알칼라제를 이용한 폴리아미드 섬유의 효소가공

송유선 · 송화순[†]

숙명여자대학교 의류학과

Enzymatic Treatment of Polyamide Fiber by Alcalase

Yu Sun Song · Wha Soon Song[†]

Dept. Clothing & Textiles, Sookmyung Women's University

접수일(2011년 5월 17일), 게재확정일(2011년 6월 6일)

Abstract

An enzymatic treatment method using alcalase was introduced to improve the moisture characteristic of the polyamide fiber. The alcalase treatment conditions such as the pH, treatment temperature, enzyme concentration, and treatment time were optimized by measuring the amino groups. The changes in the weight loss, tensile strength, moisture regain, water contact angle (WCA), and water absorption rate of the polyamide fiber with the changes in the alcalase treatment conditions were evaluated. The optimum alcalase treatment conditions for polyamide fiber were found to be a treatment temperature of 50°C, a treatment time of 50 minutes, an alcalase concentration of 10% (owf), and a pH of 7.0. The ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and L-cysteine accelerated the activity of the enzyme; however, they did not have an effect on the amino group production of the fiber surface. The alcalase treatment of the polyamide fiber improved the fiber's moisture regain, WCA, and absorption rate due to the amino group on the fiber surface. The results showed that the alcalase treatment of polyamide fiber is an effective method to improve the moisture characteristic of the polyamide fiber.

Key words: Polyamide, Enzymatic treatment, Alcalase, Moisture characteristic; 폴리아미드, 효소가공, 알칼라제, 수분특성

I. 서 론

합성섬유 소비는 전세계 섬유시장의 약 54%를 차지하고 있다. 그 중 폴리아미드는 마찰강도, 신도, 탄성, 레질리언스 등의 물리적 특성이 우수하며 경량성을 지니고 있는 장점이 있으나, 소수성 고분자로 낮은 흡습성을 보완하기 위해 알칼리를 사용한 화학적 후가공이 적용되어 왔다. 그러나 화학적 후가공은 섬유의 손상 및 에너지 소비, 다량의 폐수 발생의 단점

이 있어 이를 보완할 수 있는 가공법으로의 전환이 요구되고 있다(Silva & Cavaco-Paulo, 2004; Silva et al., 2010). 최근 환경친화적인 공법 중 하나인 효소가공은 합성섬유 공정에 적용하고 있으나, 주로 폴리에스터 섬유의 수분특성 변화에 대하여 연구되고 있다. 그러나 폴리아미드 섬유의 효소가공에 대한 연구는 도입단계에 있다(Araujo et al., 2008; Guebitz, 2011).

폴리아미드 섬유에 적용 가능한 가수분해 효소는 프로테아제와 큐티나제, 에스테라제 등이 있다(Guebitz & Cavaco-Paulo, 2003; Heumann et al., 2009; Heumann et al., 2006; Silva et al., 2005). 특히 *Bacillus sp.*, *Beauveria sp.*를 기원으로 한 프로테아제는 폴리아미드 섬유의 아미드 결합을 가수분해하여, 섬유표면에 카복시 그룹

[†]Corresponding author

E-mail: doccubi@sm.ac.kr

본 연구는 숙명여자대학교 2010학년도 교내연구비 지원에 의해 수행되었음.

또는 아미노 그룹 등의 친수기를 도입함으로써 폴리아미드 섬유의 수분특성을 향상시키는 것으로 보고되고 있다(Silva et al., 2007; Silva et al., 2010). 그러나 폴리아미드 섬유의 가수분해 능력은 프로테아제 종류별로 다르고, 효소처리 조건에 따라 다르다.

이에 본 연구는 폴리아미드 섬유에 효소가공을 도입하기 위하여, 시판 프로테아제 중 endopeptidase의 일종인 알칼라제를 선택하여 폴리아미드 섬유의 최적 가수분해 조건 및 가수분해에 의한 폴리아미드 섬유의 친수성 및 물성 변화를 확인하고자 한다. 가수분해 특성 분석은 아미드 결합의 효소 가수분해 결과 처리액 내에 용존하게 되는 아미노 그룹의 양으로 측정하였다(Silva & Cavaco-Paulo, 2004). 이를 통해 폴리아미드 섬유에 알칼라제 처리 시 pH, 온도, 농도, 시간에 따른 최적 처리 조건을 설정하였다. 또한 활성도가 낮은 효소로 알려진 프로테아제의 활성을 높이기 위해(Cavaco-Paulo & Gübitz, 2003; Sumanasinghe, 2002) 알칼라제 처리 시 L-시스테인, EDTA 등 활성제를 첨가하여, 첨가제에 따른 영향을 살펴보았다. 알칼라제의 효소가공 효과는 감량률, 인장강도, 수분율, 접착각, 흡수속도를 측정하여 비교, 분석하였다.

II. 실험

1. 시료 및 시약

1) 시료

본 연구에 사용된 시료는 시판 폴리아미드 직물을 사용하였으며, 시료의 특성은 <Table 1>에 나타내었다.

2) 효소 및 시약

효소는 알칼라제를 사용하였으며, 효소의 특성은 <Table 2>에 나타내었다.

효소가공은 pH를 일정하게 유지하기 위하여 버퍼 용액을 제조하여 사용하였다. 버퍼는 제1인산암모늄(Duksan pure chemicals, Korea)과 인산일수소나트륨(Duksan pure chemicals, Korea)을 혼합 사용하였다. 효소처리 후 잔여 단백질 제거는 탄산나트륨(Duksan pure chemicals, Korea)과 비이온계면활성제 Triton X-100(Sigma chemicals Co., USA)을 사용하였다. 효소 가수분해 활성 측정은 2,4,6-trinitrobenzen sulfonic acid(이하 TNBS, Sigma chemicals Co., USA)와 올 반응성 염료 C.I. Reactive Blue 69(Lanazol Blue 3G Huntsman, USA)를 사용하였다. 활성제는 L-시스테인(Yakuri pure chemicals Co., Ltd, Japan)과 에틸렌다이아민테트라아세트산(이하 EDTA, Junsei Chemical Co., Ltd, Japan)을 사용하였다. 이상의 시약은 모두 1등급을 사용하였다.

2. 실험방법

1) 효소처리

알칼라제의 버퍼용액은 제1인산암모늄과 인산일수소 나트륨을 0.1M의 농도로 혼합 제조하여 사용하였다.

폴리아미드 섬유의 알칼라제 처리 시 최적 처리 조건은 pH(5.0~8.0), 온도(40~80°C), 시간(30~180분), 효소 농도(1~20% owf)를 변화시켜 자동염색기(DLS-6000, DaeLim Starlet CO., Ltd, Korea.)를 이용하여 액비 1:50, 교반속도 30rpm으로 처리하였다.

효소사활은 90°C에서 10분간 처리하였다. 잔여 단백질 제거는 2g/L 탄산나트륨 수용액 50°C에서 1시간 처리 후 2g/L의 비이온계면활성제 수용액 50°C에서 1시간 처리한 후 수세, 상온 건조하였다.

2) 효소활성 측정

효소의 활성은 효소처리 후 효소용액에 잔존하는

Table 1. Fabric characteristics

Fiber (%)	Weave	Fabric count (yarns/inch)	Weight (g/m ²)	Thickness (mm)
Polyamide	plain	96×128	58±2	0.112

Table 2. Enzyme properties

Enzymes	Source	Activity	Form	Manufacturer
Alcalase 2.4L (EC. 3.4.21.62)	<i>Bacillus licheniformis</i>	2.4 AU*/g	liquid	Novozymes

*AU: Alkalase Units; one unit of enzyme activity was defined as the amount of enzyme that catalyzed the formation of one μmol unsaturated uronide product·min⁻¹.

아미노 그룹의 양과 섬유표면에 형성된 아미노 그룹의 양으로 측정하였다.

효소용액에 잔존하는 아미노 그룹의 양은 효소처리 후 잔류용액 0.25mL에 인산버퍼(pH8.2), TNBS (0.1%(w/w))를 혼합한 후 50°C에서 60분간 80rpm으로 인큐베이팅 한다. 인큐베이팅이 끝난 용액에 염산(0.1N)을 넣고 상온에서 30분간 쿨링 후, UV-Vis Spectrophotometer(S-3100, SCINCO, Korea)를 사용하여 340nm에서 흡광도를 측정하였다.

섬유표면의 아미노 그룹의 양은 2%(owf) 올반응성 염료로 액비 1:50, 85°C에서 90분간 염색 후, 염액의 흡광도를 UV-Vis Spectrophotometer를 사용하여 610nm에서 측정하였다.

3) 감량률

효소처리포의 감량률은 건조무게를 측정한 후, 다음 식에 의하여 계산하였다.

$$\text{Weight loss (\%)} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100$$

W_1 : Dry weight of the fabric before treatment

W_2 : Dry weight of the fabric after treatment

4) 인장강도

인장강도는 KS K 0521에 준하여, 인장강도 시험기(ASA 211-1, Asia, Korea)를 사용하였으며, 스트립 법으로 3회 반복 측정하여 평균값을 취하였다.

5) 수분율

수분율은 수분율 측정기(HG 63, METTLER TOLEDO, Switzerland)를 사용하여 105°C에서 90초간 건조하여 수분율을 측정하였다.

6) 접촉각

직물표면의 접촉각(Water Contact Angle, 이하 WCA라 함)은 접촉각 측정기(KRÜSS DSA100, KRÜSS Inc., Germany)를 사용하여 시료표면에 3μl의 증류수를 적하하여 측정하였다. 실험은 시료 당 10회 반복 측정하여 평균값을 구하였다.

7) 흡수속도

흡수속도는 적하법(AATCC method 79-1992)에 의하여 직물표면에 10μl의 증류수를 적하한 후, 표면의

물방울이 물에 의한 반사를 하지 않을 때까지의 시간을 측정하였다. 실험은 시료 당 10회 반복 측정하여 평균값을 구하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 처리 조건 변화에 따른 효소활성

<Fig. 1>은 폴리아미드 섬유에 알칼라제 처리 시 pH와 온도 변화에 따른 처리액 내의 TNBS 흡광도 측정결과이다. 효소는 최적 pH 이외의 조건에서 단백질의 입체구조가 변하기 때문에 반응속도가 저하되며, 최적 온도 이외의 온도에서는 효소의 활성이 저하되거나 효소가 사멸될 수 있으므로 효소의 최적 처리 조건에 있어서 pH와 온도의 설정은 매우 중요한 조건이다(Cavaco-Paulo & Gübitz, 2003; Jeong, 2002). pH가 증가함에 따라 처리액 내의 흡광도가 증가하여 pH 7에서 최대값을 나타내었으며, pH 8에서는 감소하였다. TNBS법은 효소처리 후 처리 용액 내의 아미노 그룹과 결합한 TNBS의 흡광도를 측정하는 것이다(Brown, 1968; Silva & Cavaco-Paulo, 2004). TNBS의 흡광도 증가는 처리 용액 내 아미노 그룹의 증가를 의미하며, 처리액 내의 아미노 그룹의 증가는 효소활성에 의해 폴리아미드의 가수분해가 활발히 일어났

Fig. 1. Effect of pH levels and treatment temperature on TNBS absorbance of alcalase-treated polyamide fabrics (treatment condition: alcalase 10% (owf), 60 minutes).

음을 나타낸다. 따라서 pH 7에서 알칼라제의 활성이 최대화됨을 알 수 있다. 흡광도는 처리 온도가 40°C에서 50°C로 증가함에 따라 증가하나 60°C 이상의 온도에서는 감소하는 경향을 보여, 실험에 사용된 알칼라제는 50°C에서 가장 높은 활성을 나타내고 그 이상의 온도에서는 활성이 둔화됨을 알 수 있다. 이상을 통해 폴리아미드 섬유의 알칼라제 처리 시 최적 pH는 7, 처리 온도는 50°C이다.

<Fig. 2>는 폴리아미드 섬유에 알칼라제 처리 시 처리 시간 변화에 따른 TNBS 흡광도 결과이다. 처리 시간이 10분에서 30분으로 증가함에 따라 흡광도가 증가하였으나, 30분 이상에서의 흡광도는 거의 일정한 값을 유지하였다. 이는 30분 내에 알칼라제에 의한 폴리아미드 섬유의 분해가 완료되었기 때문이다. 따라서 폴리아미드 섬유의 알칼라제 처리 시 최적 처리 시간은 30분이다.

<Fig. 3>은 폴리아미드 섬유에 알칼라제 처리 시 효소농도 변화에 따른 TNBS 흡광도 결과이다. 효소농도가 증가함에 따라 흡광도도 증가하였으며 10% 이상의 농도에서는 그 차이가 나타나지 않았다. 일반적으로 효소농도가 증가하면 효소의 활성도 증가한다. 그러나 기질의 양이 일정한 경우는 효소농도가 증가하더라도 분해 가능한 기질의 양이 제한된 경우는 일정량 이상의 반응물을 생성하지 않는다(Cavaco-Paulo & Gübitz, 2003). 따라서 폴리아미드에 알칼라

Fig. 2. Effect of treatment time on TNBS absorbance of alkalase-treated polyamide fabrics (treatment condition: pH 7, temperature 50°C, 30 minutes).

Fig. 3. Effect of enzyme concentration on TNBS absorbance of alkalase-treated polyamide fabrics (treatment condition: pH 7, temperature 50°C, 30 minutes).

제 처리 시 최적 효소농도 10%이다.

이상의 TNBS 흡광도 결과를 통하여, 폴리아미드 섬유에 알칼라제 처리 시 최적 처리 조건은 pH 7.0, 처리 온도 50°C, 처리 시간 30분, 효소농도 10%(owf)로 설정하였다.

2. 알칼라제 처리 시 활성제의 첨가

효소가 최대의 가수분해 활성을 나타내기 위해서는 효소반응을 촉진시키는, 효소활성제가 필요하다(Cavaco-Paulo & Gübitz, 2003; Jeong, 2002). <Fig. 4>는 알칼라제의 최적 처리 조건에서 처리 시, 활성제인 L-시스테인과 EDTA의 농도 변화에 따른 TNBS 흡광도 결과이다. <Fig. 4>에 나타난 바와 같이 L-시스테인 첨가 시 농도가 증가할수록 흡광도가 증가하여, 70mM 첨가 시 미첨가 시와 비교하여 흡광도가 약 1.28배 증가했다. EDTA의 경우, 30mM 첨가 시 미첨가 시와 비교하여 약 1.23배 증가했고, 40mM 이상의 농도에서는 흡광도가 감소하였다. 따라서 폴리아미드 섬유에 알칼라제 처리 시 활성제의 최적 농도는 L-시스테인은 70mM, EDTA는 30mM이다.

3. 알칼라제 처리에 따른 아미노 그룹의 변화

실험에 사용된 반응성 염료는 섬유의 아미노 그룹

Fig. 4. Effect of concentration of L-cystein and EDTA on TNBS absorbance of alcalase-treated polyamide fabrics (treatment condition: pH 7, temperature 50°C, 30 minutes, alcalase 10% (owf)).

과 결합하는 울 반응성 염료의 일종이다(Silva & Cavaco-Paulo, 2004). 폴리아미드 섬유를 울 반응성 염료로 염색 시 섬유표면에 아미노 그룹이 생성되었다면 염착량은 증가하며, 염색 후 염액 내에 잔존하는 염료의 양은 감소하게 된다. 따라서 울 반응성 염료 염색을 통해 폴리아미드 섬유표면에 도입된 아미노 그룹의 양을 살펴볼 수 있다.

Fig. 5. Dye absorbance of alcalase-treated polyamide fabrics (A-1: alcalase, A-2: alcalase + L-cystein 70mM, A-3: alcalase + EDTA 30mM).

<Fig. 5>는 알칼라제의 최적 처리 조건에서 처리한 폴리아미드 섬유의 울 반응성 염료의 흡광도 결과이다. 울 반응성 염료의 흡광도는 알칼라제 처리에 의해 약 1.43배 감소하여 알칼라제 처리에 의해 섬유표면에 아미노 그룹이 증가되었음을 알 수 있다. 그러나 L-시스테인과 EDTA 첨가 시 흡광도는 차이가 나타나지 않아, 알칼라제 처리에 의해 섬유표면에 도입된 아미노 그룹의 양은 L-시스테인과 EDTA 첨가 시 증가되지 않는 것으로 판단된다. 이는 <Fig. 4>의 TNBS 측정결과와 비교할 때 활성제 첨가에 의해 알칼라제 활성이 증가된 결과와는 다른 결과이다. 따라서 알칼라제에 의한 폴리아미드 섬유 가수분해 시 L-시스테인과 EDTA 첨가는 알칼라제의 활성을 촉진시켜 처리액 내에 아미드 결합의 가수분해 산물인 아미노 그룹의 양은 증가하나, 폴리아미드 섬유표면에 도입된 아미노 그룹의 양 증가에는 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

4. 알칼라제 처리에 따른 물성 변화

<Fig. 6>은 알칼라제 처리한 폴리아미드 섬유의 감량률 측정결과이다. 그림에 나타난 바와 같이 효소 처리에 의한 감량률은 알칼라제 처리 시 0.34%, L-시스테인 첨가 시 0.37%, EDTA 첨가 시 0.31%로 나타났다. 버퍼처리에 의한 감량률은 0.21%로, 이는 섬유

Fig. 6. Weight loss of alcalase-treated polyamide fabrics (A-1: alcalase, A-2: alcalase + L-cystein 70mM, A-3: alcalase + EDTA 30mM).

Fig. 7. Tensile strength of alcalase-treated polyamide fabrics (A-1: alcalase, A-2: alcalase + L-cysteine 70mM, A-3: alcalase + EDTA 30mM).

Fig. 8. Moisture regain of alcalase-treated polyamide fabrics (A-1: alcalase, A-2: alcalase + L-cysteine 70mM, A-3: alcalase + EDTA 30mM).

내 불순물 제거로 인한 것으로 판단되며 효소처리에 의한 감량률 증가는 효소가 폴리아미드 섬유를 가수분해하였기 때문으로 생각된다. 효소처리에 의한 감량률의 수치가 낮은 것은 폴리아미드 직물의 조직구조가 치밀하여 효소가 섬유표면에만 작용하기 때문이다(Heumann et al., 2009).

<Fig. 7>은 알칼라제 처리한 폴리아미드 섬유의 인장강도 측정결과이다. 인장강도는 미처리와 버퍼처리, 알칼라제 단독처리 시 차이가 나타나지 않았으며, L-시스테인 첨가 시 인장강도가 미세하게 저하되었으나, 모든 처리 조건에서 95% 신뢰구간 내의 유의차는 나타나지 않았다. 이상의 결과를 통해 폴리아미드 섬유에 알칼라제 처리는 섬유의 강도는 저하시키지 않는 것으로 확인되었다. 이는 효소처리에 의해 폴리아미드 섬유의 감량이 거의 일어나지 않는 결과와도 일치하는 것으로서, 알칼라제 처리는 섬유표면만을 가수분해시켜, 섬유의 강도를 저하시키지 않는 것으로 판명되었다.

<Fig. 8>은 알칼라제 처리한 폴리아미드 섬유의 수분율 측정결과이다. 수분율은 미처리 시 3.1%에서 알칼라제 처리에 의해 3.6%로 1.17배 상승하였다. L-시스테인과 EDTA 첨가에 의한 수분율의 차이는 나타나지 않았다. 이는 L-시스테인과 EDTA 첨가가 섬유표면에 도입된 아미노 그룹의 양 증가에는 영향을 미치지 않았기 때문이다.

Fig. 9. WCA of alcalase-treated polyamide fabrics (A-1: alcalase, A-2: alcalase + L-cysteine 70mM, A-3: alcalase + EDTA 30mM).

<Fig. 9>은 알칼라제 처리한 폴리아미드 섬유의 접촉각 측정결과이다. 접촉각은 알칼라제 처리 시 버퍼처리 시료와 비교하여 약 1.22배로 감소하였으며 L-시스테인과 EDTA 첨가에 의한 차이는 나타나지 않았다. 접촉각의 감소는 알칼라제에 의해 폴리아미드 섬유의 아미드 결합이 분해되어 섬유표면에 아미노 그룹이 도입되면서 섬유표면의 친수성이 향상되기 때문이다.

Fig. 10. Water absorption rate of alcalase-treated polyamide fabrics (A-1: alcalase, A-2: alcalase + L-cysteine 70mM, A-3: alcalase + EDTA 30mM).

<Fig. 10>은 알칼라제 처리한 폴리아미드 섬유의 흡수속도 측정결과이다. 흡수속도 시간은 알칼라제 처리 시 버퍼처리 시료와 비교하여 약 1.58배 단축되었으며, L-시스테인과 EDTA 첨가에 의한 차이는 나타나지 않았다. 활성제 첨가에 의한 수분특성의 변화가 나타나지 않은 것은 수분특성에 영향을 미치는 섬유표면의 아미노 그룹생성에 L-시스테인과 EDTA이 영향을 미치지 않기 때문으로 생각된다.

따라서 수분율, 접촉각 결과를 통해 최적 처리 조건에서 알칼라제 처리 시 폴리아미드 섬유의 수분특성은 향상됨을 확인하였다.

IV. 결 론

본 연구는 폴리아미드 섬유에 효소가공을 적용하기 위하여 프로테아제계 가수분해 효소인 알칼라제를 사용하였다. 폴리아미드 섬유에 알칼라제를 사용하여 pH, 온도, 처리 시간, 효소농도를 변화시켜 처리 후 처리액 내의 아미노 그룹을 분석하여 최적 처리 조건을 설정하였고, L-시스테인과 EDTA 첨가가 효소 활성에 미치는 영향을 검토하였다. 알칼라제 처리 후 감량률, 인장강도, 수분율, 접촉각, 흡수속도를 측정하여 알칼라제가 폴리아미드 섬유에 미치는 영향을 비교·분석하여, 다음과 같은 결론을 얻었다.

알칼라제 처리 시 최적 처리 조건은 pH 7.0, 온도

50°C, 처리 시간 30분, 알칼라제 농도 10%(owf)이다. TNBS 측정결과, L-시스테인의 최적 농도는 70mM, EDTA의 최적 농도는 30mM로 확인되었으나, L-시스테인과 EDTA 첨가는 섬유표면의 아미노 그룹 생성에는 영향을 미치지 않는 것으로 판명되었다. 최적 처리 조건에서 알칼라제 처리한 폴리아미드 섬유는 0.34%의 감량을 보였으며, 인장강도의 변화는 나타나지 않아 알칼라제 처리에 의한 폴리아미드 섬유의 손상은 없는 것을 확인하였다. 수분특성의 변화는 알칼라제 처리에 의해 수분율은 1.17배 증가, 접촉각은 1.22배 감소, 흡수속도 시간은 1.58배 단축되었다.

References

- Araujo, R., Casal, M., & Cavaco-paulo, A. (2008). Application of enzymes for textile fibers processing. *Biocatalysis and Biotransformation*, 26(5), 332-349.
- Brown, H. H. (1968). A study of 2,4,6-Trinitrobenzenesulfonic acid for automated amino acid chromatography. *Clinical Chemistry*, 14(10), 967-978.
- Cavaco-Paulo, A., & Gübitz, G. M. (2003). *Textile processing with enzymes*. Cambridge: CRC Press.
- Guebitz, G. M. (2011). Hydrolases in polymer chemistry: Part III: Synthesis and limited surface hydrolysis of polyesters and other polymers. *Advances in Polymer Science*, 237, 115-126.
- Guebitz, G. M., & Cavaco-Paulo, A. (2003). New substrates for reliable enzymes: Enzymatic modification of polymers. *Current Opinion in Biotechnology*, 14, 577-582.
- Heumann, S., Eberl, A., Fischer-Colbrie, G., Pobeheim, H., Kaufmann, F., Ribitsch, D., Cavaco-Paulo, A., & Guebitz, G. M. (2009). A Novel aryl acylamidase from *Nocardia farcinica* hydrolyses polyamide. *Biotechnology and Bioengineering*, 102(4), 1003-1011.
- Heumann, S., Eberl, A., Pobeheim, H., Liebminger, S., Fischer-Colbrie, G., Almansa, E., Cavaco-Paulo, A., & Guebitz, G. M. (2006). New model substrates for enzymes hydrolysing polyethyleneterephthalate and polyamide fiber. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 39, 89-99.
- Jeong, D. H. (2002). *효소학개론* [An introduction to enzymology (enlarged ed.)]. Seoul: Daegwangbookstore.
- Sumanasinghe, R. D. (2002). *Stability of poly (ethyleneterephthalate) endovascular prostheses to hydrolytic and enzymatic degradation*. Unpublished master's thesis, North Carolina State University, North Carolina.
- Silva, C., Araujo, R., Casal, M., Guebitz, G. M., & Cavaco-Paulo, A. (2007). Influence of mechanical agitation on cutinases and protease activity towards polyamides substrates.

- Enzyme and Microbial Technology*, 40, 1678–1685.
- Silva, C., Carneiro, F., O'Neill, A., Fonseca, L. P., Cabral, J. S. M., Guebitz, G., & Cavaco-Paulo, A. (2005). Cutinase-A new tool for biomodification of synthetic fibers. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 43, 2448–2450.
- Silva, C., & Cavaco-Paulo, A. (2004). Monitoring biotransformations in polyamide fibres. *Biocatalysis and Biotransformation*, 22(5/6), 357–360.
- Silva, C., Matama, T., & Cavaco-Paulo, A. (2010, April 15). Biotransformations of synthetic fibers. *Encyclopedia of Industrial Biotechnology: Bioprocess, Bioseparation, and Cell Technology*. Retrieved May 8, 2010, from <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9780470054581.eib630/full>