o mesmo extrato. Assim, podemos considerar que o pré-tratamento com quitosano afeta negativamente a solidez à luz das amostras de algodão tingidas com os dois extratos, em especial no caso das amostras tingidas com o extrato de casca de cebola. Estes resultados estão de acordo com os trabalhos de Chatha *et al.* e Aktek e Millat, que estudaram a influência do quitosano na solidez à luz de tecidos de algodão tingidos com corantes reativos, tendo verificado que o quitosano não melhora e por vezes até piora a solidez dos tintos à luz. Segundo estes investigadores, o tratamento com quitosano aumenta a capacidade de absorção de humidade do algodão, situação que acaba por se refletir na fotodegradação dos corantes (Chatha *et al.*, 2016; Aktek & Millat, 2017).

A solidez à luz poderá também ser afetada no caso de o corante se encontrar demasiado à superfície da fibra e não uniformemente distribuído no seu interior. A análise microscópica da superfície dos materiais tingidos permitiu verificar que as amostras de algodão pré-tratadas com quitosano apresentam uma distribuição mais irregular e superficial do corante, tal como se pode constatar pela análise da Figura 46, situação que contrasta com a distribuição do corante na poliamida e no algodão branqueado. Este facto pode justificar a redução da solidez à luz das amostras pré-tratadas com quitosano.

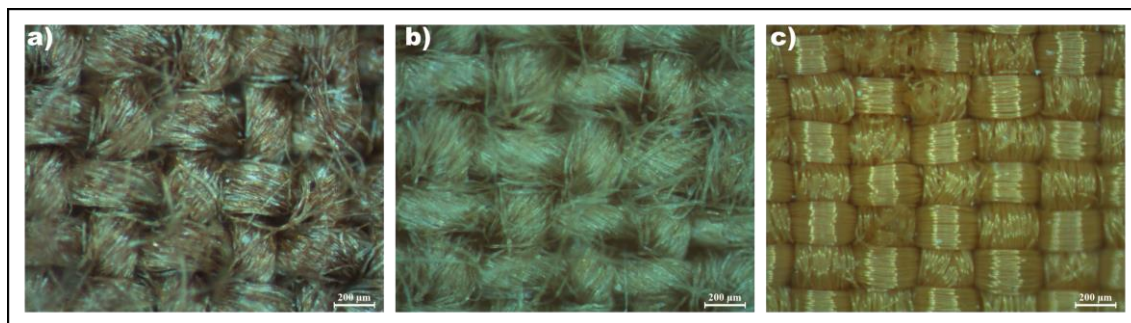


Figura 46 - Tecidos de a) algodão pré-tratado com quitosano, b) algodão branqueado e c) poliamida, tingidos com extrato de casca de cebola – Imagens obtidas através de uma Lupa Estereoscópica Olympus

A análise dos resultados permite também concluir que a solidez à luz obtida na poliamida, é bastante superior à obtida no algodão, independentemente do tipo de extrato utilizado no tingimento. Esta situação pode ser explicada pelo limitado acesso da água e do oxigénio ao interior das fibras de poliamida, fruto da sua maior hidrofobicidade e

crystalinidade, uma vez que a presença destes reagentes na fibra assume um papel primordial no mecanismo de degradação dos corantes por exposição à radiação UV (Broadbent, 2001).

#### 4.5.4 Solidez ao suor

Os resultados obtidos na avaliação da solidez dos tintos ao suor ácido e alcalino das amostras de algodão e poliamida tingidas com extrato de folhas de eucalipto e de casca de cebola encontram-se representados nas Tabelas 13 e 14 respectivamente.

Tabela 13 - Solidez dos tintos ao suor ácido e alcalino das amostras de algodão e poliamida tingidas com extrato de folhas de eucalipto

Teste	Amostra	Alteração de cor	Manchamento dos testemunhos					
			WO	PAC	PES	PA	CO	CA
Solidez ao suor ácido	Poliamida	4	4	5	5	4-5	5	5
	Algodão branqueado	4-5	4	4-5	4-5	4-5	4-5	4
	Algodão pré-tratado com quitosano	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
Solidez ao suor alcalino	Poliamida	4	3-4	4-5	4-5	4	4-5	4-5
	Algodão branqueado	3-4	3-4	4-5	4-5	4	3-4	4-5
	Algodão pré-tratado com quitosano	4-5	3-4	4-5	4-5	4-5	4	4-5

Tabela 14 - Solidez dos tintos ao suor ácido e alcalino das amostras de algodão e poliamida tingidas com extrato de cascas de cebola

Teste	Amostra	Alteração de cor	Manchamento dos testemunhos					
			WO	PAC	PES	PA	CO	CA
Solidez ao suor ácido	Poliamida	4	4-5	4-5	5	4	4-5	4-5
	Algodão branqueado	4	3	4	4	3-4	3-4	4-5
	Algodão pré-tratado com quitosano	4	4-5	5	5	4-5	4-5	4-5
Solidez ao suor alcalino	Poliamida	2-3	3-4	4-5	4-5	3-4	3-4	4-5
	Algodão branqueado	3-4	2-3	2-3	2-3	2-3	2	3-4
	Algodão pré-tratado com quitosano	4	4-5	5	5	4-5	4-5	4-5

É possível verificar que as amostras tingidas com o extrato de folhas de eucalipto apresentaram bons índices de solidez ao suor, tanto no que se refere à alteração de cor como em relação ao manchamento dos testemunhos, variando de grau 3-4 até grau 5. No caso das amostras tingidas com extrato de casca de cebola, os índices de solidez foram ligeiramente inferiores, variando de grau 2 a 5. Tal como acontece no caso da solidez à lavagem, também estes resultados poderão ser explicados pelo facto de o extrato de eucalipto apresentar na sua composição química um maior número de taninos e flavonoides do que o extrato de casca de cebola, conforme anteriormente descrito nas secções 4.2.2 e 4.2.3. Segundo Mongkholrattanasit et al., este tipo de compostos possui capacidade para fixar os corantes no interior das fibras, sendo por essa razão muitas vezes utilizados em tratamentos de pré ou pós-mordentagem, para aumentar o rendimento tintorial e o nível de solidez dos tintos (Mongkholrattanasit et al., 2013).

Uma análise mais detalhada dos resultados permite ainda concluir que a solidez ao suor ácido foi em geral melhor que a solidez ao suor alcalino, em especial no caso das amostras de poliamida e de algodão branqueado sem pré-tratamento com quitosano, tingidas com extrato de casca de cebola. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos na avaliação da influência do pH no rendimento tintorial, nos quais se constatou que as amostras tingidas com o extrato de casca de cebola sofrem uma forte redução na intensidade da cor quando tingidas a pH 8,0, sendo este o pH da solução utilizada na avaliação da solidez ao suor alcalino. Assumindo as interações iónicas um papel importante na ligação corante-fibra, será expectável que em meios alcalinos essas ligações possam ser mais facilmente quebradas, conduzindo a uma redução dos níveis de solidez obtidos. A significativa alteração de cor que algumas das amostras evidenciaram em condições alcalinas, como ficou demonstrado nos resultados apresentados nas Figuras 38 e 39, pode também dever-se a alterações produzidas nos cromóforos dos corantes em condições básicas (Giri Dev et al., 2009).

O pré-tratamento do algodão com quitosano proporcionou na generalidade melhores níveis de solidez ao suor para ambos os extratos aplicados em comparação com os resultados obtidos nas amostras sem pré-tratamento. Estes resultados estão de acordo com os trabalhos desenvolvidos por Ali et al., nos quais também obtiveram melhores índices de solidez nas amostras de algodão pré-tratadas com quitosano e tingidas com extrato de casca de cebola em comparação com amostras sem pré-tratamento (Ali et al., 2013).

#### 4.5.5 Avaliação do fator de proteção ultravioleta (UPF)

##### 4.5.5.1 Avaliação dos índices UPF das amostras de algodão tingidas com extrato de folhas de eucalipto

Os resultados da avaliação da proteção UV proporcionado pelas amostras de algodão com e sem pré-tratamento com quitosano, tingidas com extrato de folhas de eucalipto, encontram-se representados na Figura 47.

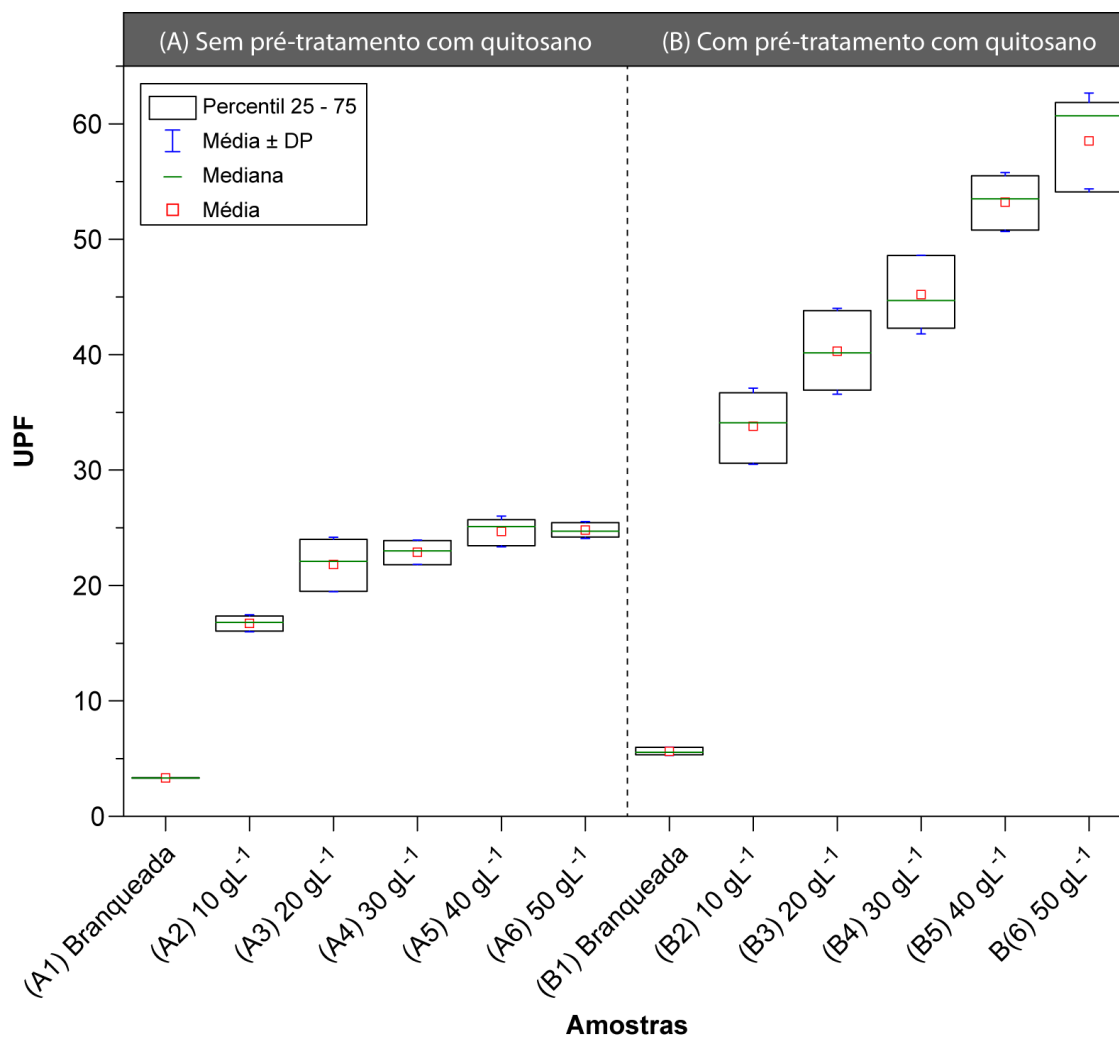


Figura 47 - Boxplot dos índices UPF das amostras de algodão com (A) e sem (B) pré-tratamento com quitosano (1,5% p/v), tingidas com extrato de folhas de eucalipto.

Em geral, as amostras sem pré-tratamento com quitosano, mostraram após tingimento um aumento estatisticamente significativo do índice UPF médio, quando comparadas com a amostra branqueada (A1). No entanto, as diferenças entre os valores médios de UPF das amostras tingidas com concentrações de extrato superiores a 20 gL<sup>-1</sup> (A3 a A6), não são estatisticamente significativas de acordo com o teste de Tukey, para um nível de

significância  $\alpha = 0,05$  (Figura 48). Assim, as amostras tingidas com concentrações de extrato iguais ou superiores a  $20 \text{ gL}^{-1}$  podem ser classificadas como tendo uma boa proteção contra a radiação UV, de acordo com a norma AS/NZS 4399: 1996.

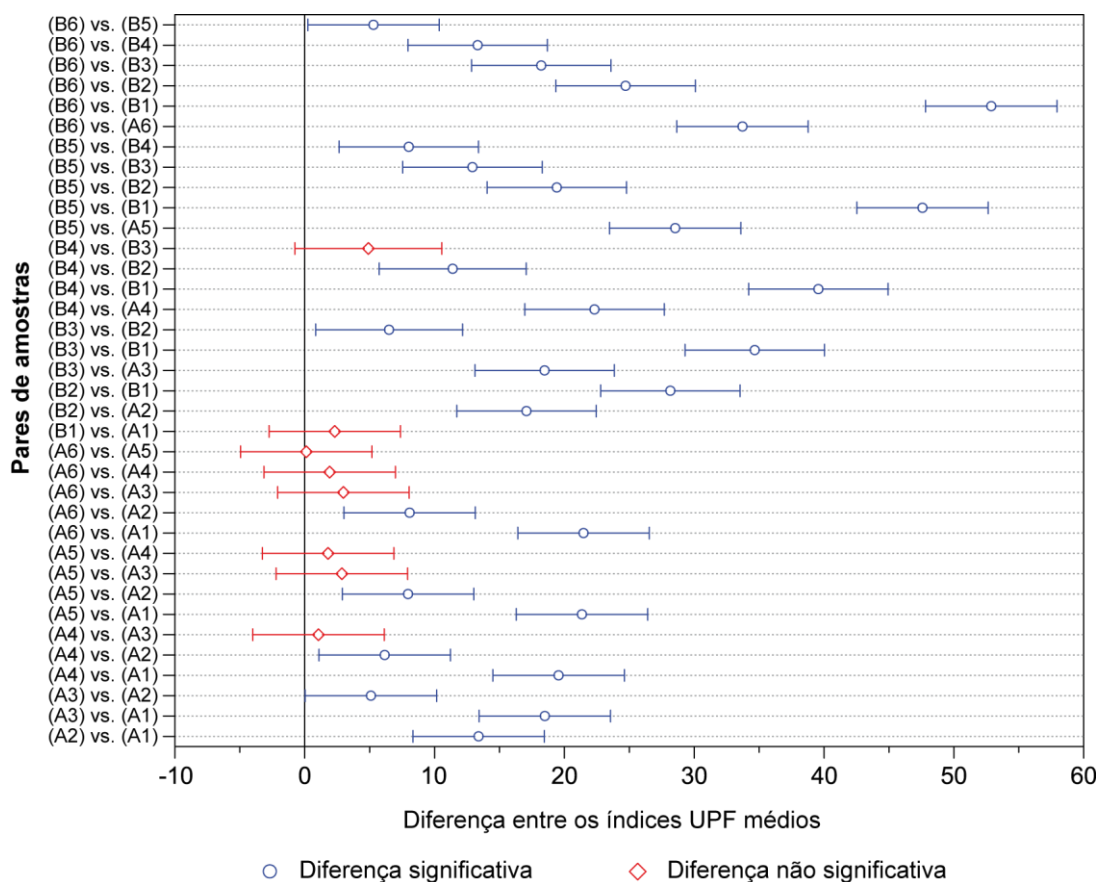


Figura 48 - Significância estatística das diferenças entre os índices UPF médios dos pares de amostras tingidas com extrato de folhas de eucalipto de acordo com o teste de Tukey para um nível de significância  $\alpha = 0,05$ .

Do mesmo modo, as amostras pré-tratadas com quitosano, mostraram após tingimento um aumento estatisticamente significativo dos seus índices UPF médios, quando comparadas com a amostra branqueada pré-tratada com quitosano (B1). Observou-se também que os índices UPF aumentam com o aumento da concentração do extrato utilizado no tingimento, sendo as diferenças registadas consideradas estatisticamente significativas, com exceção das amostras B3 e B4 que, de acordo com o teste de Tukey para um nível de significância de 0,05, não apresentam diferença significativa entre si (Figura 48). Assim, os materiais tingidos pré-tratados com quitosano apresentaram índice UPF cuja classificação varia de muito bom para amostras tingidas com  $10$  e  $20 \text{ gL}^{-1}$  de



extrato (B2 e B3) a excelente para amostras tingidas com extratos de concentrações iguais ou superiores a  $30 \text{ gL}^{-1}$  (B4 a B6).

Os resultados obtidos permitem ainda concluir que todas as amostras pré-tratadas com quitosano e tingidas apresentaram índices UPF superiores aos das amostras sem pré-tratamento tingidas com a mesma concentração de extrato, sendo as diferenças detectadas consideradas estatisticamente significativas, como evidenciado pelo teste de Tukey, para um nível de significância  $\alpha = 0,05$  (Fig. 48).

Não sendo o índice UPF da amostra branqueada significativamente diferente do índice UPF médio da amostra branqueada pré-tratada com quitosano, as diferenças registadas poderão ser imputadas ao facto de as amostras pré-tratadas apresentarem um rendimento tintorial superior, tendo este facto ficado demonstrado na secção 4.4.4. Sendo a quantidade de compostos absorvidos pelas fibras superior neste caso e tendo estes capacidade para absorver radiação UV, como ficou demonstrado na secção 4.1, seria expectável que as mesmas apresentassem índices UPF mais elevados, tal como se veio a verificar.

No sentido de validar esta hipótese, procedeu-se à determinação da intensidade de cor das amostras utilizadas na avaliação do índice UPF e avaliou-se a existência de algum tipo de correlação entre as duas variáveis. Os resultados obtidos encontram-se representados nas Figuras 49 e 50, sendo possível verificar que existe uma boa correlação linear entre a intensidade de cor e o índice UPF dos materiais tingidos.

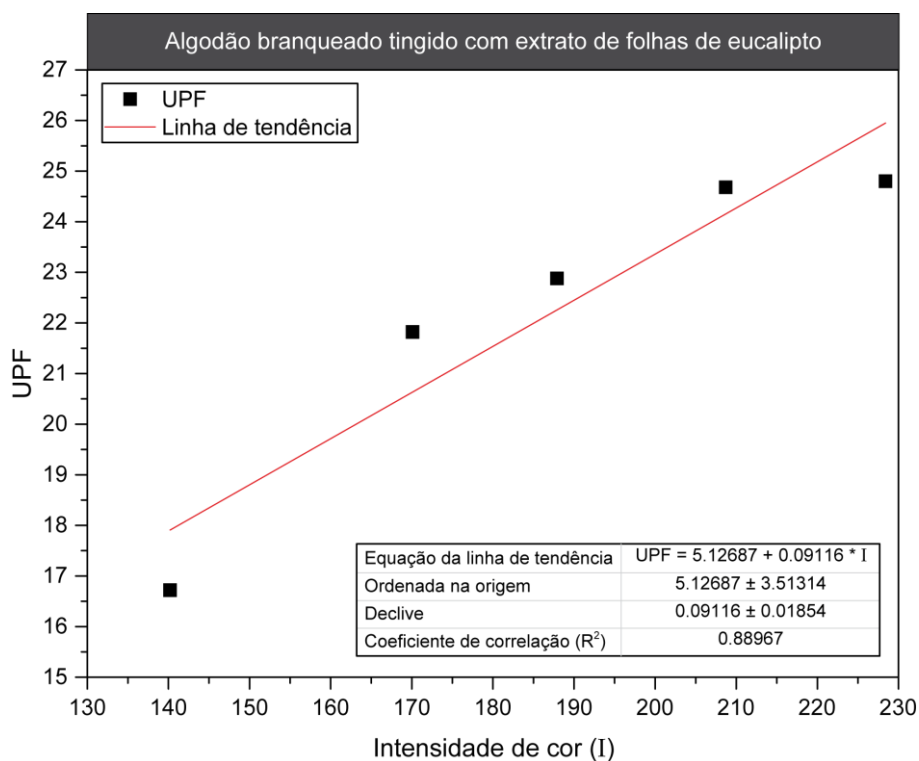


Figura 49 - Correlação entre o índice UPF e a Intensidade de cor (I) das amostras de algodão branqueado tingidas com extrato de folhas de eucalipto.

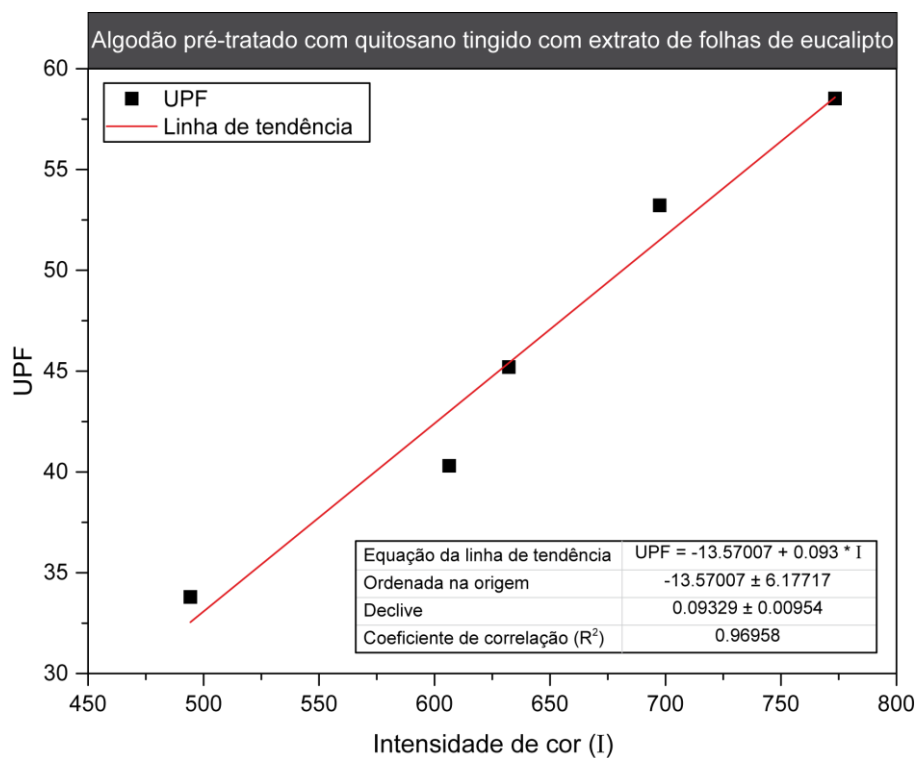


Figura 50 - Correlação entre o índice UPF e a Intensidade de cor (I) das amostras de algodão pré-tratado com quitosano tingidas com extrato de folhas de eucalipto.

#### 4.5.5.2 Avaliação do índice UPF das amostras de algodão tingidas com extrato de cascas de cebola

Apresentam-se na Figura 51 os resultados da avaliação da proteção UV proporcionada pelas amostras de algodão com e sem pré-tratamento com quitosano, tingidas com extrato de casca de cebola.

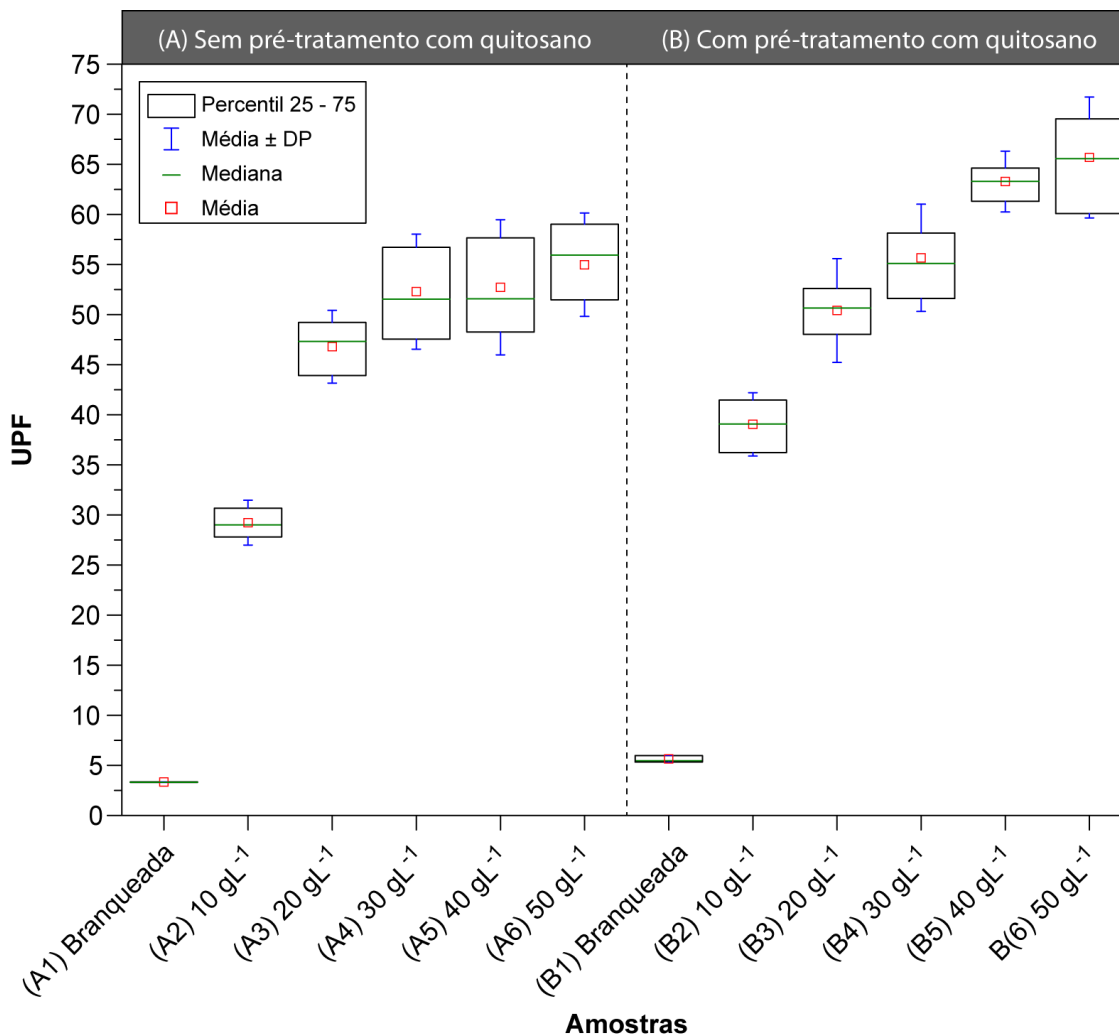


Figura 51 - Boxplot dos índices UPF das amostras de algodão com (A) e sem (B) pré-tratamento com quitosano (1,5% p/v), tingidas com extrato de casca de cebola.

As amostras sem pré-tratamento com quitosano e posteriormente tingidas apresentaram, na generalidade, um aumento estatisticamente significativo do índice UPF médio quando comparadas com a amostra branqueada (A1). Contudo, as diferenças entre os valores médios de UPF das amostras tingidas com concentrações de extrato superiores a 30 gL<sup>-1</sup> (A4 a A6), não são estatisticamente significativas de acordo com o teste de Tukey para um nível de significância  $\alpha = 0,05$  (Figura 52). Face a estes resultados, as amostras

tingidas com concentração de extrato de  $10 \text{ gL}^{-1}$  apresentam um índice UPF que pode ser classificado como muito bom, enquanto as amostras tingidas com concentrações de extrato iguais ou superiores a  $20 \text{ gL}^{-1}$  podem ser classificadas como tendo uma excelente proteção contra a radiação UV.

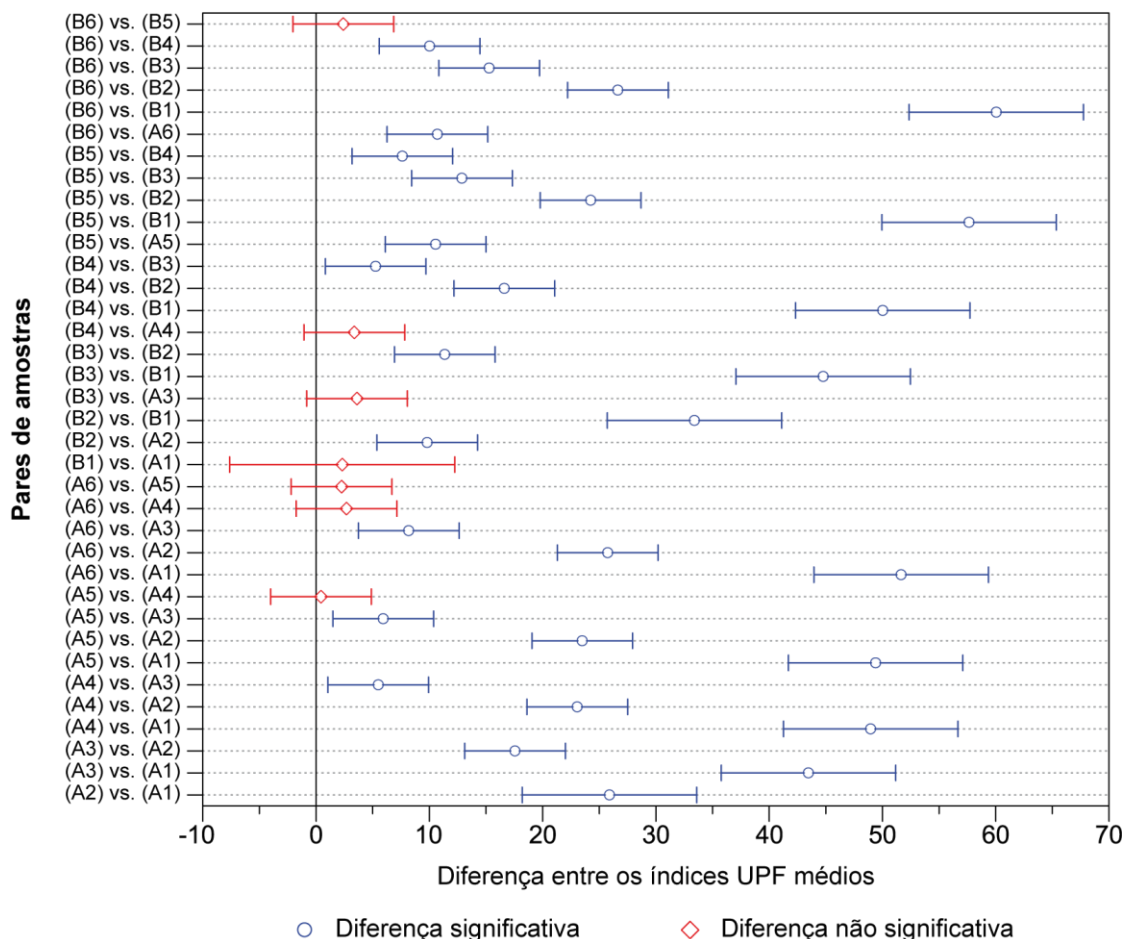


Figura 52 - Significância estatística das diferenças entre os índices UPF médios dos pares de amostras tingidas com extrato de casca de cebola de acordo com o teste de Tukey para um nível de significância  $\alpha = 0,05$ .

De forma análoga, as amostras pré-tratadas com quitosano e tingidas mostraram um aumento estatisticamente significativo dos seus índices médios de UPF, quando comparados com a amostra branqueada pré-tratada com quitosano (B1). Observou-se também que o índice UPF sofre um aumento estatisticamente significativo quando a concentração do extrato utilizado no tingimento aumenta até aos  $40 \text{ gL}^{-1}$ . Assim, os materiais pré-tratados com quitosano e posteriormente tingidos apresentaram índices UPF cuja classificação varia de muito bom para amostras tingidas com  $10 \text{ gL}^{-1}$  de extrato (B2),

a excelente no caso das amostras tingidas com extratos de concentração igual ou superior a  $20 \text{ gL}^{-1}$  (B3 a B6).

É também possível notar que, todas as amostras pré-tratadas com quitosano e posteriormente tingidas, apresentaram índices UPF mais altos que as amostras branqueadas tingidas com a mesma concentração de extrato. Contudo, as diferenças observadas apenas podem ser consideradas estatisticamente significativas para as concentrações de extrato de 10, 40 e  $50 \text{ gL}^{-1}$ , como o demonstram os resultados apresentados na Figura 52.

Uma vez que as diferenças entre os índices UPF das amostras branqueadas (A1) e das amostras branqueadas pré-tratadas com quitosano (B1) não são estatisticamente significativas, como o demonstram os resultados apresentados nas Figuras 48 e 52, a explicação para os índices UPF mais elevados das amostras pré-tratadas com quitosano poderá, também neste caso, estar relacionada com o aumento do rendimento tintorial observado após a aplicação do quitosano, tal como ficou demonstrado na secção 4.4.4. Como os extratos utilizados contêm compostos com capacidade para absorver radiação UV, nomeadamente flavonoides, como ficou comprovado nas secções 4.2.2 e 4.2.3, estes ao serem absorvidos pelas fibras em maior quantidade contribuem para aumentar a capacidade do tecido de algodão para reter parte da radiação UV incidente, incrementando dessa forma o seu índice de proteção ultravioleta (Kim, 2006). Os dados apresentados nas Figuras 53 e 54 comprovam que também neste caso existe uma forte correlação linear entre a intensidade da cor das amostras tingidas e os respetivos índices UPF, o que confirma a hipótese anteriormente colocada.

Pode-se assim afirmar que o tingimento de tecidos de algodão com os extratos de folhas de eucalipto e de casca de cebola aumenta os respetivos índices UPF e que o pré-tratamento com quitosano, ao aumentar a adsorção dos compostos presentes no extrato, aumenta consequentemente a proteção UV por eles proporcionada. Ficou ainda provada a existência de uma correlação linear entre a intensidade de cor dos materiais tingidos e os respetivos índices UPF, independentemente do tipo de extrato utilizado. No entanto, o pré-tratamento com quitosano por si só não afeta de forma significativa a proteção UV dos materiais tratados.

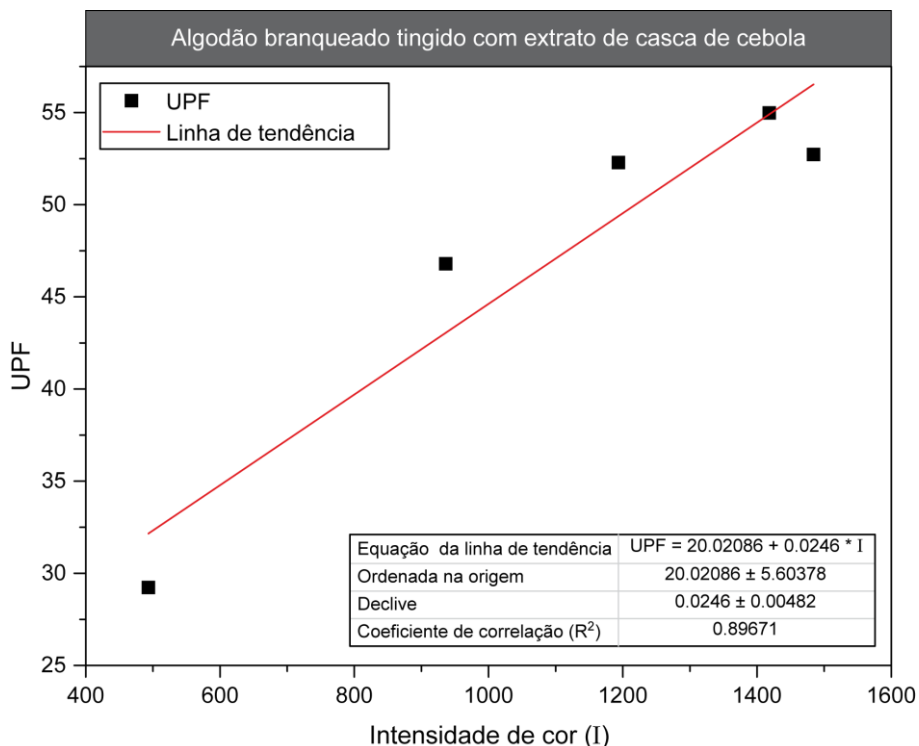


Figura 53 - Correlação entre o índice UPF e a Intensidade de cor (I) das amostras de algodão branqueado tingidas com extrato de casca de cebola.

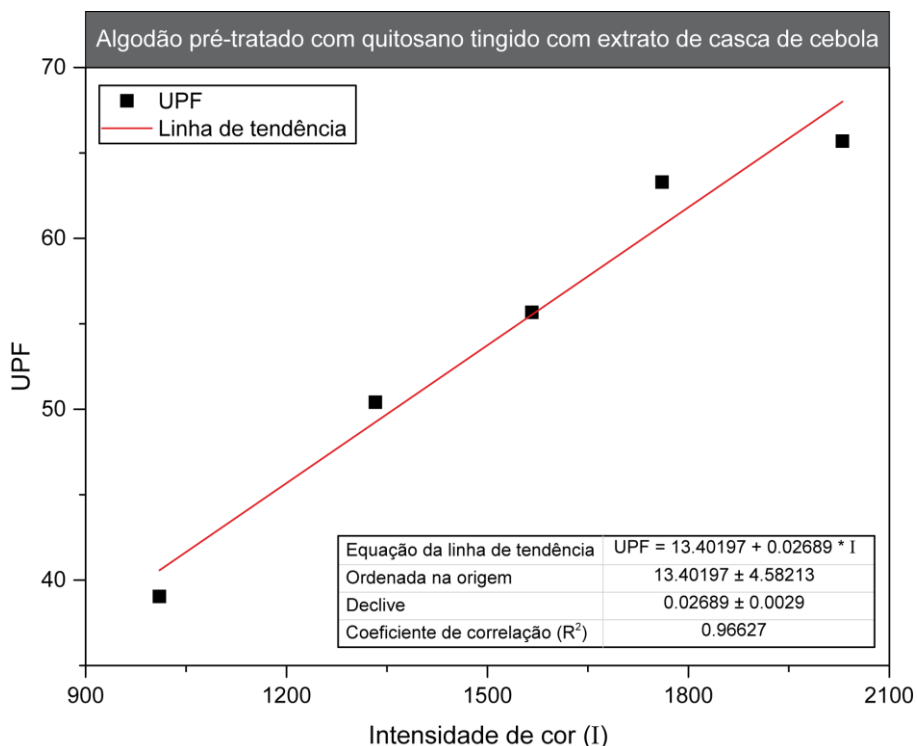


Figura 54 - Correlação entre o índice UPF e a Intensidade de cor (I) das amostras de algodão pré-tratadas com quitosano tingidas com extrato de casca de cebola.

#### 4.5.5.3 Avaliação da eficácia relativa dos dois extratos no incremento do índice UPF

Comparando agora os valores médios de UPF das amostras de algodão branqueadas e tingidas com cada um dos extratos (Figura 55) é possível concluir que, para iguais concentrações, o extrato de casca de cebola se mostrou mais eficaz que o extrato de folhas de eucalipto, no que concerne à proteção UV proporcionada pelos materiais tingidos.

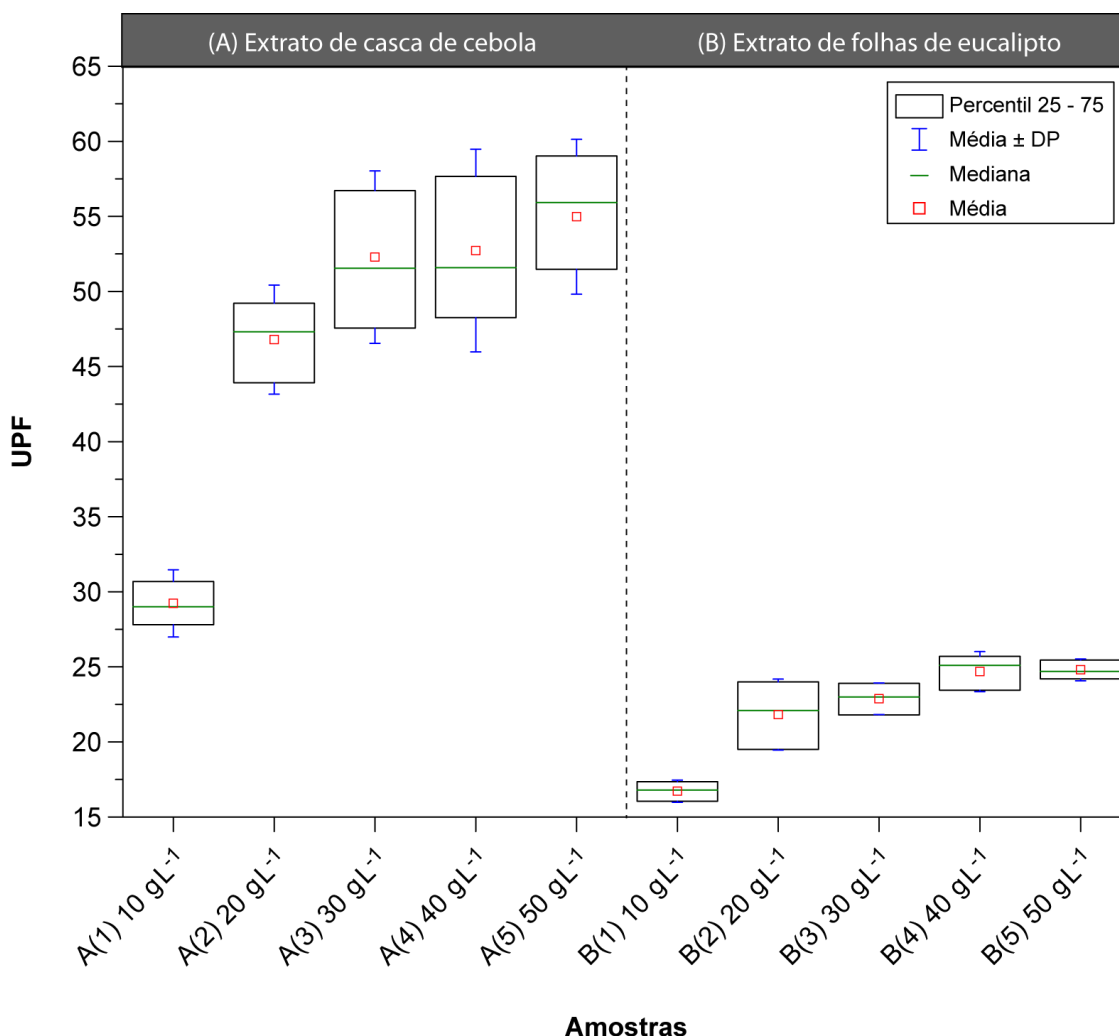


Figura 55 - Boxplot dos índices UPF das amostras de algodão sem pré-tratamento com quitosano, tingidas com extrato de (A) casca de cebola e (B) eucalipto.

Todas as diferenças detectadas podem ser consideradas estatisticamente significativas, como evidenciado pelo teste de Tukey para um nível de significância  $\alpha = 0,05$  (Figura 56). Este resultado deve-se possivelmente à maior concentração de compostos presentes na fibra, com capacidade para absorver radiação UV, uma vez que a intensidade de cor obtida, para a mesma concentração de extrato, é bastante superior no caso das amostras

tingidas com o extrato de casca de cebola, como o comprovam os resultados apresentados na Figura 57. Assim, tendo anteriormente ficado provado que existe uma proporcionalidade direta entre a intensidade de cor e o índice UPF dos materiais tingidos com cada um dos extratos, estes resultados correspondem àquilo que seria expectável neste caso.

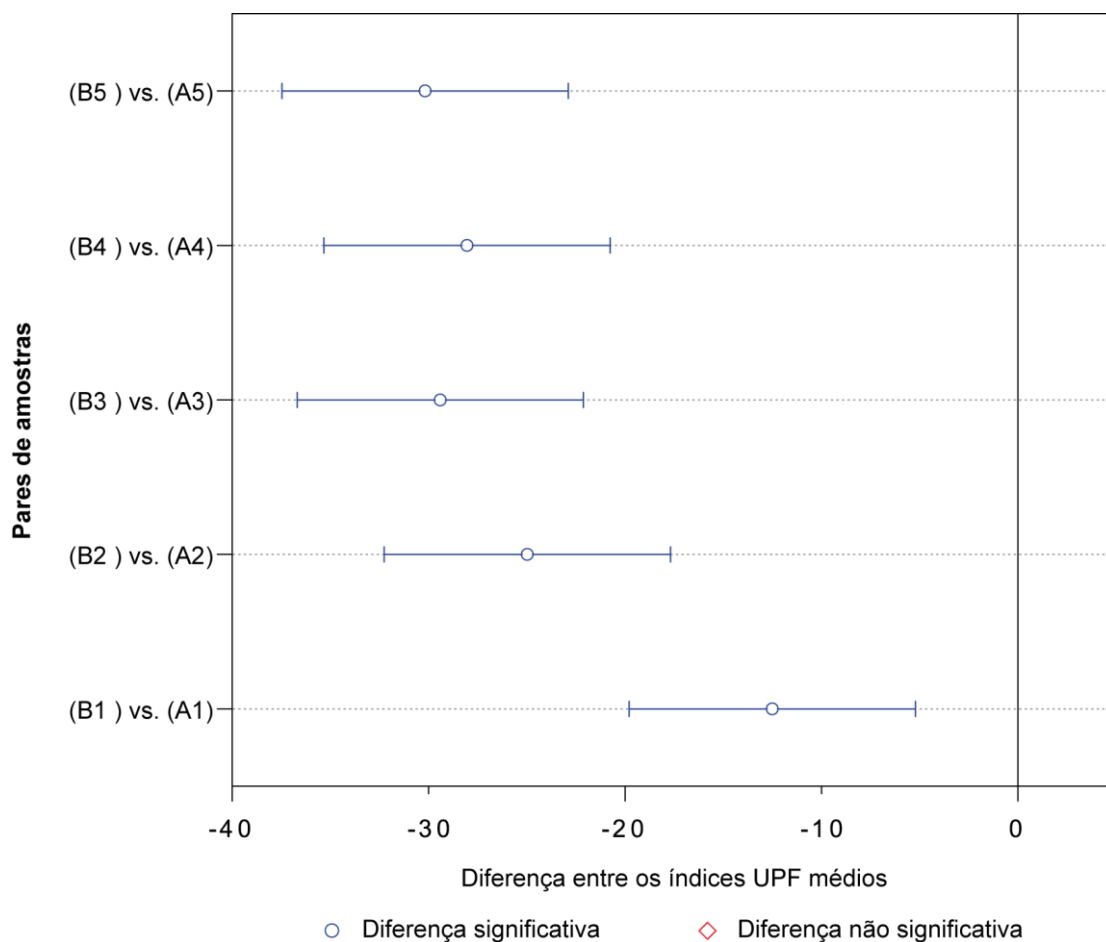


Figura 56 - Significância estatística das diferenças entre os índices UPF médios dos pares de amostras branqueadas, tingidas com extrato de A) casca de cebola e B) folhas de eucalipto de acordo com o teste de Tukey para um nível de significância  $\alpha = 0,05$ .



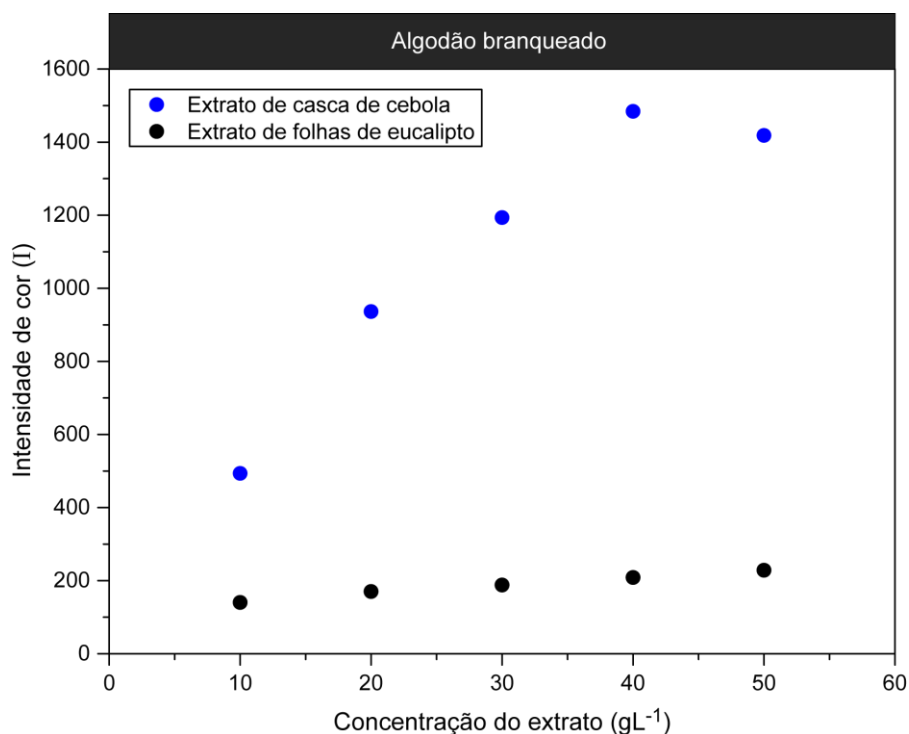


Figura 57 - Intensidade de cor (I) das amostras de algodão branqueado, em função da concentração do extrato utilizado no tingimento.

Comparando agora os índices UPF médios das amostras de algodão pré-tratadas com quitosano e tingidas com a mesma concentração de cada um dos extratos (Figura 58), verifica-se que também neste caso o extrato de casca de cebola proporcionou às amostras tingidas índices UPF mais elevados que os obtidos pela aplicação do extrato de folhas de eucalipto. Contudo, neste caso as diferenças são menos pronunciadas, verificando-se mesmo que não existem diferenças estatisticamente significativas no caso das amostras tingidas com as concentrações de extrato de 10 e 50 gL<sup>-1</sup> (Figura 59).

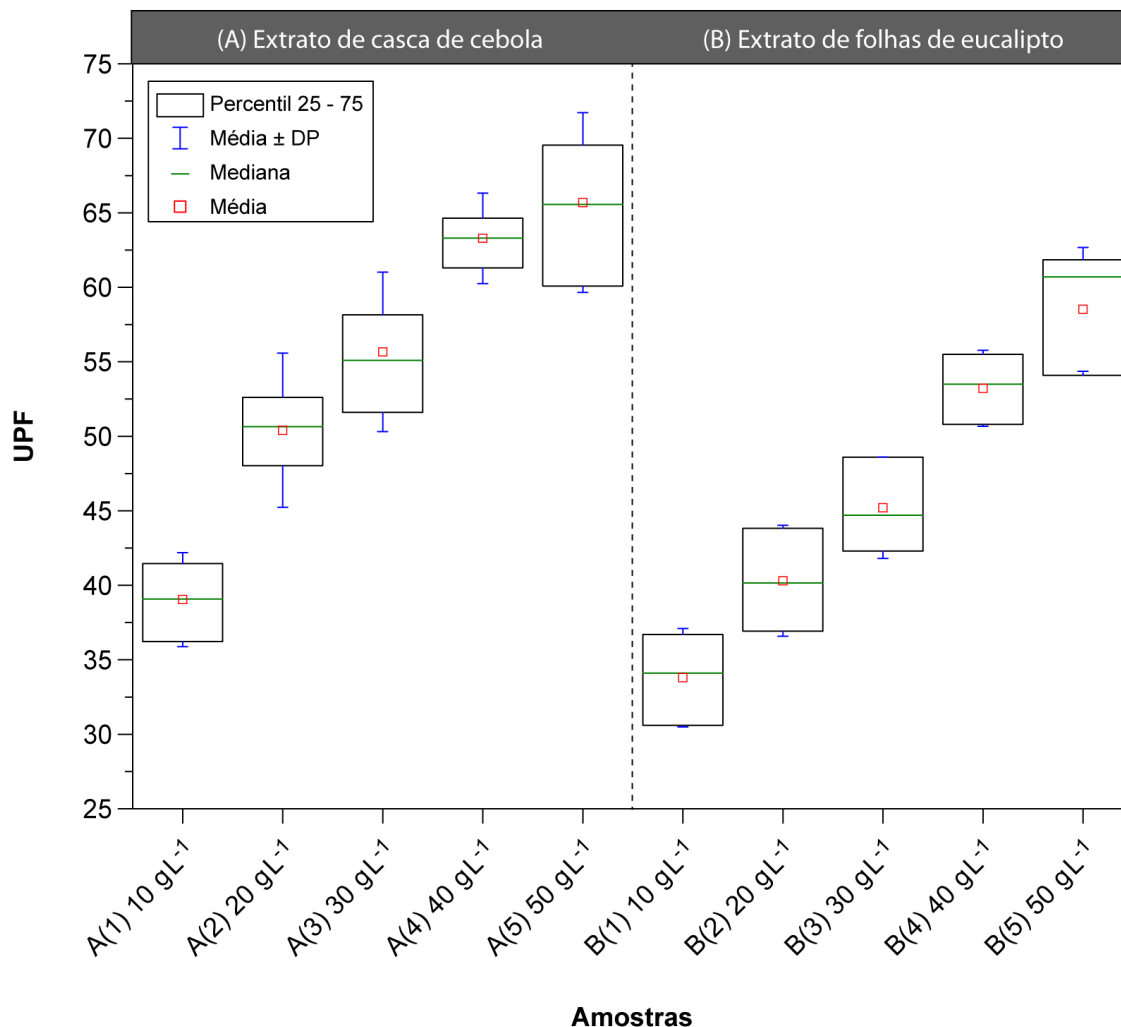


Figura 58 - Boxplot dos índices UPF das amostras de algodão pré-tratadas com quitosano e tingidas com extrato de (A) cascas de cebola e (B) folhas de eucalipto.

Analisando os resultados apresentados nas Figuras 60 e 61 é possível constatar que, para uma mesma concentração de extrato, a intensidade de cor das amostras pré-tratadas com quitosano é em média cerca de 3,5 vezes superior à das amostras branqueadas no caso do tingimento com extrato de folhas de eucalipto e apenas 1,5 vezes superior no caso do tingimento com o extrato de cascas de cebola.

Acresce o facto de o declive da curva Intensidade de cor vs UPF ser cerca de 3,4 vezes superior no caso do extrato de folhas de eucalipto, como se pode comprovar pelos dados apresentados nas Figuras 49 e 54. Pode-se assim referir que para um mesmo incremento no valor da intensidade de cor, o incremento no índice UPF será cerca de 3,4 vezes superior no caso do tingimento com o extrato de folhas de eucalipto.

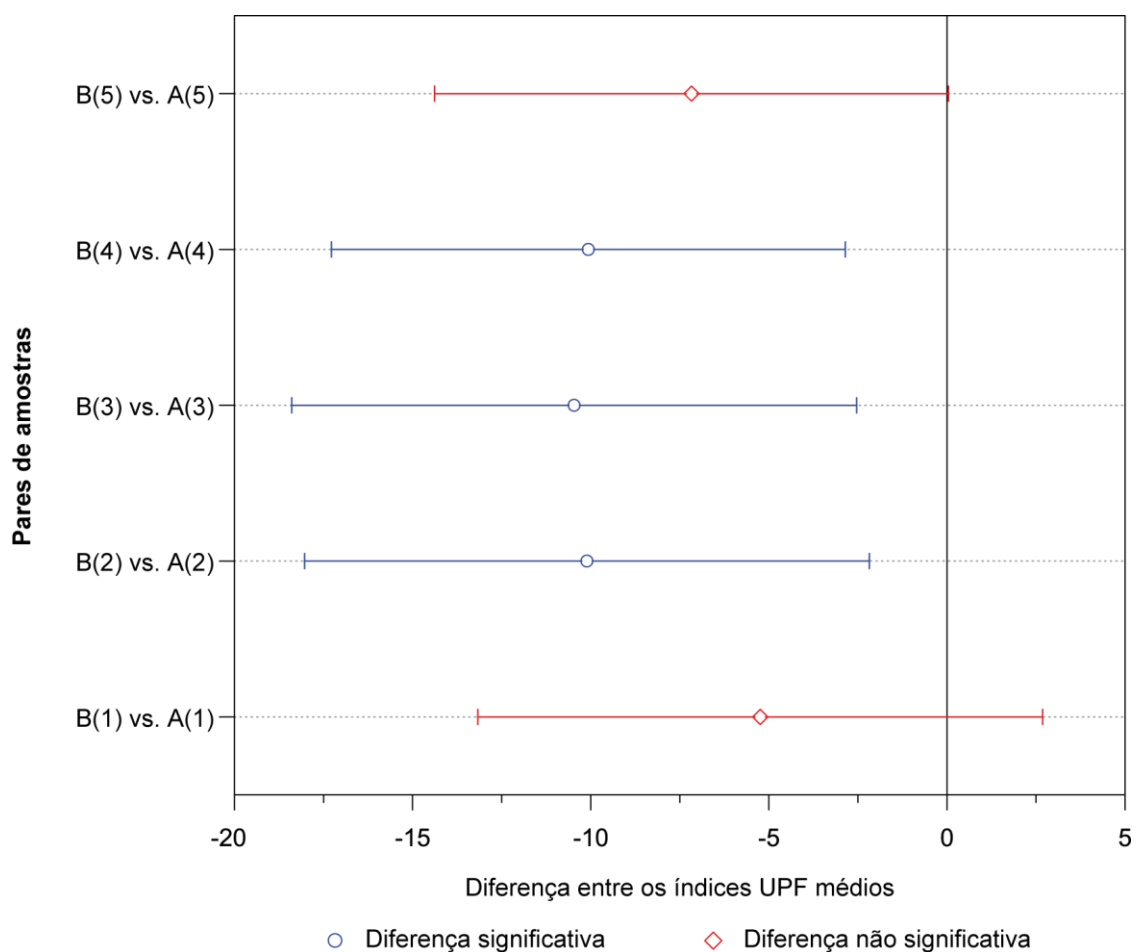


Figura 59 - Significância estatística das diferenças entre os índices UPF médios dos pares de amostras pré-tratadas com quitosano e tingidas com extrato de A) cascas de cebola e B) folhas de eucalipto, de acordo com o teste de Tukey, para um nível de significância  $\alpha = 0,05$ .

A conjugação destes dois factores faz com que o pré-tratamento com quitosano produza uma alteração mais significativa no índice UPF das amostras tingidas com o extrato de folhas de eucalipto, permitindo que amostras tingidas com este extrato e com intensidades de cor significativamente inferiores aos das amostras tingidas com o extrato de cascas de cebola, apresentem índices UPF próximos dos destas.

O facto de o declive da reta Intensidade de cor (I) vs UPF ser bastante superior no caso do extrato de folhas de eucalipto, estará certamente relacionado com o maior número de compostos com capacidade para absorver radiação UV-A e UV-B presentes neste extrato, nomeadamente taninos e flavonoides que não se encontram presentes no extrato de casca de cebola.

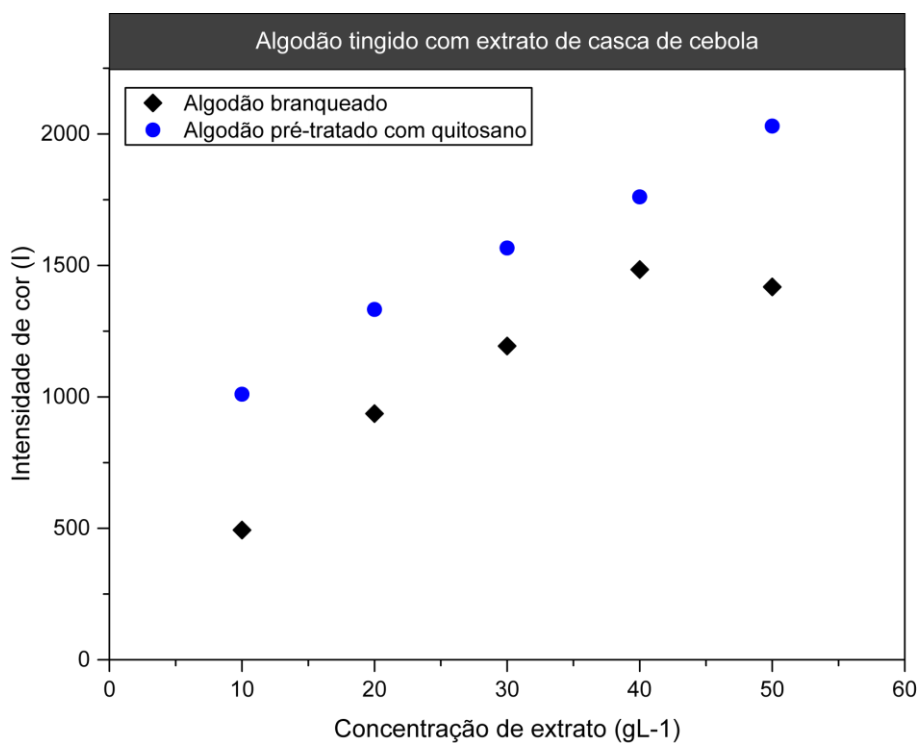


Figura 60 - Intensidade de cor (I) das amostras de algodão branqueado e pré-tratado com quitosano, em função da concentração de extrato de casca de cebola

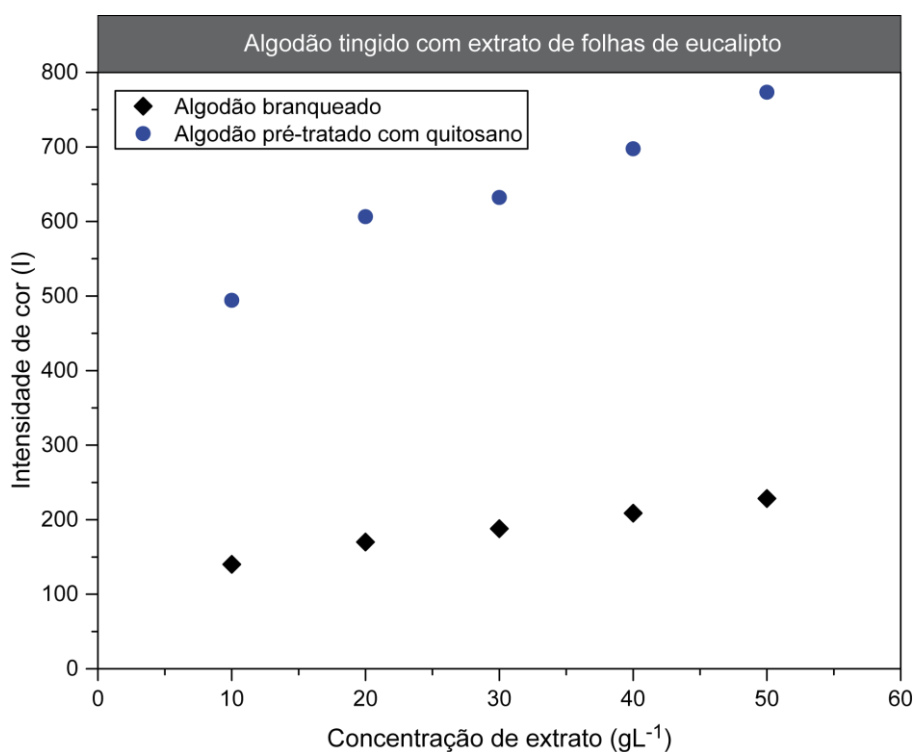


Figura 61 - Intensidade de cor (I) das amostras de algodão branqueado e pré-tratado com quitosano, em função da concentração de extrato de folhas de eucalipto.

#### 4.5.5.4 Avaliação do índice UPF das amostras de poliamida tingidas com os dois extratos

As amostras de poliamida branqueada apresentaram um índice UPF médio de 82,7, o qual pode ser classificado como excelente de acordo com a norma AS/NZS 4399:1996. Em geral, as fibras de poliamida mesmo quando não tingidas, oferecem boa proteção UV pelo facto de conterem antioxidantes, estabilizadores UV e partículas de reduzidas dimensões de substâncias deslustrantes como o  $\text{TiO}_2$ , habitualmente adicionadas ao polímero fundido antes da sua extrusão (Mather & Wardman, 2015). A presença deste tipo de partículas, pequenas, altamente dispersivas, além de reduzir o brilho da superfície das fibras, aumenta também a sua opacidade e a capacidade para filtrar a radiação UV, como descrito por vários investigadores (Deopura et al. 2008,; McIntyre, 2005).

Após tingimento com os extratos de folhas de eucalipto e de casca de cebola, todas as amostras de poliamida apresentaram um índice UPF médio de 119,6, independentemente do tipo e concentração ( $5\text{-}80\text{ gL}^{-1}$ ) de extrato utilizado no tingimento. Foi ainda possível verificar que estes valores de UPF tão elevados resultam de transmitâncias na ordem de 0,5% na região UV-A e 0,9% na região UV-B, valores que correspondem a um quase total bloqueio da radiação UV que incide no material. Verifica-se assim que a utilização de extratos com concentrações superiores a  $5\text{ gL}^{-1}$  ( $10\text{-}80\text{ gL}^{-1}$ ) não altera a proteção UV conferida, apesar de os tingimentos realizados nessas condições originarem um incremento significativo na intensidade de cor das amostras tingidas, tal como se pode comprovar pela análise das Figuras 62 e 63.

Assim, ao contrário daquilo que acontece no caso do tingimento do algodão com os dois extratos, no caso da poliamida incrementos na intensidade de cor das amostras tingidas não se traduzem em aumentos dos respetivos índices UPF.

Uma vez que uma maior intensidade de cor das amostras tingidas reflete maior absorção dos compostos presentes nos extratos e, tendo estes capacidade para absorver radiação UV, seria expectável que os materiais tingidos nessas condições apresentassem índices UPF mais elevados, o que como vimos não acontece. A explicação para isto poderá dever-se ao facto de as fibras de poliamida se tornarem totalmente opacas à radiação UV após tingimento com  $5\text{ gL}^{-1}$  de qualquer um dos extratos avaliados. Neste caso, ocorrerá a absorção de toda a radiação UV incidente nas fibras, apenas sendo transmitida através do material aquela que passa pelos espaços interfibras e interfios. Como se compreende, o

bloqueio da radiação transmitida por esta via não poderá nunca ser obtido por maior absorção de compostos provenientes dos extratos, uma vez que estes se ligam às fibras e não podem atuar nos poros do material. No entanto, para que esta explicação seja válida, é necessário que a porosidade do material seja muito reduzida, de forma a permitir níveis de transmitância muito baixos. Com o objetivo de confirmar este pressuposto, fez-se uma análise microscópica do tecido de poliamida, tendo-se confirmado a sua diminuta porosidade (Figura 64). A aplicação de técnicas de análise de imagem, com recurso ao *software Leica Application Suite* permitiu ainda quantificar as áreas correspondentes às regiões abertas, visíveis com mais detalhe na Figura 62b), verificando-se que estas correspondem a apenas 4,8% da área total do tecido.

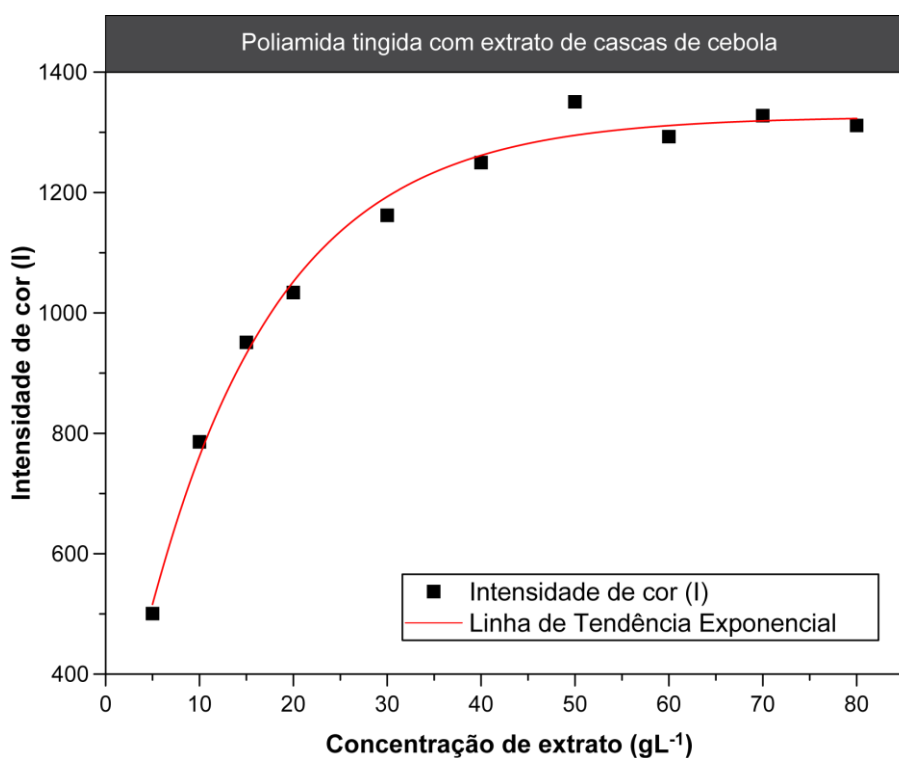


Figura 62 - Intensidade de cor (I) das amostras de poliamida em função da concentração de extrato de casca de cebola.

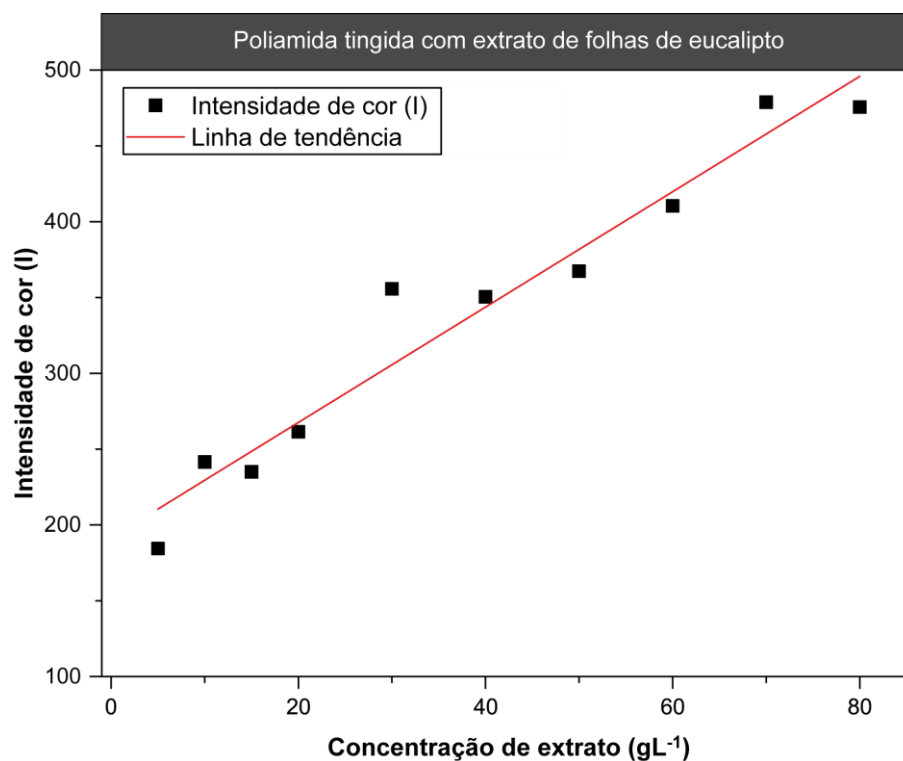


Figura 63 - Intensidade de cor (I) das amostras de poliamida em função da concentração de extrato de folhas de eucalipto.

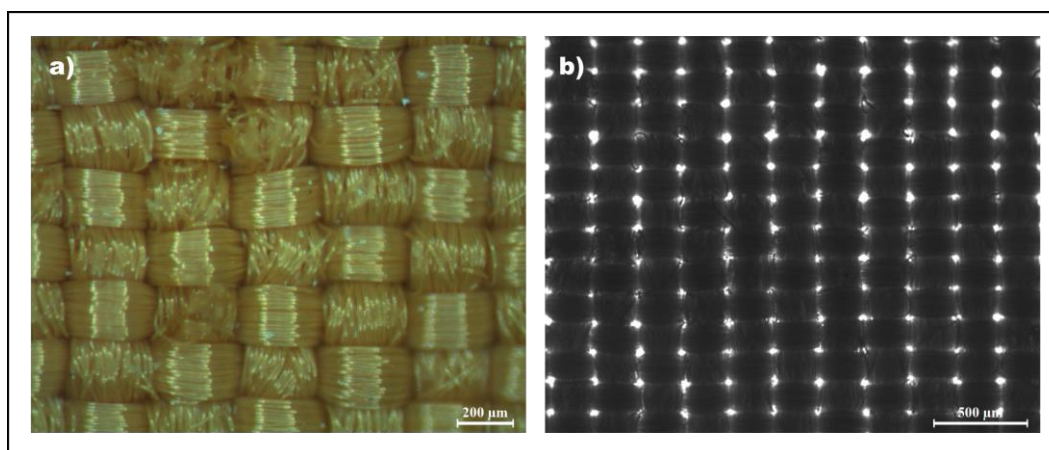


Figura 64 - Tecidos de poliamida tingidos com extrato de casca de cebola – Imagens obtidas através de uma Lupa Estereoscópica Olympus (a) e de um Microscópio de Transmissão Olympus BH2 (b).

No caso dos tecidos de algodão, o mesmo tipo de estudo permitiu concluir que a porosidade era bastante mais elevada, como se pode constatar pela análise da Figura 65, representando as áreas abertas cerca de 17,4% da área total do tecido. Obviamente, neste

caso, por muito eficaz que seja o tratamento anti-UV realizado, os resultados obtidos ficarão sempre condicionados pela porosidade bastante mais elevada deste material, passível de permitir a transmissão de maior quantidade de radiação através dos espaços interfios e interfibras.

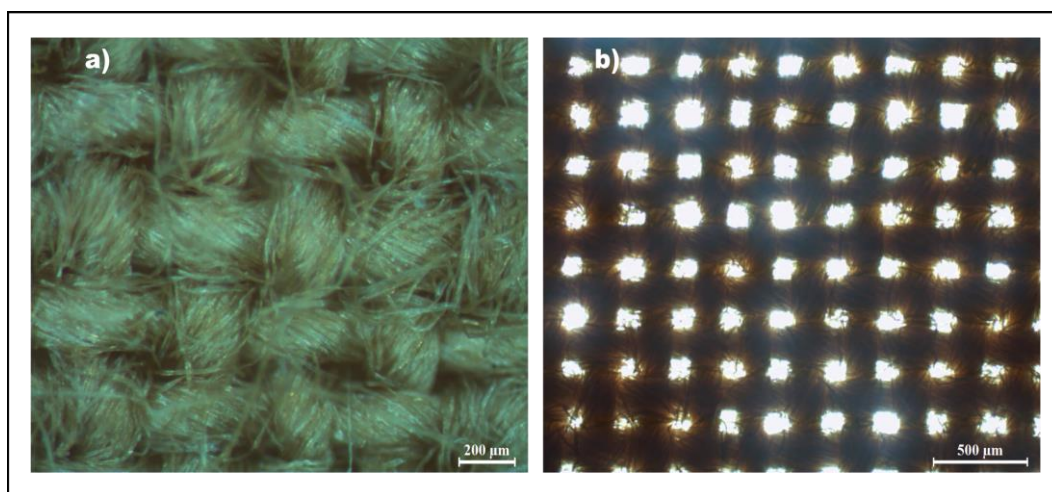


Figura 65 - Tecidos de algodão branqueado tingidos com extrato de casca de cebola – Imagens obtidas através de uma Lupa Estereoscópica Olympus (a) e de um Microscópio de Transmissão Olympus BH2 (b).

#### 4.5.6 Avaliação da atividade antimicrobiana dos materiais tingidos

A Tabela 15 apresenta os resultados obtidos na avaliação da atividade antimicrobiana das amostras de poliamida e algodão tingidas com os extratos de folhas de eucalipto e de casca de cebola.

Os resultados apresentados evidenciam que as amostras de poliamida não exibiram qualquer tipo de atividade contra os microrganismos testados, sendo observável o seu crescimento nos meios de cultura e nas amostras (Figura 66).

Para além das amostras tingidas foi também testado o controlo negativo que correspondia a uma amostra de 100% poliamida branqueada, na qual se verificou o crescimento de todos os microrganismos, como era esperado. Nas amostras sujeitas ao controlo de esterilidade não foi observado qualquer crescimento de microrganismos, confirmando a esterilidade das amostras.



Tabela 15 - Atividade antimicrobiana das amostras de poliamida (PA) e algodão (CO) tingidas com os extratos de folhas de eucalipto (EUC) e de casca de cebola (CEB)

Amostra	Microrganismos		
	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>C. albicans</i>
EUC-PA 30 gL <sup>-1</sup>	(+)	(+)	(+)
EUC-PA 50 gL <sup>-1</sup>	(+)	(+)	(+)
CEB-PA 30 gL <sup>-1</sup>	(+)	(+)	(+)
CEB-PA 50 gL <sup>-1</sup>	(+)	(+)	(+)
PA CONTROLO	(+)	(+)	(+)
EUC-CO 30 gL <sup>-1</sup>	(+)	(-)	(-)
EUC-CO 50 gL <sup>-1</sup>	(+)	(-)	(-)
EUC-CO-QTS 30 gL <sup>-1</sup>	(+)	(-)	(-)
EUC-CO-QTS 50 gL <sup>-1</sup>	(+)	(-)	(-)
CEB-CO 30 gL <sup>-1</sup>	(+)	(-)	(+)
CEB-CO 50 gL <sup>-1</sup>	(+)	(-)	(+)
CEB-CO-QTS 30 gL <sup>-1</sup>	(+)	(-)	(+)
CEB-CO-QTS 50 gL <sup>-1</sup>	(+)	(-)	(+)
CO-QTS	(+)	(-)	(+)
CO CONTROLO	(+)	(+)	(+)

**Legenda:** (+): Crescimento de microrganismos; (-): Inibição do crescimento de microrganismos

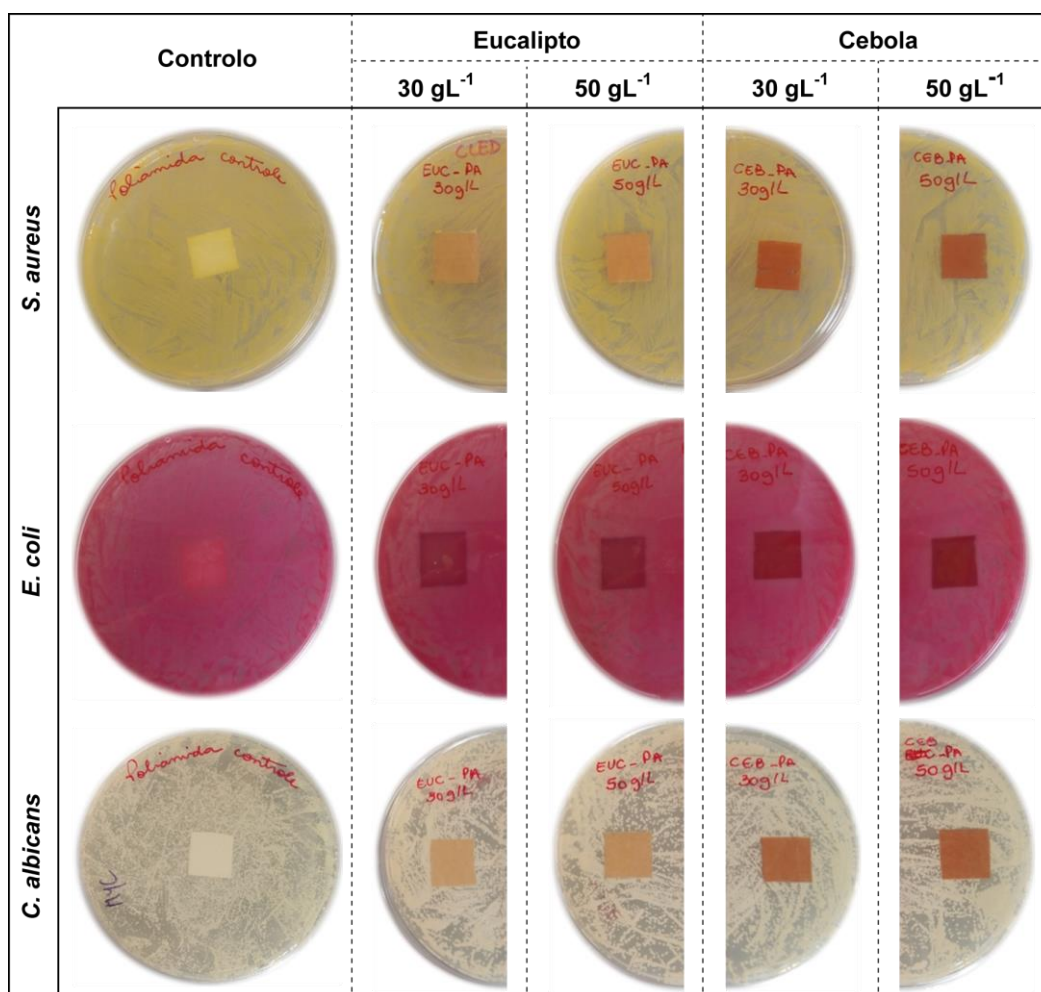


Figura 66 - Resultado da avaliação da atividade antimicrobiana das amostras de poliamida tingidas com os extratos de folhas de eucalipto e de casca de cebola.

Avaliando a atividade antimicrobiana das amostras de algodão tingidas com os extratos de folhas de eucalipto e de casca de cebola nas concentrações de 30 gL<sup>-1</sup> e 50 gL<sup>-1</sup>, sem pré-tratamento com quitosano, verifica-se que as mesmas apresentavam atividade antimicrobiana contra *S. aureus*, caracterizada pela formação de um pequeno halo de inibição, conforme é possível observar na Figura 67. Para o tingimento com extrato de casca de cebola o halo de inibição formado foi maior para a concentração de 50 gL<sup>-1</sup>, enquanto para o eucalipto não houve diferença significativa no tamanho dos halos de inibição, para as concentrações de 30 e 50 gL<sup>-1</sup>. Nenhuma das amostras mostrou efeito inibitório contra *E. coli*. Para a *C. albicans* somente as amostras tingidas com extrato de eucalipto apresentaram atividade, registando-se a formação de um halo que reflete uma pequena redução do número de colónias. Nas amostras de algodão utilizadas como controlo negativo houve crescimento para todos os microrganismos testados, conforme esperado.

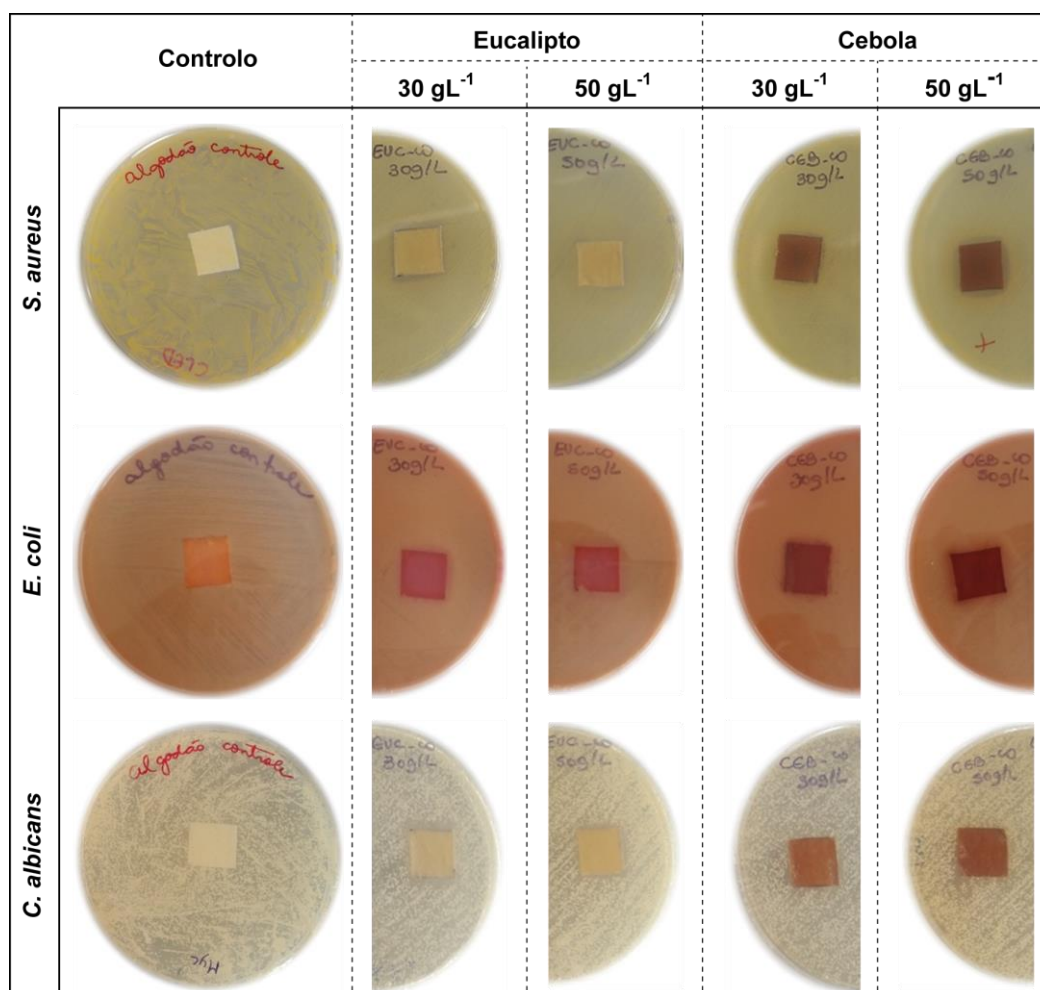


Figura 67 - Resultado da avaliação da atividade antimicrobiana das amostras de algodão tingidas com os extratos de folhas de eucalipto e de casca de cebola.

As amostras de algodão pré-tratadas com quitosano e posteriormente tingidas com os extratos de eucalipto e casca de cebola apresentaram resultados semelhantes aos obtidos nas amostras de algodão tingidas sem pré-tratamento com quitosano. Assim, todas as amostras apresentaram atividade contra *S. aureus* e somente as amostras tingidas com extrato de folhas de eucalipto apresentaram atividade contra *C. albicans*. Para *E. coli* nenhuma amostra apresentou efeito inibitório. O halo de inibição obtido foi maior para as amostras tingidas com maior concentração de extrato, tanto para o eucalipto como para a casca de cebola, indiciando maior difusão do agente ativo no meio, provavelmente devido ao aumento da concentração do extrato de corante presente no tecido (Figura 68).

Para a *C. albicans* não houve qualquer efeito inibitório das amostras não tingidas pré-tratadas com quitosano, o que permite concluir que o quitosano por si só, quando aplicado ao algodão nas concentrações testadas, não é capaz de inibir o desenvolvimento deste microrganismo. O extrato de eucalipto, por sua vez, é capaz de reduzir o número de

colônias na fronteira da amostra, situação que está de acordo com os resultados de avaliação da atividade antimicrobiana do extrato de folhas de eucalipto, conforme já discutido em 4.3.

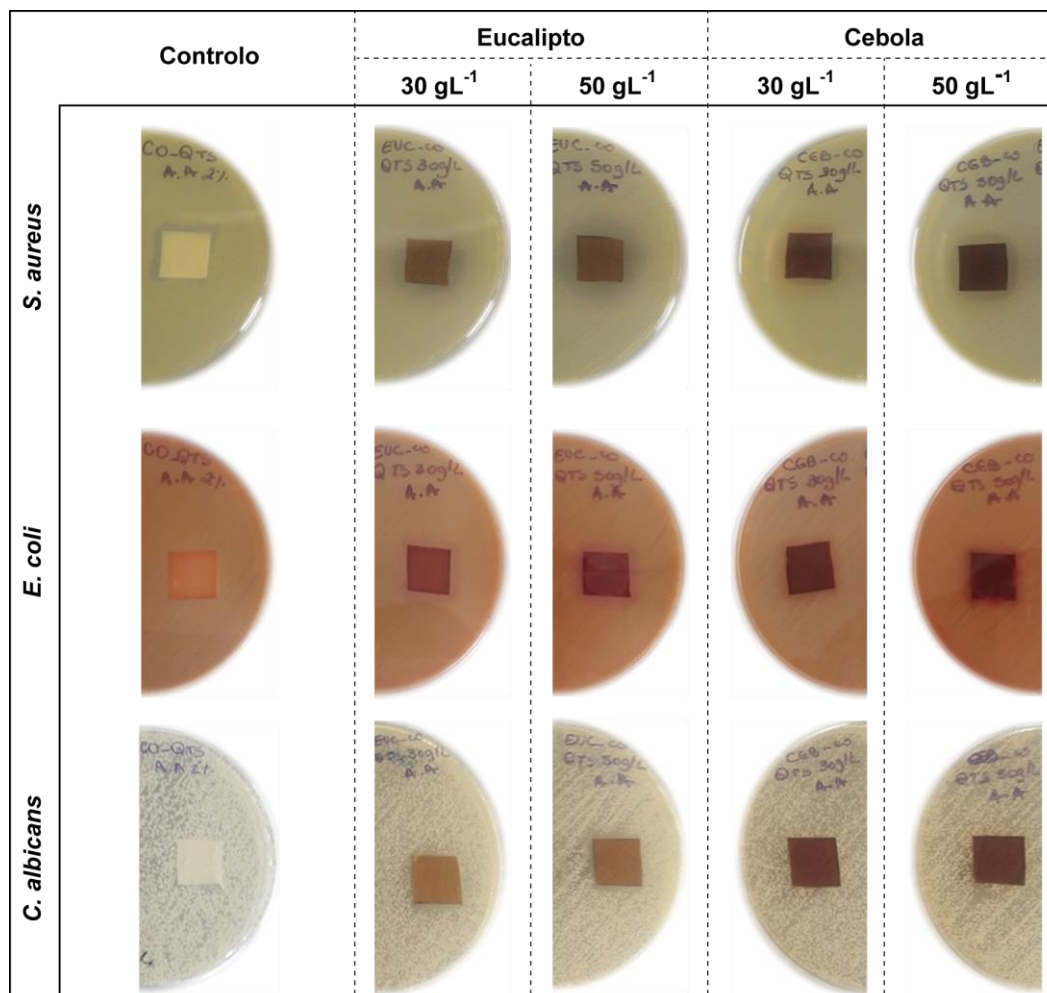


Figura 68 - Resultado da avaliação da atividade antimicrobiana das amostras de algodão pré-tratadas com quitosano e tingidas com os extratos de eucalipto e casca de cebola.

Comparando os resultados da atividade antimicrobiana das amostras pré-tratadas com quitosano com os obtidos nas amostras sem pré-tratamento, verificou-se que o halo de inibição formado nas amostras pré-tratadas (Figura 68) foi significativamente maior que o halo formado pelas amostras sem pré-tratamento tingidas com a mesma concentração de extrato (Figura 67). Estes resultados poderão corroborar os dados apresentados por outros investigadores que referiram que o quitosano apresenta maior atividade contra bactérias Gram-positivas do que Gram-negativas (Goy et al. 2009). No entanto, a atividade antimicrobiana do quitosano é algo controversa. O quitosano parece atuar sobre ambos os tipos de bactérias através de diferentes tipos de mecanismos: interação iónica

entre o quitosano e a parede celular dos microrganismos desencadeando uma sequência de alterações que resultam na lise celular; penetração no núcleo dos microrganismos com inibição da síntese de mRNA e proteínas e formação de uma barreira externa que impede absorção de nutrientes essenciais ao metabolismo celular. Pode ainda ter efeito quelante para oligo-elementos essenciais ou nutrientes do meio e dessa forma inibir o crescimento microbiano. Todos os mecanismos parecem ocorrer simultaneamente, mas em diferentes extensões dependendo de muitos fatores, nomeadamente o peso molecular e o grau de acetilação do polímero (Simoncc & Tomsic 2010).

Não foram observadas diferenças na atividade antimicrobiana contra *C. albicans* entre as amostras com e sem pré-tratamento com quitosano.

Como foi anteriormente demonstrado, os extratos de folhas de eucalipto e de casca de cebola produziram atividade antimicrobiana nas amostras de algodão, mas não produziram qualquer efeito em nenhuma das amostras de poliamida. Com base nos resultados apresentados, verifica-se que as amostras de algodão tratadas com extrato de casca de cebola foram capazes de inibir o crescimento da bactéria *S. aureus*. No que diz respeito às amostras de algodão tratadas com extrato de eucalipto, apresentam atividade antimicrobiana na presença de *C. albicans*, para além da inibição de crescimento *S. aureus*. Em contrapartida, verificou-se que as amostras de poliamida tratadas com ambos os extratos não apresentam atividade antimicrobiana nas condições testadas.

A poliamida e o algodão têm estruturas físico-químicas distintas, apresentando-se distintamente ionizadas à superfície, condicionando dessa forma a interação e ligação com as moléculas que compõem os extratos. Assim, a diferença de atividade entre as amostras de algodão e poliamida tratadas com ambos os extratos poderá ser justificada pelas concentração e tipo de moléculas que foram capazes de estabelecer ligações com cada tipo de fibra, uma vez que a atividade antimicrobiana dos extratos naturais depende, não só, da ação de moléculas individuais que os compõem (com diferentes grupos funcionais), mas também das sinergias que possam desenvolver-se entre as mesmas (Martins et al. 2015; Barros et al. 2013). Assim, os resultados obtidos na avaliação antimicrobiana executada carecem de mais ensaios, nomeadamente ensaios quantitativos, para melhor esclarecer o comportamento antimicrobiano apresentado.

## 5 CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS

### 5.1 Conclusões

Os resultados obtidos mostram que é possível tingir materiais celulósicos com extratos naturais de folhas de eucalipto e de casca de cebola, obtendo níveis aceitáveis de solidez e propriedades antimicrobianas e anti-UV. Os tecidos de poliamida, por sua vez, são também facilmente tingidos com ambos os extratos, com níveis satisfatórios de solidez e excelentes propriedades anti-UV, contudo, não apresentaram atividade antimicrobiana para os microrganismos testados nesta investigação.

Para todos os sistemas fibra/corante o melhor rendimento tintorial foi alcançado utilizando uma temperatura de tingimento de 100°C. O pH considerado ótimo para o tingimento da poliamida com os dois extratos avaliados foi de 3,5. Para o algodão, os melhores resultados foram obtidos a pH 4,0 no tingimento com extrato de casca de cebola e 4,5 no tingimento com o extrato de folhas de eucalipto. A concentração de eletrólitos que proporcionou os melhores resultados no tingimento do algodão foi de 20 gL<sup>-1</sup>, no entanto, o pré-tratamento do algodão com quitosano mostrou-se mais eficaz, uma vez que permitiu um rendimento tintorial mais elevado, em comparação com o uso de eletrólitos, pelo que o quitosano poderá substituir com sucesso a aplicação de grandes quantidades de sal nos processos de tingimento, tornando-os mais sustentáveis.

As amostras de algodão pré-tratadas com quitosano apresentaram melhores índices de solidez à lavagem, à fricção e ao suor, porém menores índices de solidez à luz, quando comparadas com as amostras tingidas sem pré-tratamento. As amostras de poliamida, por sua vez, apresentaram bons índices de solidez à lavagem e à fricção e melhor solidez à luz que as amostras de algodão, independentemente do extrato aplicado. A solidez ao suor das amostras de poliamida foi boa para as amostras tingidas com extrato de folhas de eucalipto e aceitável para as amostras tingidas com extrato de casca de cebola.

O pré-tratamento com quitosano aumentou os índices UPF em todos os casos, devido à maior concentração de corante retida pelo material.

A poliamida apresentou índices UPF considerados excelentes para a amostra branqueada, devido ao facto de as fibras conterem substâncias deslustrantes que absorvem a radiação UV, potenciando dessa forma o efeito protetor. No entanto, o índice UPF das amostras de poliamida foi melhorado após o tingimento com todas as concentrações dos extratos de folhas de eucalipto e de casca de cebola testadas.

O extrato de folhas de eucalipto mostrou atividade antimicrobiana contra todos os microrganismos testados, enquanto o extrato de casca de cebola apresentou atividade somente contra *S. aureus*. No entanto, os tecidos de algodão tingidos com extrato de folhas de eucalipto mostraram atividade somente contra *S. aureus* e *C. albicans*, enquanto os tecidos de algodão tingidos com extrato de casca de cebola mostraram atividade somente contra *S. aureus*.

Os extratos de folhas de eucalipto e de casca de cebola produziram atividade antimicrobiana nas amostras de algodão, mas não produziram efeito nas amostras de poliamida, possivelmente devido à diferente composição de compostos ativos adsorvidos ao material.

Para concluir, os processos de tingimento e acabamento desenvolvidos permitem a obtenção de materiais de algodão e poliamida tingidos, multifuncionais e sustentáveis, uma vez que são produzidos com baixo impacto ambiental e usando apenas produtos de origem natural.

## 5.2 Perspetivas futuras

Com base nos resultados obtidos nesta investigação, apresentam-se as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- ✓ Avaliar a influência dos tratamentos realizados nas propriedades mecânicas dos materiais;
- ✓ Avaliar a composição efetiva de compostos ativos adsorvidos ao material no tingimento da poliamida
- ✓ Avaliar a durabilidade da atividade antimicrobiana e da capacidade de proteção anti-UV dos materiais tingidos com extratos de folhas de eucalipto e de cascas de cebola, realizando para o efeito ciclos repetidos de lavagem;
- ✓ Otimizar os processos desenvolvidos, no sentido de melhorar a solidez à luz dos materiais tingidos com os dois tipos de extratos, avaliando a possibilidade da utilização de mordentes e as suas implicações ao nível da atividade antimicrobiana e da proteção anti-UV dos materiais tingidos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdel-Hameed, E.S.S., Bazaid, S.A. & Salman, M.S., 2013. Characterization of the phytochemical constituents of taif rose and its antioxidant and anticancer activities. *BioMed Research International*, 2013.
- Aktek, T. & Millat, A.K.M.M., 2017. Salt Free Dyeing of Cotton Fiber- A Critical Review. *International Journal of Textile Science*, 6(2), pp.21–33.
- Ali, N.F., El-mohamedy, R.S.R. & Rajput, S., 2013. Improvement of Antimicrobial Activity for Onion Natural Dyed Fabrics through. *Journal of Applied Sciences Research*, 9(8), pp.4993–5002.
- Ali, S., Hussain, T. & Nawaz, R., 2009. Optimization of alkaline extraction of natural dye from Henna leaves and its dyeing on cotton by exhaust method. *Journal of Cleaner Production*, 17(1), pp.61–66.
- Amakura, Y. et al., 2009. Marker constituents of the natural antioxidant Eucalyptus leaf extract for the evaluation of food additives. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 73(5), pp.1060–1065. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19420705>.
- Araújo, M. & Castro, E.M. de M. e, 1986. *Manual de Engenharia Têxtil*, Fundação Calouste Gulbenkian.
- Arora, A. et al., 2012. Dyeing parameters of hydroxynaphthoquinones extracted from *Arnebia nobilis* Rech . f. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 37(March), pp.91–97.
- Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas, A., 2012. Anuário estatístico da ABRAF 2012 ano base 2011. , p.150.
- Barros, L. et al., 2013. Characterization of phenolic compounds in wild medicinal flowers from Portugal by HPLC-DAD-ESI/MS and evaluation of antifungal properties. *Industrial Crops and Products*, 44, pp.104–110.
- Bechtold, T. et al., 2006. Extraction of natural dyes for textile dyeing from coloured plant wastes released from the food and beverage industry. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86(2), pp.233–242.



- Bechtold, T. et al., 2003. Natural dyes in modern textile dyehouses — how to combine experiences of two centuries to meet the demands of the future? *Journal of Cleaner Production*, 11(5), pp.499–509.
- Bechtold, T., Mahmud-ali, A. & Mussak, R., 2007. Natural dyes from food processing wastes. In *Handbook of waste management and co-product recovery in food processing*. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, pp. 502–530.
- Bechtold, T. & Mussak, R.A.M., 2009. Natural Colorants in Textile Dyeing. In T. Bechtold & R. A. M. Mussak, eds. *Handbook of Natural Colorants*. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, pp. 315–335.
- Behbahani, B.A. et al., 2013. Effect of aqueous and ethanolic extract of *Eucalyptus camaldulensis* L . on food infection and intoxication microorganisms “ in vitro .” *Journal of Paramedical Sciences*, 4(3), pp.89–99.
- Bhuiyan, M.A.R., Shaid, A. & Khan, M.A., 2014. Cationization of Cotton Fiber by Chitosan and Its Dyeing with Reactive Dye without Salt. *Chemical and Materials Engineering*, 2(4), pp.96–100.
- Bona, E.A.M. et al., 2014. Comparação de métodos para avaliação da atividade antimicrobiana e determinação da concentração inibitória mínima (cim) de extratos vegetais aquosos e etanólicos. *Arquivos do Instituto Biológico*, 81(3), pp.218–225.
- Botrel, N. & Oliveira, V., 2012. Cultivares de cebola e alho para processamento , 52. *Horticultura Brasileira* 30. Salvador: ABH. S8420-S8434. In *Congresso Brasileiro de Olericultura*. Salvador, pp. 8420–8434.
- Boulekbache-Makhlouf, L. et al., 2013. Qualitative and semi-quantitative analysis of phenolics in *Eucalyptus globulus* leaves by high-performance liquid chromatography coupled with diode array detection and electrospray ionisation mass spectrometry. *Phytochemical Analysis*, 24(July), pp.162–170. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22930658>.
- Broadbent, A.D., 2001. *Basic Principles of Textile Coloration*, Canada: Society of Dyers and Colourists.
- Burkinshaw, S.M., 2015. *Physico-chemical aspects of textile coloration*,
- Capjack, L. et al., 1994. Protection of Humans from Ultraviolet Radiation Through the

- Use of Textiles: A Review. *Family and Consumer Sciences Research Journal*, 23(2), pp.198–218.
- Catarino, M.D. et al., 2015. Characterization of phenolic constituents and evaluation of antioxidant properties of leaves and stems of *Eriocephalus africanus*. *Arabian Journal of Chemistry*. Available at: [www.ksu.edu.sa](http://www.ksu.edu.sa).
- Chairat, M. et al., 2008. Adsorption kinetic study of lac dyeing on cotton. *Dyes and Pigments*, 76(2), pp.435–439.
- Chatha, S.A.S. et al., 2016. Significance of chitosan to improve the substantivity of reactive dyes. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 61(2), pp.2895–2897.
- Chen, C. & Chang, W., 2007. Antimicrobial activity of cotton fabric pretreated by microwave plasma and dyed with onion skin and onion pulp extractions. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 32(March), pp.122–125.
- Collins, C.H., Braga, G.L. & Bonato, P.S., 2011. *Fundamentos de cromatografia* 1ª edição., Editora Unicamp.
- Cristea, D. & Vilarem, G., 2006. Improving light fastness of natural dyes on cotton yarn. *Dyes and Pigments*, 70(3), pp.238–245.
- Datta, S. et al., 2013. Assessment of antimicrobial effectiveness of natural dyed fabrics. *Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research*, 48(3), pp.179–184.
- Davis, S. et al., 1997. Clothing as protection from ultraviolet radiation: which fabric is most effective? *International Journal of Dermatology*, 36(5), pp.374–379. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1046/j.1365-4362.1997.00046.x>.
- Dehbashi, Z. et al., 2017. Comparative study of the effect of Eucalyptus extract on *Candida albicans* and human pathogenic bacteria. *Journal of Herbal Drugs*, 8(2), pp.93–100. Available at: [http://jhd.iaushk.ac.ir/article\\_27125.html](http://jhd.iaushk.ac.ir/article_27125.html).
- Deopura, B.L. et al., 2008. *Polyesters and polyamides*, Cambridge: Woodhead Publishing Limited.
- Deshpande, S. et al., 2016. Synthesis, Structure, and Tandem Mass Spectrometric Characterization of the Diastereomers of Quinic Acid. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64(38), pp.7298–7306.
- Eloff, J.N., 1998. A sensitive and quick microplate method to determine the minimal

- inhibitory concentration of plant extracts for bacteria. *Planta Medica*, 64(8), pp.711–713.
- Elsner, P., 2006. Antimicrobials and the Skin Physiological and Pathological Flora. *Curr Probl Dermatol. Basel, Karger*, 33, pp.35–41.
- Eom, S. Il, Shin, D.Y. & Yoon, K.J., 2001. Improving the dyeability of natural colorants on cotton by cationization. *Indian Journal of Fibre and Textile Research*, 26(4), pp.425–431.
- Ben Fadhel, B. et al., 2012. Antibacterial effects of two Tunisian Eucalyptus leaf extracts on wool and cotton fabrics. *Journal of the Textile Institute*, 103(11), pp.1197–1204.
- Farooq, A. et al., 2013. Optimization of extraction and dyeing parameters for natural dyeing of cotton fabric using marigold (*tagetes erecta*). *Asian Journal of Chemistry*, 25(11), pp.5955–5959.
- Fenwick, G.R. & Hanley, A.B., 1985. The genus *Allium*--Part 3. *Critical reviews in food science and nutrition*, 23(1), pp.1–73.
- Ferreira, E.L., 1998. *Corantes Naturais da Flora Brasileira: Guia Prático de Tingimento com Plantas*, Curitiba: Optagraf Editora e Gráfica Ltda.
- Ganglberger, E., 2009. Environmental Aspects and Sustainability. In T. Bechtold & R. Mussak, eds. *Handbook of Natural Colorants*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, pp. 353–366.
- Gao, Y. & Cranston, R., 2008. Recent Advances in Antimicrobial Treatments of Textiles. *Textile Research Journal*.
- Geissler, S., 2009. Economic Aspects of Natural Dyes. In T. Bechtold & R. Mussak, eds. *Natural Colorants in Textile Dyeing*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, pp. 367–384.
- Giacomini, F. et al., 2016. Estudo da alteração de tonalidade em tecidos de seda e lã tintos com corantes naturais submetidos ao teste de solidez da cor à lavagem. *Química Têxtil*.
- Giri Dev, V.R. et al., 2009. Dyeing and antimicrobial characteristics of chitosan treated wool fabrics with henna dye. *Carbohydrate Polymers*, 75(4), pp.646–650.
- Goy, R.C., Britto, D. de & Assis, O.B.G., 2009. A review of the antimicrobial activity of

- chitosan. *Polímeros*, 19(3), pp.241–247. Available at: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0104-14282009000300013&lng=en&tlng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282009000300013&lng=en&tlng=en).
- Grifoni, D. et al., 2011. The role of natural dyes in the UV protection of fabrics made of vegetable fibres. *Dyes and Pigments*, 91(3), pp.279–285.
- Grifoni, D. et al., 2014. UV protective properties of cotton and flax fabrics dyed with multifunctional plant extracts. *Dyes and Pigments*, 105, pp.89–96.
- Guerra, C.B., 1993. *Meio ambiente e trabalho no “mundo do eucalipto,”* Porto Alegre: Copesul.
- Guillen, G., 1987. *Fibras de Poliamida*, Terrassa: Universitat Politècnica de Catalunya.
- Gupta, D., Jain, A. & Panwar, S., 2005. Anti-UV and anti-microbial properties of some natural dyes on cotton. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 30(June), pp.190–195.
- Gutarowska, B. & Michalski, A., 2012. Microbial Degradation of Woven Fabrics and Protection Against Biodegradation. *Woven Fabrics*, pp.267–296.
- Haji, A. & Branch, B., 2013. Eco-friendly dyeing and antibacterial treatment of cotton. *Cellulose Chemistry and Technology*, 47, pp.303–308.
- Hoffman, E. & Stroobant, V., 2007. *Mass Spectrometry* Third Edit., John Wiley & Sons, Ltd.
- Hou, X. et al., 2013. Dyeing and UV-protection properties of water extracts from orange peel. *Journal of Cleaner Production*, 52, pp.410–419. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652613001303> [Accessed November 26, 2014].
- Hussein, A. & Elhassaneen, Y., 2014. Natural Dye from Red Onion Skins and Applied In Dyeing Cotton Fabrics for the Production of Women’s Headwear Resistance to Ultraviolet Radiation (UVR). *Journal of American Science J Am Sci*, 1010(33), pp.129–139.
- Hussein, I. & Elhassaneen, Y., 2013. Protection of humans from ultraviolet radiation (UVR) through the use of cotton clothes dyed with aqueous extracts of onion skin as the natural colorant. *Journal of American Science*, 44, pp.3–4.

- Ibrahim, N. a. et al., 2010. A new approach for natural dyeing and functional finishing of cotton cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 82(4), pp.1205–1211.
- Instituto de Pesquisa e Estudos Florestais, I., 2005. Indicações para escolha de espécies de Eucalyptus.
- Jothi, D., 2008. Extraction of natural dyes from African marigold flower (*Tagetes erecta*) for textile coloration. *Autex Research Journal*, 8(2), pp.49–53.
- Karolia, A. & Mendapara, S., 2007. Imparting antimicrobial and fragrance finish on cotton using chitosan with silicon softener. *Indian Journal of Fibre and Textile Research*, 32(1), pp.99–104.
- Kasiri, M.B. & Safapour, S., 2013. *Green Materials for Energy, Products and Depollution* E. Lichtfouse, J. Schwarzbauer, & D. Robert, eds., Dordrecht: Springer Netherlands.
- Kavitha, T. et al., 2007. Effect of chitosan treatment on the properties of turmeric dyed cotton yarn. *Indian Journal of Fibre and Textile Research*, 32(1), pp.53–56.
- Kim, S., 2006. Dyeing Characteristics and UV Protection Property of Green Tea Dyed Cotton Fabrics - Focusing on the Effect of Chitosan Mordanting Condition. *Fibers and Polymers*, 7(3), pp.255–261.
- Kittinaovarat, S., 2004. Using Chitosan for Improving the Dyeability of Cotton Fabrics with Mangosteen Rind Dye. *Journal Science Research Chulalongkorn University*, 29(2), pp.155–164.
- Lan, W. et al., 2013. Liquid Chromatography / Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometry for Identification of In Vitro and In Vivo Metabolites of Bornyl Gallate in Rats. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2013(c), pp.1–11.
- Lee, J. & Mitchell, A.E., 2011. Quercetin and isorhamnetin glycosides in onion (*Allium cepa* L.): Varietal comparison, physical distribution, coproduct evaluation, and long-term storage stability. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(3), pp.857–863.
- Levy, C.E., 2004. Detecção e Identificação dos Fungos de Importância Médica. *Manual de Microbiologia Clínica para o Controle de Infecção em Serviços de Saúde*, p.381. Available at:

- [http://www.anvisa.gov.br/servicosauade/microbiologia/mod\\_7\\_2004.pdf](http://www.anvisa.gov.br/servicosauade/microbiologia/mod_7_2004.pdf).
- Lim, S.-H. & Hudson, S.H., 2004. Application of a fibre-reactive chitosan derivative to cotton fabric as a zero-salt dyeing auxiliary. *Coloration Technology*, 120(3), pp.108–113. Available at: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1478-4408.2004.tb00215.x/abstract>.
- Lokhande, H. & Dorugade, V., 1999. Dyeing nylon with natural dyes. *American dyestuff reporter*, (Fevereiro), pp.29–34.
- Lombard, K.A., Geoffriau, E. & Peffley, E., 2002. Flavonoid quantification in onion by spectrophotometric and high performance liquid chromatography analysis. *HortScience*, 37(4), pp.682–685.
- Magalhães, A.P.A., 2015. *Atividade antimicrobiana em têxteis*. Universidade do Porto.
- Mahmood, S. et al., 2017. Hard Water and Dyeing Properties: Effect of Pre- and Post-Mordanting on Dyeing Using Eucalyptus globulus and Curcuma longa Extracts. *Polish Journal of Environmental Studies*, 26(2), pp.747–753. Available at: <http://www.pjoes.com/doi/10.15244/pjoes/65156>.
- Maluf, E. & Kolbe, W., 2003. *Dados Técnicos para a Indústria Têxtil* 2nd ed., São Paulo: IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo.
- Mansour, H., 2013. Textile Dyeing: Environmental Friendly Osage Orange Extract on Protein Fabrics. In M. Günay, ed. *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*. Rijeka: InTech, pp. 207–231.
- Martins, N. et al., 2015. Activity of phenolic compounds from plant origin against Candida species. *Industrial Crops and Products*, 74, pp.648–670. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.05.067>.
- Mather, R.R. & Wardman, R.H., 2015. *The Chemistry of Textile Fibres* 2nd Editio., Scotland, UK: Royal Society of Chemistry.
- McIntyre, J.E., 2005. *Synthetic fibres: nylon, polyester, acrylic, polyolefin*, Cambridge: Woodhead Publishing Limited.
- Miashita, A.S. et al., 2014. Análise de transmitância e refletância após o beneficiamento de tecidos planos. In 2º Congresso Científico Têxtil e Moda. São Paulo.
- Mirjalili, M., Nazarpour, K. & Karimi, L., 2011. Eco-friendly dyeing of wool using

- natural dye from weld as co-partner with synthetic dye. *Journal of Cleaner Production*, 19(9–10), pp.1045–1051.
- Mongkhorrattanasit, R. et al., 2013. Dyeing Studies with Eucalyptus , Quercetin , Rutin , and Tannin : A Research on Effect of Ferrous Sulfate Mordant. *Journal of Textiles*, 2013.
- Mongkhorrattanasit, R., 2009. Natural Dye from Eucalyptus Leaves and Application for Wool Fabric Dyeing by Using Padding Techniques. In *Natural Dyes*. pp. 57–78.
- Mongkhorrattanasit, R., Kryštůfek, J., Wiener, J., et al., 2011. Properties of Wool and Cotton Fabrics Dyed with Eucalyptus , Tannin and Flavonoids. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 19(2), pp.90–95.
- Mongkhorrattanasit, R., Kryštůfek, J. & Wiener, J., 2011. Dyeing , Fastness , and UV Protection Properties of Silk and Wool Fabrics Dyed with Eucalyptus Leaf Extract by the Exhaustion Process. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 19(3), pp.94–99.
- Montazer, M., Parvinzadeh, M. & Kiumarsi, A., 2004. Colorimetric properties of wool dyed with natural dyes after treatment with ammonia Coloration Technology. *Coloration Technology*, 120, pp.161–166.
- Mukherjee, A., 2011. Innovate dyeing and printing with natural dyes. In *National Workshop and Seminar on Vegetable dye and its application on textiles*. Birbhum: Silpa-Sadana.
- Murray, P., Rosenthal, K.S. & Pffaler, M.A., 2010. *Microbiologia médica* 7ª edição., Rio de Janeiro: Elsevier Editora Ltda.
- Nasirizadeh, N. et al., 2012. Optimization of wool dyeing with rutin as natural dye by central composite design method. *Industrial Crops and Products*, 40, pp.361–366.
- Needles, H.L., 1986. *Textile Fibers, Dyes, Finishes, and Processes: A Concise Guide*, Noyes Publications.
- Nisar, N., Ali, S. & Hussain, T., 2007. Dyeing properties of Natural Dyes Extracted from Eucalyptus. *Journal of The Chemical Society Of Pakistan*, 29(1), pp.12–16.
- Oliveira, F.R., 2009. *Tingimento da poliamida 6 . 6 com corantes ácidos , reactivos e directos após modificação superficial com descarga plasmática de Dupla Barreira Dielétrica ( DBD )*. Universidade do Minho.

- Osman, E.M., El-Ebissy, A.A. & Michael, M.N., 2009. Characterization and Evaluation of the Levelness Parameters of Natural Dyes on Natural Fabrics. *Research Journal of Textile and Apparel*, 13(2), pp.61–68. Available at: <http://dx.doi.org/10.1108/RJTA-13-02-2009-B007>.
- Ostrosky, E.A. et al., 2008. Métodos para avaliação da atividade antimicrobiana e determinação da concentração mínima inibitória (CMI) de plantas medicinais. *Brazilian Journal of Pharmacognosy*, 18(2), pp.301–307.
- Pailthorpe, M., 1998. Apparel textiles and sun protection: a marketing opportunity or aquality control nightmare? *Mutation Research*, 422, pp.175–183.
- Panlilio, A.L. et al., 1992. Methicillin-Resistant Staphylococcus aureus in U.S. Hospitals, 1975–1991. *Infection Control & Hospital Epidemiology*, 13(10), pp.582–586. Available at: <https://www.cambridge.org/core/article/div-class-title-methicillin-resistant-span-class-italic-staphylococcus-aureus-span-in-u-s-hospitals-1975-1991-div/64A0D0F2C740F1EF252ABD090EAF56D1>.
- Patel, B.B.H. & Desai, K.U., 2015. Corporate Uniform Fabrics with Antimicrobial Edge : Preparation and Evaluation Methodology. *International dyer*, 2(June).
- Patel, B.H., 2011. Natural Dyes. In *Handbook of Textile and Industrial Dyeing: Principles, Processes and Types of Dyes*. Woodhead Publishing Limited, pp. 395–424.
- Pouët, M.F. et al., 2004. Hidden isosbestic point(s) in ultraviolet spectra. *Applied Spectroscopy*, 58(4), pp.486–490.
- Pretsch, E., Buhlmann, P. & Badertsscher, M., 2009. *Structure Determination of Organic Compounds (Tables of Spectral Data)* Fourth, Re., Berlin, Germany: Springer.
- Prusty, A.K. et al., 2010. Colourimetric analysis and antimicrobial study of natural dyes and dyed silk. *Journal of Cleaner Production*, 18(16–17), pp.1750–1756.
- Punrattanasin, N. et al., 2013. Silk fabric dyeing with natural dye from mangrove bark (Rhizophora apiculata Blume) extract. *Industrial Crops and Products*, 49, pp.122–129.
- Purwar, R. & Joshi, M., 2004. Recent Developments in Antimicrobial Finishing of Textiles- A Review. *AATCC Review*, pp.22–25.



- Raafat, D. & Sahl, H.G., 2009. Chitosan and its antimicrobial potential - A critical literature survey. *Microbial Biotechnology*, 2(2 SPEC. ISS.), pp.186–201.
- Raisanen, R., Nousiainen, P. & Hynninen, P.H., 2001. Emodin and Dermocybin Natural Anthraquinones as Mordant Dyes for Wool and Polyamide. *Textile Research Journal*, 71(11), pp.1016–1022.
- Ratnapandian, S. et al., 2013. Colouration of cotton by combining natural colourants and bio-polysaccharide. *Journal of the Textile Institute*, 104(12), pp.1269–1276. Available at: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00405000.2013.797143>.
- Rattanaphani, S. et al., 2007. An adsorption and thermodynamic study of lac dyeing on cotton pretreated with chitosan. *Dyes and Pigments*, 72(1), pp.88–96.
- Reiff, E.T. & Silva, S.R., 2009. Eucalipto Citriodora: uma nova opção aos produtores rurais. *Informativo Arapecuário Coopercitrus*.
- Rios, J.L. et al., 1988. Screening methods for natural products with antimicrobial activity: A review of the literature. *Journal of Ethnopharmacology*, 23(2–3), pp.127–149.
- Ristić, T. et al., 2011. Antimicrobial efficiency of functionalized cellulose fibres as potential medical textiles. *Sci Microb Pathog Commun Curr Res Technol Adv. A. Méndez-Vilas*, pp.36–51.
- Rosa, J.M., 2003. Determinação da Cinética de um tingimento de Poliamida: um exemplo de como tomar acções preventivas. *Revista Química Têxtil*, pp.26–34.
- Rungruangkitkrai, N. & Mongkholrattanasit, R., 2012. Eco-Friendly of Textiles Dyeing and Printing with Natural Dyes. In *RMUTP International Conference: Textiles & Fashion 2012*. Bangkok, pp. 1–17.
- Salem, V., 2010. *Tingimento Têxtil - Fibras, conceitos e tecnologia*, Edgard Blucher.
- Samanta, A.K. & Agarwal, P., 2009. Application of natural dyes on textiles. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 34(December), pp.384–399.
- Samanta, A.K. & Konar, A., 2011a. Dyeing of textiles with natural dyes. *Natural Dyes*, pp.29–56.
- Samanta, A.K. & Konar, A., 2011b. Dyeing of textiles with natural dyes. In E. P. A. Kumbasar, ed. *Natural Dyes*. Croácia: Intech, pp. 29–57.
- Sánchez-Rabaneda, F. et al., 2003. Liquid chromatographic/electrospray ionization

- tandem mass spectrometric study of the phenolic composition of cocoa (*Theobroma cacao*). *Journal of Mass Spectrometry*, 38(1), pp.35–42.
- Santas, J., Almajano, M.P. & Carbó, R., 2010. Antimicrobial and antioxidant activity of crude onion (*Allium cepa*, L.) extracts. *International Journal of Food Science & Technology*, 45(2), pp.403–409. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1365-2621.2009.02169.x>.
- Santos et al., 2011. Characterization of phenolic components in polar extracts of eucalyptus globulus labill. Bark by high-performance liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(17), pp.9386–9393.
- Saravanan, D., 2007. UV protection textile materials. *Autex Research Journal*, 7(1), pp.53–62.
- Sarkar, A.K., 2005. Textiles for UV protection. In R. A. Scott, ed. *Textiles for protection*. Woodhead Publishing, pp. 355–377.
- Schindler, W.D. & Hauser, P.J., 2004. *Chemical finishing of textiles*, Available at: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84941628108&partnerID=tZOtx3y1>.
- Science, S. & Shestco, T.C., 2011. Comparative Study on The Antifungal and Antibacterial Activities of Aqueous Extracts of Eucalyptus and Basil Leaves. , (January 2012), pp.507–511.
- Shahid, M. & Mohammad, F., 2013a. Perspectives for natural product based agents derived from industrial plants in textile applications – a review. *Journal of Cleaner Production*, 57, pp.2–18.
- Shahid, M. & Mohammad, F., 2013b. *Recent advancements in natural dye applications: a review*. Elsevier Ltd.
- Shanker, R. & Vankar, P.S., 2007. Dyeing cotton, wool and silk with Hibiscus mutabilis (Gulzuba). *Dyes and Pigments*, 74(2), pp.464–469.
- Shanmugasundaram, O.L., 2006. Chitosan Coated Cotton Yarn and It'S Effect on Antimicrobial Activity. *Journal of Textile and Apparel, Technology and Management*, 5(3), pp.1–6.
- Shin, Y. & Yoo, D. Il, 2016. Dyeing and Antimicrobial Properties of Chitosan-Treated

- Bamboo / Cotton Blended Fabric with Dye from Pomegranate Rind. *Textile Science and Engineering*, 53(2), pp.63–67.
- Silva, M.G. & Barros, M.A.S.D., 2017. *Tingimento de seda e lã com corante natural eucalipto: Prtopriedades, conceitos e metodologia*, Saarbrücken, Deutschland: Novas Edições Acadêmicas.
- Simoncic, B. & Tomsic, B., 2010. Structures of Novel Antimicrobial Agents for Textiles - A Review. *Textile Research Journal*, 80(September 2010).
- Singh, H.B. & Kumar, A.B., 2014. *Handbook of natural dyes and pigments*, New Delhi: Woodhead Publishing India PVT LTD. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/book/9789380308548>.
- Sithole, B.B., 2015. Dyeing Cotton with Dyes Extracted from Eucalyptus and Mango Trees. *The International Journal of Science & Technoledge*, 3(8), pp.310–316.
- Siva, R., 2007. Status of natural dyes and dye-yielding plants in India. *Current Science*, 92(7), pp.916–925.
- Štěpánková, M., Wiener, J. & Rusinová, K., 2011. Decolourization of vat dyes on cotton fabric with infrared laser light. *Cellulose*, 18(2), pp.469–478.
- Tepparin, S. et al., 2012. Dyeing of Cotton, Bombyx Mori and Eri Silk Fabric with the Natural Dye Extracted from Tamarind Seed. *International Journal of Bioscience, Biochemistry and Bioinformatics*, 2(3), pp.159–163.
- Textilia, P., 2012. Proteção à base de prata higieniza roupas esportivas. Available at: [http://www.textilia.net/materias/ler/lingerie-praia-e-fitness/hit-da-colecao/protecao\\_a\\_base\\_de\\_prata\\_higieniza\\_roupas\\_esportivas](http://www.textilia.net/materias/ler/lingerie-praia-e-fitness/hit-da-colecao/protecao_a_base_de_prata_higieniza_roupas_esportivas) [Accessed March 8, 2018].
- Thomas, O. & Cerda, V., 2007. From Spectra to Qualitative and Quantitative Results. In O. Thomas & C. Burgess, eds. *UV-Visible spectrophotometry of water and wastewater*. Oxford: Elsevier Ltd., pp. 21–45.
- Uddin, M.G., 2015. Extraction of eco-friendly natural dyes from mango leaves and their application on silk fabric. *Textiles and Clothing Sustainability*, 1(1), p.7. Available at: <http://www.textclothsustain.com/content/1/1/7>.
- Vankar, P.S., 2000. Chemistry of Natural Dyes. *Resonance*, (October), pp.73–80.

- Vankar, P.S., 2007. *Handbook on Natural Dyes for Industrial Applications*, Kanpur: National Institute of Industrial Research.
- Vankar, P.S., Shanker, R. & Wijayapala, S., 2009. Dyeing of cotton, wool and silk with extract of *Allium cepa*. *Pigment & Resin Technology*, 38(4), pp.242–247.
- Wang, L. et al., 2009. Research on Dyeing and Ultraviolet Protection of Silk Fabric Using Vegetable Dyes Extracted from *Flos Sophorae*. *Textile Research Journal*, 79(15), pp.1402–1409. Available at: <http://trj.sagepub.com/cgi/doi/10.1177/0040517509338345> [Accessed November 25, 2014].
- Wang, M. et al., 2015. Rapid screening and identification of non-target flavonoid components in invasive weeds by LC/MS-IT-TOF. *Anal. Methods*, 7(24), pp.10207–10216. Available at: <http://dx.doi.org/10.1039/C5AY02186C>.
- Weinstein, M.P. et al., 2012. *Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria That Grow Aerobically ; Approved Standard — Ninth Edition*,
- Wells, K., 2013. Colour, health and wellbeing: The hidden qualities and properties of natural dyes. *JAIC-Journal of the International Colour Association*, 11, pp.28–36.
- Who, 2017. Ultraviolet radiation and the INTERSUN Programme. *World Health Organization*, p.1. Available at: <http://www.who.int/uv/faq/skincancer/en/index1.html>.
- Willems, J.L. et al., 2016. Analysis of a series of chlorogenic acid isomers using differential ion mobility and tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 933.
- Yang, H.H., 2001. Polyamide Fibers. In M. Lewin, ed. *Handbook of Fiber Chemistry*. New York: Taylor & Francis Group, pp. 33–127.
- Yoo, K.S., Lee, E.J. & Patil, B.S., 2010. Quantification of Quercetin Glycosides in 6 Onion Cultivars and Comparisons of Hydrolysis-HPLC and Spectrophotometric Methods in Measuring Total Quercetin Concentrations. *Journal of Food Science*, 75, pp.160–165.
- Youssef, M.S. et al., 2015. Evaluation of Antibacterial Activities of Some Egyptian Medicinal Plant Extracts. *Journal of Ecology of Health and Environment*, 3(3),

pp.49–57.

Zhu, M. et al., 2015. Phenolic profiling of *duchesnea indica* combining macroporous resin chromatography (MRC) with HPLC-ESI-MS/MS and ESI-IT-MS. *Molecules*, 20(12), pp.22463–22475.