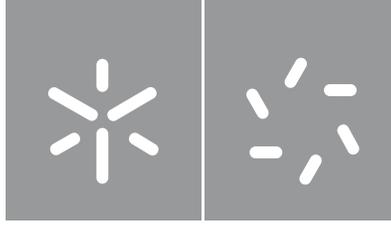


Universidade do Minho
Escola de Ciências

Catarina Carvalho Cunha

**Avaliação da ancoragem de nanomateriais
em substratos têxteis**



Universidade do Minho
Escola de Ciências

Catarina Carvalho Cunha

**Avaliação da ancoragem de nanomateriais
em substratos têxteis**

Dissertação de Mestrado
Técnicas de Caracterização e Análise Química

Trabalho efetuado sob a orientação de
Doutora Mariana Ivone Alves de Ornelas
Professor Doutor Michael John Smith

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.



Atribuição-NãoComercial-SemDerivações
CC BY-NC-ND

Agradecimentos

Foram muitas as pessoas que tornaram estes 5 anos a melhor experiência da minha vida, e um obrigada não é suficiente para demonstrar a minha gratidão!

Em primeiro lugar quero agradecer ao CeNTI e à Universidade do Minho por esta oportunidade incrível!

Aos meus colegas do CeNTI, pelo espírito de entreatajuda, pelo companheirismo e pelo apoio que sempre demonstraram. Sem eles não seria possível. Em especial, à Cristina Furtado, que se tornou como uma irmã para mim! À Vanessa Miranda, pelos momentos inesquecíveis e ao David Ramada por ser a pessoa incrível que é!!

Aos meus amigos de Barcelos, Luís Queirós, Joana Pereira e João Gonçalves por serem os pilares da minha vida!

À Diana Ribeiro, minha companheira ao longo destes incríveis 5 anos! Ao teu lado concretizei o meu sonho.

Não queria também deixar de aqui expressar o meu sincero agradecimento à minha orientadora Mariana Ornelas por toda a paciência, ajuda e dedicação.

À Engenheira Alice Ribeiro por toda a ajuda, apoio, dedicação e colaboração ao longo destes 9 meses. Foi sem dúvida indispensável. Obrigada Doutora Mariana Ornelas e Engenheira Alice Ribeiro, por me terem incentivado e encorajado a chegar até aqui.

Um enorme obrigada à Catarina Nobre por todo o auxílio prestado no trabalho laboratorial.

À Edith do SEMAT pela boa disposição e por toda a informação fornecida durante as análises de MEV.

Ao meu orientador Michael Smith, pelas palavras motivacionais, pela ajuda e partilha de sabedoria ao longo destes meses.

Ao Sr. Manuel do CITEVE pela disponibilização de materiais e equipamentos para a realização dos ensaios;

Por fim, e aos meus importantes, a toda a minha família. Que sempre estiveram do meu lado e me apoiaram incondicionalmente! Sei que vocês vão estar sempre comigo! Um obrigada do fundo do coração à minha avó por me tornar a pessoa que sou hoje.

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto “SKHINCAPS – SKin Healthcare by Innovative NanoCAPsuleS”, que recebeu financiamento do Programa de Investigação e Inovação Horizonte 2020 da União Europeia ao abrigo do contrato de subvenção nº 685909.



DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho acadêmico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

Resumo

Devido às necessidades cada vez mais específicas do mercado, a indústria têxtil tem apostado no desenvolvimento de produtos funcionais com maior eficiência e custo-benefício, aliando-se à nanotecnologia. Contudo, uma das preocupações é a possível libertação dos nanomateriais, sendo por isso necessário garantir a qualidade do produto final ao longo do seu ciclo de vida. É neste contexto que se insere o presente trabalho, que teve como principal objetivo a ancoragem de nanomateriais em matrizes têxteis, bem como a sua otimização através de diversas metodologias.

Para a preparação dos têxteis foram utilizados diferentes tipos de nanocápsulas com diferentes princípios ativos: materiais de mudança de fase (PCM, V6K1) para têxteis que promovem o conforto térmico, e óleos essenciais (OZ-81) para têxteis com propriedades antioxidantes/antimicrobianas. Diferentes parâmetros, tais como a utilização de agentes de ligação, o tempo de impregnação das amostras ou a técnica de funcionalização, foram estudados de forma a otimizar as condições para a funcionalização dos têxteis. As matrizes foram caracterizadas e a estabilidade e a durabilidade da funcionalização à lavagem foram avaliadas.

Relativamente à funcionalização com V6K1, após a otimização das condições de funcionalização, foi possível produzir têxteis que mantinham uma entalpia de 14 J/g após 5 ciclos de lavagem. Por outro lado, os têxteis funcionalizados com OZ-81, apresentaram atividade antibacteriana forte, mesmo após os 5 ciclos de lavagem. A atividade antioxidante (pelo método de ABTS, secção 3.4.4) foi igualmente avaliada e os resultados demonstraram que a amostra têxtil possui atividade antioxidante, mesmo após 5 ciclos de lavagem ($90\% \pm 0,56$).

As nanocápsulas utilizadas neste trabalho apresentaram boa solidez à lavagem, o que indica que a sua ancoragem ao têxtil foi eficaz, podendo vir a ser usadas na preparação de têxteis de primeira camada com propriedades de conforto térmico, antibacteriana e antioxidante, com durabilidade a alguns ciclos de lavagem.

Palavras-chave: Antimicrobiano, Conforto térmico, Funcionalização, Nanocápsulas, Têxtil

Abstract

Due to the increasingly specific needs of the market, the textile industry has invested in the field of nanotechnology to develop more efficient and cost-effective functional products. However, one of the major concerns is the possible release of nanomaterials from the substrate, so it is necessary to ensure the best possible quality of the final product throughout its life cycle. It is in this context that the present work is inserted, whose main objective was to study the anchorage of nanomaterials to textile matrices, as well as the optimization of the process through various methodologies.

For the preparation of textiles, different types of nanocapsules with different active/reactive compounds were used: phase change materials (PCM, V6K1) that promote thermal comfort and essential oils (OZ-81) with antioxidant / antimicrobial properties. Different parameters, such as the use of binding agents, the impregnation time of the samples or the functionalization techniques were studied to optimize the conditions for the functionalization process. The matrices were characterized, and the durability and stability to washing cycles was also evaluated.

Regarding functionalization with V6K1, after optimizing the functionalization conditions, it was possible to produce textiles that maintained an enthalpy of 14 J/g after 5 wash cycles. On the other hand, OZ-81 functionalized textiles confirmed strong antibacterial activity even after the 5 wash cycles. The antioxidant activity was also evaluated via the ABTS method and the results showed that the textile sample maintained antioxidant activity even after 5 wash cycles ($90\% \pm 0.56$).

The nanocapsules used in this work presented good wash fastness, which indicates that their anchoring to the textile was effective and could be used in the preparation of first layer textiles with thermal, antibacterial and antioxidant comfort properties.

Keywords: Antimicrobial, Thermal Comfort, Functionalization, Nanocapsules, Textile

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO	vi
ABSTRACT.....	vii
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xiv
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÓNIMOS	xv
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Enquadramento.....	1
1.2. A Empresa.....	1
1.3. Objetivo da Tese.....	2
1.4. Organização da Tese.....	3
2. ESTADO DA ARTE	4
2.1. A Nanotecnologia	4
2.1.1. A Nanotecnologia nas diversas indústrias.....	7
2.2. Substratos têxteis funcionais.....	8
2.2.1. Têxteis com propriedades antimicrobianas	10
2.2.2. Têxteis com propriedades de conforto térmico.....	12
2.2.3. Têxteis com propriedades anti-envelhecimento.....	14
2.3. Processos de funcionalização de substratos têxteis	16
2.3.1. Foulardagem	16
2.3.2. Esgotamento	17
2.3.3. Aplicação por <i>Spray</i>	18
2.3.4. Otimização da ancoragem dos nanomateriais aos substratos têxteis	20

2.4. Técnicas de caracterização	21
2.4.1. Espectroscopia UV-Vis	22
2.4.2. Calorimetria Diferencial de Varrimento	25
2.4.3. Microscópia Eletrónico de Varrimento	26
2.4.4. Câmara Térmica	28
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
3.1 Reagentes	30
3.2. Funcionalização dos substratos têxteis com nanomateriais.....	31
3.2.1. Pré-tratamento dos substratos têxteis	31
3.2.2. Funcionalização têxtil por foulardagem.....	31
3.2.3. Funcionalização por <i>spray coating</i> ultrassónico	32
3.2.4. Funcionalização por pistola de ar comprimido	33
3.3. Estudo da solidez dos nanomateriais à lavagem.....	33
3.4. Caracterização dos têxteis funcionalizados.....	34
3.4.1. Microscópia Eletrónica de Varrimento	34
3.4.2. Calorimetria Diferencial de Varrimento.....	35
3.4.3. Câmara térmica	35
3.4.3. Espectroscopia UV-Vis	36
3.4.4. Avaliação da atividade antibacteriana	39
4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	40
4.1. Têxteis com propriedades de conforto térmico.....	40
4.1.1. Ensaio preliminares	40
4.1.2. Ensaio de otimização do tempo de impregnação.....	44
4.1.3. Estudo com agentes de ligação.....	46
4.1.4. Avaliação da performance do têxtil ao longo do tempo	48

4.1.5. Desempenho dos têxteis funcionalizados.....	49
4.2. Têxteis com atividade antibacteriana e antioxidante	55
4.2.1. Avaliação da influência no método <i>Acid orange</i>	55
4.2.2. Avaliação da solidez à lavagem das nanocápsulas OZ-81 presentes nos têxteis..	57
4.2.3. Avaliação das funcionalidades dos têxteis com OZ-81	62
5. CONCLUSÃO E PERSPETIVAS FUTURAS.....	66
6. BIBLIOGRAFIA	69

Lista de Figuras

Figura 1 - Escalas de comprimento em função das diferentes dimensões da tecnologia. Adaptado de (Sawhney et al., 2008).	4
Figura 2 - Representação esquemática de uma nanocápsula. Adaptada de (Gilbert <i>et al.</i> , 2016).	6
Figura 3 - Representação esquemática da adição de possíveis propriedades ao têxtil. Adaptada de (Sawhney <i>et al.</i> , 2008).	9
Figura 4 - Representação esquemática dos ciclos de mudança de fase do PCM. Adaptada de (Mondal, 2011).	12
Figura 5 - Ilustração esquemática dos diversos tipos de cosmetotêxteis. Adaptada de (Shi & Xin, 2007).	15
Figura 6 - Esquema da técnica de Foulardagem. Adaptado de (Coelho, 2010).	17
Figura 7 - Representação esquemática do processo de atomização ultra-sônica. Adaptada de (Slegers <i>et al.</i> , 2017).	18
Figura 8 - Pistola de Pulverização para aplicação de formulação por <i>spray</i> pneumático. Adaptada de (Landsberg, 2018).	19
Figura 9 - Espectro eletromagnético com destaque na radiação ultravioleta e visível. ("Fototerapia Home," n.d.).	22
Figura 10-Estrutura química do corante <i>Acid orange</i> , retirado de (Rodrigues, 2017). ..	24
Figura 11 - Redução do ABTS ^{•+} por um antioxidante e a sua formação pelo persulfato de potássio, retirado de (Tiveron, 2010).	25
Figura 12 - Representação esquemática do funcionamento do DSC, a mostrar como é possível calcular o valor de entalpia (ΔH) do processo exotérmico através da área do pico observada no termograma. Adaptada de (Moghadam, 2014).	26
Figura 13 - Representação esquemática dos elétrons difundidos após a interação do feixe inicial com a amostra. A interação depende principalmente do potencial de aceleração e do número atômico dos átomos da amostra. Adaptada de (Dedavid <i>et al.</i> , 2007).	27
Figura 14 - Esquematização do princípio de uma câmara térmica. Adaptada de (Tran <i>et al.</i> , 2017).	29
Figura 15 - Equipamento foulard (Mathis) utilizado na funcionalização têxtil e secadeira (W.Mathis AG) usada para a secagem das amostras.	32

Figura 16 - Equipamento <i>spray coating</i> ultrassônico (Tropimática) utilizado na funcionalização têxtil.....	32
Figura 17 - Pistola de ar comprimido utilizada durante a funcionalização têxtil.....	33
Figura 18 - Equipamento Microscópio Eletrónico de Varrimento de ultra elevada resolução utilizado na caracterização das amostras têxteis.....	34
Figura 19 - Equipamento Calorimetria Diferencial de Varrimento (Perkin Elmer com um ILP Intracooler) utilizado na caracterização das amostras funcionalizadas.	35
Figura 20 - Ilustração da montagem do ensaio da câmara térmica.	36
Figura 21 - Representação do espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 35 de duplo feixe.	37
Figura 22 - Perfis endotérmico e exotérmico obtidos para o n-octadecano (puro).....	41
Figura 23 - Imagens de MEV para os substratos de algodão com V6K1_mod5B funcionalizado por a) foulard e b) pistola de ar comprimido.....	44
Figura 24 - Imagens de MEV para o substrato de algodão após 20 min de interação com V6K1_12_09_18 em que a) é sem qualquer tipo de lavagem e b) após 5 ciclos de lavagem.	46
Figura 25 - Imagens de MEV para o substrato de algodão com V6K1_CENTI_B (evaporada) em que a) é sem qualquer tipo de lavagem e b) após 5 ciclos de lavagem.....	50
Figura 26 - Imagens de MEV para o substrato de algodão com V6K1_CENTI_C (não evaporada) em que a) é sem qualquer tipo de lavagem e b) após 5 ciclos de lavagem.....	50
Figura 27 - Avaliação do desempenho de conforto térmico dos têxteis funcionalizados, através do ensaio da câmara térmica. Medição da temperatura ao longo do tempo durante o aquecimento.	52
Figura 28 - Imagens térmicas das amostras ao longo do aquecimento devido a uma fonte de radiação IV em que a) controlo, b) V6K1_CENTI_B (evaporada) e c) V6K1_CENTI_C (não evaporada).	52
Figura 29 - Avaliação do desempenho de conforto térmico dos têxteis funcionalizados, através do ensaio da câmara térmica. Medição da temperatura ao longo do tempo durante o arrefecimento.....	53
Figura 30 - Imagens térmicas das amostras ao longo do arrefecimento devido a uma fonte de radiação IV em que a) controlo, b) V6K1_CENTI_B (evaporada) e c) V6K1_CENTI_C (não evaporada).	53

Figura 31 - Influência dos constituintes da formulação OZ-81 no método de análise <i>Acid orange</i>	55
Figura 32 - Influência dos agentes de ligação no método <i>Acid orange</i>	56
Figura 33 - Avaliação da solidez à lavagem dos têxteis funcionalizados com OZ-81, na ausência e na presença dos diferentes agentes de ligação.	57
Figura 34 - Imagens de MEV para os substratos de algodão a) controlo sem lavagem; b) controlo após 5 ciclos de lavagem; c) OZ-81 sem lavagem; d) OZ-81 após 5 ciclos de lavagem; e) OZ-81+ RC sem lavagem; f) OZ-81+ RC após 5 ciclos de lavagem; g) OZ-81+ OX sem lavagem.	59
Figura 35 - Avaliação da solidez à lavagem (até 10 ciclos de lavagem) dos têxteis funcionalizados com OZ-81, na ausência e na presença de agentes de ligação.....	60
Figura 36 - Imagens de MEV para os substratos de algodão: a) OZ-81 sem lavagem; b) OZ-81 após 10 ciclos de lavagem.	61
Figura 37 - Avaliação da solidez à lavagem da atividade antibacteriana dos têxteis funcionalizados com OZ-81.	63
Figura 38 - Avaliação da solidez à lavagem da atividade antioxidante dos têxteis funcionalizados com OZ-81.	64

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades térmicas dos PCMs orgânicos. Adaptada de (Mondal, 2011)..	13
Tabela 2 - Reagentes utilizados ao longo dos ensaios.....	30
Tabela 3 - Classificação da atividade antibacteriana de têxteis segundo a ISO 20743:2013	39
Tabela 4 - Comparação entre os diferentes pré-tratamentos realizados. Valores de entalpia obtidos para as amostras têxteis, antes e depois das lavagens	42
Tabela 5 - Comparação das entalpias entre as diferentes tecnologias de funcionalização utilizadas para as formulações de PCMs, V6K1_12_09_18, V6K1_mod5, V6K1_mod5B e V6K1_mod5C.....	43
Tabela 6 - Comparação das entalpias das amostras V6K1 12_09_18 com e sem tempo de contato com o têxtil.....	45
Tabela 7 - Comparação das entalpias das amostras funcionalizadas com V6K1 12_09_18 e com os diversos agentes de ligação.....	47
Tabela 8 - Comparação das entalpias da amostra V6K1 12_09_18 ao longo do tempo.	48
Tabela 9 - Comparação das entalpias das amostras V6K1_CENTI_B (evaporada) e V6K1_CENTI_C (não evaporada) antes e após 5 ciclos de lavagem.....	49

Lista de Abreviaturas, Siglas e Acrônimos

a.C – antes de Cristo

Abs – Absorvância

ABTS – 2,2'-azinobis (3-etilbenzotiazolina-6-acido sulfônico)

AFM – Microscópio de força atômica (do inglês *Atomic Force Microscope*)

cm – centímetro

CO – Algodão (do inglês *Cotton*)

DSC – Calorimetria Diferencial de Varrimento (do inglês *Differential Scanning Calorimetry*)

g – grama

ΔH – Entalpia

HCl – Ácido clorídrico

IV – Infravermelhos

J – Joule

L – Litro

m – metro

MEV – Microscopia Eletrônica de Varrimento

mg – miligramas

min – minutos

mM – milimolar

NCs – Nanocápsulas

NFM – Microscópio de campo próximo (do inglês *Near Field Microscope*)

nm – nanômetros

PCM – Material de mudança de fase (do inglês *Phase Change Material*)

rpm – rotações por minuto

SPM – Microscópio de varrimento por sonda (do inglês *Scanning Probe Microscopy*)

STM – Microscópio de varrimento por tunelamento (do inglês *Scanning Tunneling Microscopy*)

UV-Vis – Ultravioleta-visível

1. Introdução

1.1. Enquadramento

Os têxteis fazem parte da nossa vida desde 500 a.C e, ao longo dos anos, estes têm desempenhado um papel crítico na nossa sociedade integrando-se numa infinidade de objetos no nosso dia-a-dia.

Tendo em conta os últimos anos, a indústria têxtil tem apostado no desenvolvimento de têxteis com elevado desempenho e variadas funcionalidades, visto que estes são capazes de responder a estímulos exteriores, tais como as alterações ambientais ou funções corporais. Assim, aliando a nanotecnologia à indústria têxtil é possível produzir estes têxteis, que têm vindo a ganhar importância como suporte terapêutico, cosmético ou de prevenção em diferentes aplicações relacionados, por exemplo, com cuidados com a pele.

No entanto, a incorporação de nanomateriais para introduzir e/ou melhorar as funcionalidades pode estar associada a efeitos adversos quando em contacto com a pele e ainda do ponto de vista ambiental, tornando-se necessário ter em consideração a elevada solidez dos nanomateriais em condições adversas. No caso dos têxteis, uma das preocupações é a possível libertação dos nanomateriais, sendo por isso necessário garantir a sua completa integração nos têxteis. Neste contexto, é importante identificar e quantificar os nanomateriais ligados ao substrato têxtil de modo a avaliar sua estabilidade e libertação.

De modo a garantir a qualidade do produto final ao longo do seu ciclo de vida, é necessário assegurar que a funcionalidade se mantém, mesmo quando este é submetido a lavagens ou a outras condições adversas. Dependendo do resultado após as lavagens, surge a necessidade de otimizar a ancoragem destes materiais aos substratos.

1.2. A Empresa

O trabalho desenvolvido no âmbito desta tese foi realizado no CeNTI- Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes, situado em Vila Nova de Famalicão, Portugal. Esta instituição, foi fundado em 2006 e resulta de uma intensa

parceria de 3 Universidades, 2 Centros Tecnológicos e 1 Instituto de Novas Tecnologias, todos reconhecidos pela sua relevância nacional e internacional: a Universidade do Minho, a Universidade do Porto, a Universidade de Aveiro, o CITEVE - Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal, o CTIC - Centro Tecnológico das Indústrias do Couro, e o CEIIA - Centro para a Excelência e Inovação na Indústria Automóvel.

O CeNTI é um Instituto de Novas Tecnologias de orientação multissetorial, que providencia investigação e desenvolvimento (I&D) nas mais variadas áreas de conhecimento, das engenharias (Materiais, Química, Eletrónica e biológica) às ciências (Química e Física). Com recurso aos conhecimentos e experiência técnica de uma equipa multidisciplinar, é possível o desenvolvimento de fibras multicomponentes, revestimentos multifuncionais, materiais e dispositivos inteligentes e sistemas eletrónicos orgânicos e incorporados. A atividade do CeNTI tem-se destacado pelo dinamismo e pelo apoio nas áreas: Automóvel e Aeronáutica, Construção, Arquitetura e Espaços Inteligentes e Saúde, Proteção e Bem-estar

O trabalho desenvolvido no âmbito desta tese enquadra-se em projetos de I&D do CeNTI em parceria com empresas, tendo como objetivos principais o desenvolvimento de têxteis para conforto térmico e para aplicações em cuidados da pele. Tendo em conta que todos os projetos de I&D e inovação desenvolvidos no CeNTI são executados de forma a não pôr em causa os direitos de propriedade intelectual inerentes aos resultados obtidos, a informação apresentada neste relatório está condicionada e, as formulações (OZ-81, V6K1_12_09_18, V6K1_mod5, V6K1_mod5B, V6K1_mod5C, V6K1_CENTI_B e V6K1_CENTI C) e os ligantes (BI,SI,OX,RC) utilizados encontram-se codificados.

1.3. Objetivo da Tese

Esta dissertação descreve os resultados obtidos num projeto com o objetivo de estudar a incorporação de nanomateriais em diversas matrizes têxteis, bem como a otimização da sua ancoragem através de diversas metodologias (por exemplo, através da utilização de agentes de ligação ou de pré-tratamentos dos têxteis). Adicionalmente,

as matrizes funcionalizadas foram caracterizadas e a estabilidade e a durabilidade da funcionalização (ex: solidez à lavagem) foram avaliadas.

1.4. Organização da Tese

O presente documento encontra-se dividido em quatro partes distintas:

- **Estado da Arte:** apresenta uma visão geral da literatura sobre a nanotecnologia, com especial foco na nanotecnologia aplicada em têxteis. As vantagens da utilização de substratos têxteis com diferentes funcionalidades, tais como propriedades antimicrobianas, de anti-envelhecimento e de conforto térmico são também referenciadas. Para além disso, é apresentado um levantamento das técnicas de funcionalização e de caracterização utilizadas para a avaliação dos substratos têxteis.

- **Materiais e Métodos:** referência aos materiais, parâmetros e equipamentos utilizados na preparação das amostras quimicamente funcionalizadas e não-funcionalizadas. Igualmente, efetua-se a descrição das técnicas de caracterização aplicadas nos têxteis funcionalizados e do método de avaliação destes à solidez de lavagem.

- **Apresentação e discussão dos resultados:** apresentação e análise crítica dos resultados obtidos para a funcionalização dos têxteis através das metodologias mencionadas no capítulo anterior, tendo em particular consideração a solidez aos ciclos de lavagem.

- **Conclusão e perspectivas futuras:** apresentam-se as principais conclusões dos resultados adquiridos neste trabalho. Por fim, são sugeridos alguns aspetos para trabalho futuro que podem contribuir para a evolução deste projeto.

2. Estado da Arte

2.1. A Nanotecnologia

Ao longo do tempo, as necessidades das populações evoluíram tal como o desenvolvimento científico através de estudos exaustivos. De acordo com Fernando Josepetti Fonseca, nanotecnologia é um termo que deriva do grego, onde o prefixo nano significa “anão” e tecnologia representa conhecimento, estudo e ciência (Por & Josepetti, 2007). Este termo remete para as duas últimas décadas do século XX, época em que surge uma capacidade relativamente nova de manipular e caracterizar a matéria ao nível atómico, por junção de várias áreas da ciência e da engenharia (Council, 2002).

O domínio da nanotecnologia, Figura 1, está compreendido entre a escala aproximada de 0,1 e 100 nm de comprimento ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), onde as propriedades dos materiais podem ser manipuladas por intermédio de processos que permitem o controlo das suas características físicas e químicas. Estes materiais podem ainda ser combinados e originar aglomerados, em nanoescala, adquirindo novas propriedades (como resistência mecânica e térmica, condutividade e absorção ótica) e um melhor desempenho em comparação com as propriedades de uma única molécula (Council, 2002; Nasrollahzadeh *et al.*, 2019; Sawhney *et al.*, 2008). As interações moleculares dos materiais nanométricos ocorrem através de forças de Van der Waals, ligações por pontes de hidrogénio ou dipolos eletrostáticos, e são consideradas de relativamente fraca intensidade do sistema de fixação permitindo desta forma a sua reversibilidade (BALLOTTIN, 2014).

A Figura 1 demonstra uma ideia de como a escala acima mencionada se relaciona com escalas mais utilizadas no quotidiano (Sawhney *et al.*, 2008).

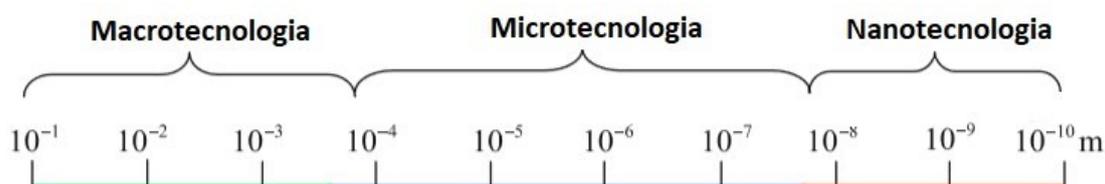


Figura 1-Escalas de comprimento em função das diferentes dimensões da tecnologia. Adaptado de (Sawhney *et al.*, 2008).

Segundo a literatura, embora a manipulação de átomos e/ou moléculas individuais em nanómetros tenha surgido apenas em 1959 por Richard Feynman, um dos mais renomados cientistas do século XX, na palestra intitulada por “*Há muito espaço lá no fundo*”, este conceito remonta à antiguidade, visto que os Romanos no século IV já produziam artefactos com a inclusão de partículas de ouro e prata no vidro. Entretanto, o termo prático nanotecnologia apenas emergiu em 1974 devido ao trabalho de Norio Taniguchi, investigador da Universidade de Tóquio, que estabeleceu a diferenciação entre a escala micrométrica e a escala submicrométrica (Papazoglou & Parthasarathy, 2007) . Os subsequentes avanços na nanotecnologia só se sucederam na década de 1981, quando os investigadores Gerd Binnig e Heinrich Rohrer desenvolveram o primeiro microscópio de varredura por tunelamento (STM) com a capacidade de obter imagens de átomos e moléculas ao nível atómico. Nessa mesma década também a descoberta dos microscópios de varrimento por sonda (SPM), do campo próximo (NFM) e de força atómica (AFM) se tornaram imprescindíveis para a nanomanipulação e observação/caracterização de resultados.

É em 1997 que surgiu a primeira empresa nanotecnológica e o primeiro aparelho nanomecânico (Hulla *et al.*, 2015; Por & Josepetti, 2007). Recentemente, os nanomateriais têm sido estudados com o objetivo de compreender melhor os fundamentos da nanotecnologia, e as suas inúmeras aplicações incluem assistência médica (na distribuição direcionada de medicamentos, medicina regenerativa e diagnósticos), eletrónica, cosméticos, têxteis e proteção ambiental (European Commission, 2017).

De entre todos os nanomateriais orgânicos, as nanopartículas (poliméricas ou não), englobam dois tipos de nanotransportadores, as nanocápsulas e as nanoesferas, que diferem entre si segundo a sua composição e organização estrutural. No entanto, são as nanocápsulas que vão adquirir especial destaque (Cartaxo, 2016). As nanocápsulas são nanoestruturas poliméricas compactadas com um núcleo oleoso ou aquoso e uma membrana externa constituída essencialmente por polímeros naturais ou sintéticos, como pode ser observado na Figura 2. Estas são geralmente mais estáveis e podem proporcionar uma libertação sustentada de um agente que se encontra adsorvido, dissolvido, encapsulado ou ligado covalentemente à membrana (Orive *et al.*,

2009; Papazoglou & Parthasarathy, 2007). Esta libertação pode ser provocada em resposta a um estímulo externo específico.

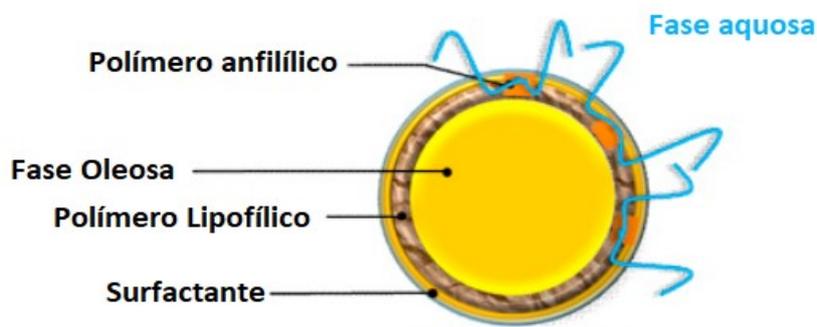


Figura 2 – Representação esquemática de uma nanocápsula. Adaptada de(Gilbert *et al.*, 2016).

Apesar das diversas aplicações associadas, os nanomateriais apresentam algumas limitações ou mesmo preocupações sobre eventuais danos à saúde humana e ao meio ambiente. A presença de algumas nanopartículas pode ocorrer de forma natural, como, por exemplo, através da sua libertação por erupções vulcânicas. No entanto, as maiores preocupações com impactos ambientais têm sido os nanomateriais de engenharia humana. Cada vez mais são fabricados produtos que têm como base nanomateriais e considerando a quantidade de nanomateriais projetados para produção, é provável que ocorra libertação para o ambiente (por intermédio do ar ou da água) durante o ciclo de vida do produto (fabricação, uso, descarte), acabando por contaminar produtos alimentares, o solo e os oceanos. Desta forma, estes acabam por provocar um impacto na saúde humana (Borm *et al.*, 2006; European Commission, 2017). Existem, ainda, outras formas de interação dos nanomateriais com o corpo humano, quer seja através da sua inalação e/ou da sua exposição cutânea (Ray *et al.*, 2009).

As mesmas propriedades únicas dos nanomateriais que permitem a sua ampla gama de aplicações levantam igualmente sérios problemas. Embora o tamanho dos nanomateriais seja uma propriedade relevante para a sua toxicidade, está longe de ser o único fator: também a sua composição química, a sua área superficial, a sua estrutura cristalina, a sua forma e grau de aglomeração são importantes para a compreensão da toxicidade (European Commission, 2017). Porém, é necessário ter em especial atenção o seu tamanho, sendo que Ray *et al.* afirmou que a deposição de partículas de 20 nm é

2,7 vezes maior que as partículas de 100 nm e 4,3 vezes maior que as partículas de 200 nm; ou seja, à medida que o tamanho de uma partícula diminui, a sua relação área superficial aumenta.

Assim, é cada vez mais urgente a necessidade de adaptar algumas medidas de prevenção já existentes e ainda assegurar a durabilidade dos nanomateriais aos substratos para que não se libertem durante a sua utilização. É ainda necessários aplicar testes adequados à medição da toxicidade dos nanomateriais utilizados (Apel *et al.*, 2013).

2.1.1. A Nanotecnologia nas diversas indústrias

A nanotecnologia atingiu um enorme progresso nas últimas décadas e atualmente contribui com diversos benefícios para a nossa vida quotidiana. As suas aplicações resultam de uma evolução ao longo do tempo e que derivaram das necessidades industriais de produção que o homem foi apresentando. Este desenvolvimento oferece possibilidades de progresso em diferentes áreas, como na medicina, na proteção ambiental, na mecânica, na agricultura e na eletrónica (Council, 2002; Hulla *et al.*, 2015). Estes são apenas alguns exemplos onde a nanotecnologia foi incorporada.

Em relação à medicina, são impossíveis de calcular os benefícios da nanotecnologia, sendo que esta permitiu aumentar tanto a qualidade como o tempo de vida, através de nanossensores que podem ser incorporados no organismo humano. Estes nanossensores permitem detetar doenças antes que estas se expandam, permitindo assim combatê-las atempadamente e de forma eficaz (Ferronato, 2010).

Na mecânica, apesar de ser ainda uma tecnologia muito dispendiosa, a adição de nanopartículas poliméricas em pneus tem apresentado muitas vantagens. Esta adição tem como finalidade diminuir o desgaste dos pneus, aumentando o seu tempo de vida útil, e contribuindo, ainda, para a preservação do meio ambiente, uma vez que já não existe a necessidade de produzir pneus em elevadas quantidades, levando assim a uma diminuição dos níveis de poluição e de resíduos (Oliveira *et al.*, 2015).

Para além disso, a nanotecnologia encontra também aplicação na agricultura, através da aplicação de nanobiossensores para deteção de patógenos presentes em

alimentos, e na eletrônica, onde, por exemplo, o uso de nanotubos de carbono permite substituir o silício na fabricação de microchips (Nasrollahzadeh *et al.*, 2019).

Neste momento as contribuições da nanotecnologia para a sociedade podem parecer pequenas, mas com um trabalho contínuo e com o ritmo de crescimento atual desta área, espera-se que proporcione ainda mais resultados e inovações (Oliveira *et al.*, 2015).

2.2. Substratos têxteis funcionais

A indústria têxtil é uma das indústrias de bens de consumo indispensáveis no cotidiano devido à produção de têxteis com diversas utilizações, desde vestuário, têxteis-lar (como roupa de cama e de mesa) e têxteis técnicos (tais como vestuário de proteção, capas de assentos de veículos, tecidos de pneus) (Petra Apel *et al.*, 2013).

Devido ao elevado potencial comercial da nanotecnologia, tem havido grandes descobertas. Na última década, de acordo com Lo *et al.*, o progresso na indústria têxtil alcançado com o auxílio da nanotecnologia permitiu o desenvolvimento de diversos produtos inovadores e/ou o aperfeiçoamento de produtos já existentes. Neste contexto, o primeiro produto a ser comercializado remonta a 1995 e deve o seu desenvolvimento à Nano-Tex, sob marca registrada da Nano-CareTM, tratando-se de um tecido com propriedades repelentes a água e óleo através do uso de nanopartículas. No entanto, o primeiro produto patenteado remete para a manipulação de nanotubos de carbono (CNT) em tecido de forma a melhorar propriedades de isolamento térmico e resistência térmica. Apesar da primeira aplicação da nanotecnologia na área têxtil ter surgido aproximadamente dez anos mais tarde em relação às outras indústrias, o seu ritmo de desenvolvimento tem vindo a acelerar rapidamente e em grande escala devido às necessidades dos consumidores, que procuram produtos multifuncionais, e ao mesmo tempo se preocupam com a aparência e qualidade do têxtil. (Lo *et al.*, 2007; Petra Apel *et al.*, 2013).

As propriedades e o desempenho das fibras têxteis são indispensáveis para a sua fabricação e utilização em substratos têxteis. Estas são classificadas de acordo com a sua origem, que pode ser natural ou sintética. Fibras naturais, como algodão, seda e lã, a par de fibras sintéticas, como poliéster e *nylon*, constituem o grupo de fibras mais

amplamente utilizadas na área do vestuário e, uma vez que apresentam características diferentes entre si, são também utilizadas em diferentes contextos (Sawhney *et al.*, 2008). Por exemplo, quando é desejável obter têxteis com propriedades como poder de absorção, respirabilidade e maciez para uso e conforto diário, têxteis com fibras de algodão são a melhor opção. Contudo, apresentam também algumas limitações, tal como baixa resistência mecânica, fraca durabilidade, fácil vincagem, propensão a sujidade e inflamabilidade. Por comparação com as fibras naturais, os tecidos à base de fibras sintéticas geralmente são mais fortes, mais resistentes à vincagem e à sujidade. No entanto, estas fibras não oferecem o mesmo conforto que os tecidos de algodão (Sawhney *et al.*, 2008).

Nesta linha, e com a preocupação em melhorar a qualidade de vida dos utilizadores, a aplicação de nanopartículas funcionais permitem obter têxteis com valor acrescentado, através de funcionalidades como controlo de absorção de humidade, limpeza melhorada, conforto térmico, proteção UV, antimicrobiana e antioxidante, retardância à chama e anti-estático (Rivero *et al.*, 2015). Na Figura 3 podem-se observar alguns destes exemplos.

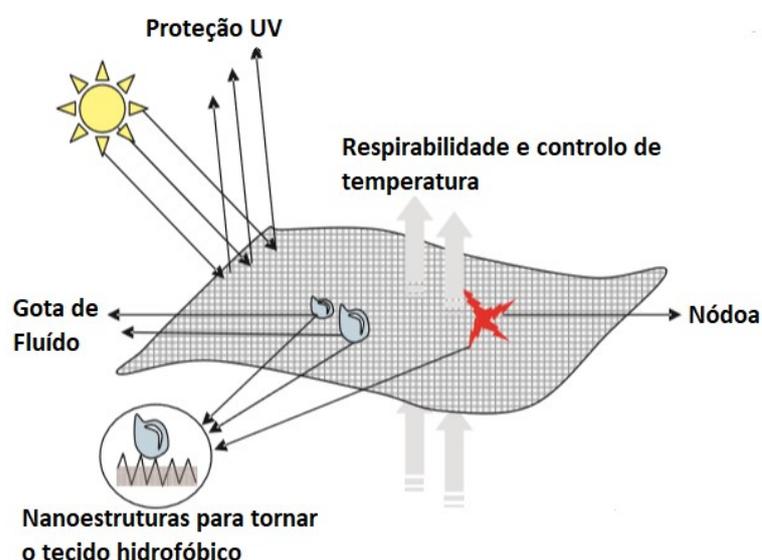


Figura 3- Representação esquemática da adição de possíveis propriedades ao têxtil. Adaptada de (Sawhney *et al.*, 2008).

O uso de nanocápsulas para funcionalizar fibras traz vantagens em relação aos métodos convencionais em que são utilizadas microcápsulas. Segundo Baghaban-

Eslaminejad *et al.*, as nanocápsulas apresentam uma maior relação área superficial/volume (superior a $60 \text{ m}^2.\text{cm}^{-3}$), menor porosidade da membrana e, conseqüentemente, uma solubilidade mais eficiente em comparação com as microcápsulas. Para além disso, têm uma capacidade superior de penetrar em áreas inacessíveis devido ao seu diâmetro (Baghaban-eslaminejad *et al.*, 2017; European Commission, 2017). Em 2017, segundo Sun & Iqbal, por exemplo, aplicar nanocápsulas em tecidos de algodão apresenta vantagens em relação às microcápsulas, uma vez que, quanto menor o tamanho das cápsulas, maior é a tendência destas se incorporarem no interior do fio e não à superfície do têxtil. Estes resultados são também suportados pelo trabalho de Sumithra e Raaja onde, em 2012, com o auxílio do SEM, evidenciaram que as nanocápsulas não só aderem à superfície como também penetram nos fios dos tecidos, melhorando assim a sua ligação. Todas estas características facilitam a adesão das nanocápsulas ao substrato têxtil.

2.2.1. Têxteis com propriedades antimicrobianas

Os têxteis têm sido amplamente destacados como um meio que facilita o crescimento de microrganismos, principalmente bactérias e fungos, que se encontram sobretudo presentes na flora da pele e no meio ambiente. A sua rápida proliferação ocorre na presença de condições específicas, com adequada humidade, nutrientes e temperatura (Purwar, 2019). No que concerne aos têxteis, verifica-se que, tanto os produtos à base de fibras naturais como à base de fibras sintéticas, não apresentam resistência ao crescimento de bactérias, notando-se que no primeiro caso, onde figura o algodão, existe uma maior suscetibilidade devido à sua natureza porosa/hidrofílica que promove a retenção água, oxigénio e nutrientes (BALLOTTIN, 2014; Ibrahim *et al.*, 2008). As bactérias, por exemplo, podem crescer e sobreviver em tecidos por mais de noventa dias, contribuindo assim para a transmissão de várias doenças, quando patogénicas (Ibrahim *et al.*, 2008).

Assim sendo, o controlo de microrganismos patogénicos nestes substratos é essencial, uma vez que a sua presença pode provocar contaminações e/ou infeções graves na indústria alimentar, em ambiente hospitalar ou em casa (BALLOTTIN, 2014). Os têxteis podem adquirir propriedades antimicrobianas através da adição de agentes

funcionais, diretamente na produção das fibras, no revestimento ou na adsorção e imobilização das mesmas e com recurso a ligações iônicas ou covalentes, imobilizando-os (BALLOTTIN, 2014). De acordo com o modo de funcionamento dos agentes utilizados, os têxteis bioativos podem ser classificados como biocidas, quando são capazes de matar e impedir o crescimento de microrganismos, ou biostáticos, quando inibem o crescimento de microrganismos (Ibrahim *et al.*, 2008).

Devido às tendências atuais, tem surgido uma atenção especial para os agentes antimicrobianos de origem natural, nomeadamente os óleos essenciais, que derivam de plantas aromáticas e que apresentam propriedades antibacterianas, antifúngicas e anti-inflamatórias. A composição dos óleos engloba misturas naturais muito complexas, que contêm cerca de 20 a 60 componentes em concentrações bastante diferentes. Um exemplo prático é o óleo de Canela, em que cinamaldeído é o seu componente de destaque (Santurio *et al.*, 2011).

A maioria dos óleos essenciais são voláteis e quimicamente instáveis quando expostos ao ar, luz, humidade e elevadas temperatura. Assim a melhor estratégia para a sua aplicação em têxtil é encapsulá-los numa membrana polimérica (Fraj *et al.*, 2018; Ghayempour & Montazer, 2016). Por exemplo, Sumithra e Raaja em 2012 encapsularam extratos de plantas - *Ricinus communis*, *Senna auriculata*, *Euphorbia hina* - em micro e nanocápsulas com auxílio de ácido cítrico, responsivas na presença das bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*. Após a análise destas, verificaram que as microcápsulas, após 15 lavagens, apresentavam pouca atividade antimicrobiana, enquanto que as nanocápsulas, mesmo após 30 lavagens, tinham uma forte atividade contra as bactérias. Da mesma forma, Ghayempour e Mortazavi, aplicaram nanocápsulas de alginato contendo óleo de hortelã-pimenta em tecidos de algodão juntamente com acrilato (ligante). A atividade antibacteriana máxima obtida foi de 88% e mesmo após 25 ciclos de lavagens, durante 45 min a 30 °C, a percentagem de óleo de hortelã-pimenta era de 16%.

Para a avaliação da atividade antimicrobiana em produtos têxteis funcionalizados, são várias as normas já existentes, tais como a ISO 20743:2013 (*Textiles- Determination of antibacterial activity of textile products*), a ASTM E2149-13 (*Determining the Antimicrobial Activity of Antimicrobial Agents Under Dynamic Contact Conditions*) e a AATCC 100 (*Assessment of Antibacterial Finishes on Textile Materials*).

2.2.2. Têxteis com propriedades de conforto térmico

Na indústria têxtil tornou-se crucial a existência de vestuário que garanta a proteção contra as condições ambientais extremas, sobretudo do frio excessivo, do calor intenso, do fogo e da alta voltagem.

No que concerne à capacidade de termorregulação, a incorporação de materiais de mudança de fase (PCMs) na superfície das fibras têxteis é um dos tratamentos mais eficazes (Hassabo, 2014; Scacchetti *et al.*, 2017). A primeira utilização de PCMs ocorreu no final dos anos 70, com o programa de pesquisa espacial National Aeronautics and Space Administration, desenvolvido para proteger instrumentos delicados de temperaturas extremas (Shin *et al.*, 2004).

Os PCMs podem ser considerados materiais inteligentes ativos, uma vez que detetam e reagem a estímulos ambientais, ocorrendo uma mudança de fase, numa determinada gama de temperatura, levando ao armazenamento ou transferência de calor latente (Altun-Anayurt *et al.*, 2018). O armazenamento de calor latente dá-se durante a mudança de fase do estado sólido para o estado líquido (ponto de fusão) e o mesmo é libertado quando ocorre novamente uma mudança de fase, do estado líquido para o sólido (ponto de cristalização), como se pode observar pela Figura 4. Quanto maior for a entalpia de fusão, maior a quantidade de calor absorvido e, consequentemente, libertado (Mondal, 2011).

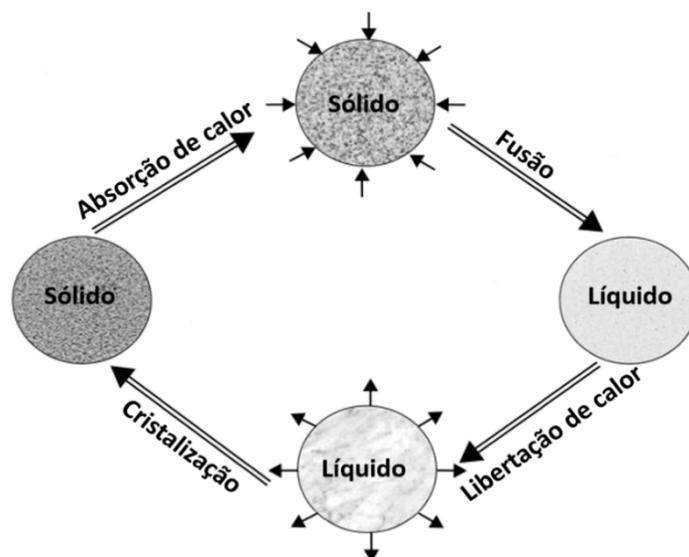


Figura 4-Representação esquemática dos ciclos de mudança de fase do PCM. Adaptada de (Mondal, 2011).

Estes materiais são capazes de armazenar mais calor por unidade de volume do que outros materiais capazes de mudarem de fase. A parafina-PCM, por exemplo, absorve cerca de 200 kJ/kg quando ocorre o processo de fusão. Se um têxtil comum absorvesse esta quantidade de calor, a sua temperatura aumentaria 200 °C, uma vez que a sua capacidade térmica mássica é de 1 kJ/(kg.°C), ou seja, absorve cerca de um quilojoule por quilograma de forma a aumentar a sua temperatura em 1 °C (Barberato *et al.*, 2018; Hassabo, 2014; Sun & Iqbal, 2017). Por outro lado, microcápsulas contendo eicosano mostraram uma mudança de entalpia de 134.3 J/g, porém, quando estas foram aplicadas no poliéster as entalpias registadas foram de apenas 0.91 a 4.44 J/g. Todavia ao fim de vinte lavagens reteve-se ainda 26% da sua capacidade de armazenamento, 1.14 J/g (Shin *et al.*, 2004).

Considerando a categoria dos PCMs sólido-líquido, estes são os mais apropriados para o armazenamento de energia térmica e dividem-se em PCMs inorgânicos (sais hidratados), PCMs orgânicos (ácidos gordos, ésteres, álcoois e glicóis) e PCMs eutéticos (têm na sua composição duas ou mais substâncias) (Barberato *et al.*, 2018). Os PCMs orgânicos mais comuns são o hexadecano, o heptadecano, o octadecano, o nonadecano e o eicosano, e apresentam temperaturas de transição entre os 18°C e os 65°C. As diferentes temperaturas de mudança de fase exibidas devem-se ao facto de dependerem do número de carbonos nas suas estruturas (Sun & Iqbal, 2017). Na Tabela 1 são identificadas as propriedades térmicas de alguns PCMs orgânicos.

Tabela 1-Propriedades térmicas dos PCMs orgânicos. Adaptada de (Mondal, 2011)

Hidrocarbonetos	Número de átomos de C	Temperatura de fusão (°C)	Calor latente (kJ/kg)
n-hexadecano	16	22	185,3
n-heptadecano	17	25	176,4
n-octadecano	18	27,5	241,4
n-nonadecano	19	34,4	177,6
n-eicosano	20	36,4	248

O principal problema destes materiais é a sua libertação quando se encontram no estado líquido, pois são nocivos para a saúde humana e para o meio ambiente. Para superar este problema os PCMs são encapsulados num material hospedeiro de modo a evitar a sua libertação (Hassabo, 2014; Su *et al.*, 2015). Em 2014, Hassabo desenvolveu um polímero propício a armazenar n-octadecano em tecidos de algodão. Para demonstrar a estabilidade da funcionalização, o tecido foi sujeito a sucessivas lavagens verificando-se que mesmo após 10 ciclos de lavagem ainda era possível quantificar o polímero na superfície do algodão. Também Altun-Anayurt *et al.*, em 2018 utilizaram microcápsulas com n-octadecano e n-hexadecano e detetaram que mesmo após 20 ciclos estavam presentes no algodão e na lã, contudo numa concentração relativamente inferior ao primeiro ciclo.

2.2.3. Têxteis com propriedades anti-envelhecimento

O crescente interesse comercial na utilização de produtos têxteis com substâncias químicas com propriedades cosméticas, tem estimulado o mercado novo, surgindo desta forma uma nova classe de têxteis funcionais, os cosmetotêxteis (Cheng, *et al.*, 2008). Estes são desenvolvidos para libertarem uma substância ativa através da estimulação natural do corpo, variação da temperatura da pele ou alteração do pH, permitindo que a pele seja lentamente revigorada e revitalizada (Cheng *et al.*, 2008; Lis *et al.*, 2019). As substâncias ativas adicionadas aos têxteis podem ser somente de fontes naturais, tais como extratos de frutas, óleos essenciais, extratos de flores ou juntamente com algumas substâncias de origem sintética, como óxido de zinco, óxido de ferro ou etanodiol (Kanjana & Nalankilli, 2018). Tendo em conta as variadas substâncias ativas mencionadas anteriormente, os cosmetotêxteis podem apresentar uma grande variedade de funções (Figura 5).

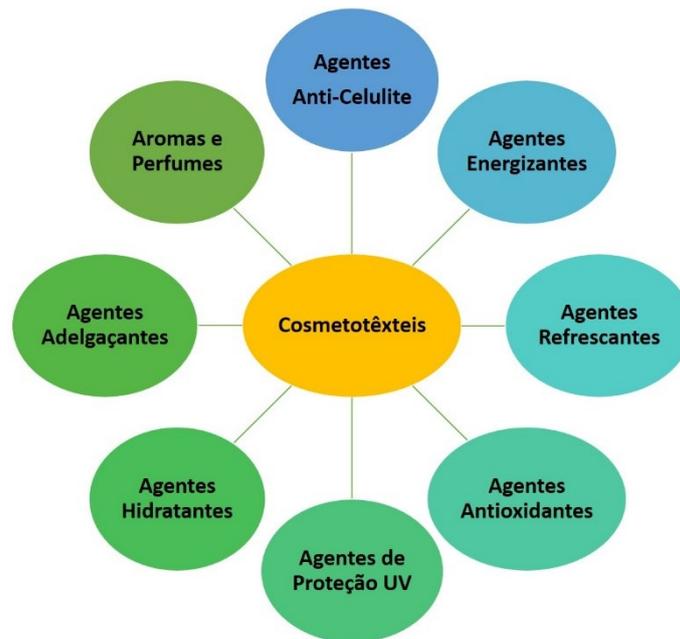


Figura 5-Illustração esquemática dos diversos tipos de cosmetotêxteis. Adaptada de (Shi & Xin, 2007).

A principal diferença entre o comportamento dos cosmetotêxteis e dos produtos tradicionais, nomeadamente os cremes ou loções reside no tempo de libertação das substâncias ativas ser diferente. Os cremes só têm efeito num determinado intervalo de tempo, ou seja, quando o produto está em contacto com a pele, enquanto que os cosmetotêxteis podem manter o desempenho por um longo período de tempo, ou seja, até que o princípio ativo que beneficia a pele tenha esgotado (Shi & Xin, 2007). Já existem vários produtos disponíveis comercialmente, como o Nivea Q10 Firming & Shaping Shorty Beiersdorf apresentado pela Beiersdorf que procura ajudar a firmar a pele e moldar a silhueta através da encapsulação do ingrediente Q10. Também a DIM lançou uma *legging* com um complexo acti-mineral que ajuda a reduzir a celulite e a firmar a pele ao redor dos quadris, coxas e joelhos (Mellage, 2016).

Apesar dos cosmetotêxteis serem extremamente inovadores e, por isso, ainda pouco explorados, apresentam algumas desvantagens, tais como o comportamento ser dependente do tempo ou poder existir uma libertação não homogénea dos compostos ativos (Shi & Xin, 2007). De forma a controlar a libertação dos mesmos, e proporcionando uma maior solidez da funcionalidade, é usual recorrer-se a técnicas de encapsulação (Cheng *et al.*, 2008). Tendo em conta a microencapsulação, as fragrâncias podem permanecer no têxtil por um período de tempo mais longo, por exemplo, até 30

lavagens sem a perda completa da fragância (Buschmann *et al.*, 2014). Também o estudo realizado em 2017 por Ghaheh *et al.*, mostrou que a utilização de nanocápsulas à base de proteína contendo vitamina E (α -tocoferol) permitiu manter a funcionalização por pelo menos 10 ciclos de lavagem permitindo assim benefícios como proteção da pele, antienvhecimento ou hidratação da mesma em comparação com tecidos sem revestimento.

2.3. Processos de funcionalização de substratos têxteis

Neste domínio industrial entende-se por “acabamento” qualquer alteração executada em fio ou em têxtil capaz de modificar as suas características iniciais de forma a aprimorar a aparência, a performance ou o conforto. Assim, a funcionalização dos têxteis pode ser realizada através de diversas tecnologias, tais como a foulardagem, o esgotamento, a pulverização, entre outras. A sua escolha depende da natureza e das propriedades químicas e físicas do agente funcional bem como a classe de fibra, que pode ser sintética ou natural (McLoughlin & Sabir, 2017; Sá, 2009).

Nesta secção serão descritas as tecnologias de funcionalização mais utilizadas na indústria têxtil, bem como técnicas e processos para a otimização da ancoragem de nanomateriais aos têxteis.

2.3.1. Foulardagem

A foulardagem é uma tecnologia convencional utilizada para a impregnação de têxteis de forma contínua. Esta técnica consiste num banho específico, ou seja, um banho constituído pela substância será “forçado” a penetrar no interior do substrato têxtil, seguido de dois cilindros capazes de comprimir mecanicamente o tecido têxtil a uma determinada pressão e velocidade pré-definidas. Por fim, após a passagem do substrato pela zona de prensagem, a fixação da solução preparada com o têxtil ocorre pelo efeito de fenómenos térmicos, nomeadamente secagem e termofixação (Giordano, 2007; Martins *et al.*, 2015). Na Figura 6 está representado o processo.

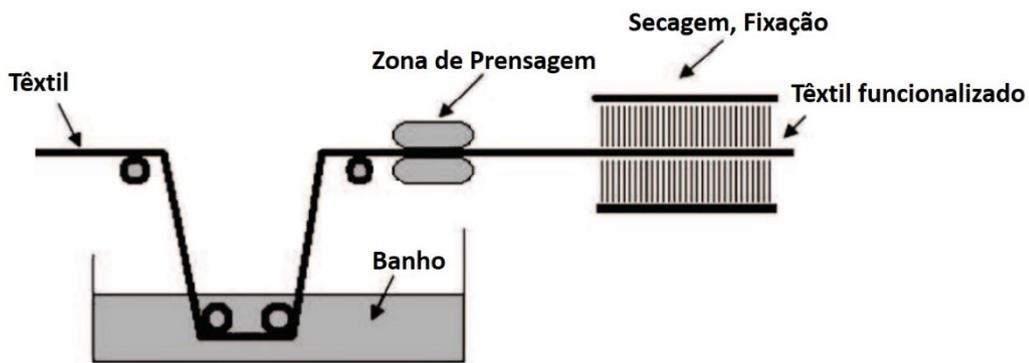


Figura 6-Esquema da técnica de Foulardagem. Adaptado de (Coelho, 2010).

A quantidade de solução absorvida pelo têxtil durante o processo de foulardagem é expressa em percentagem (%) e denomina-se de *pick-up*, e que é calculado através da equação 1, onde, *MH* traduz a massa do têxtil húmido (após a passagem nos cilindros) e *MI* a massa inicial do têxtil (Giordano, 2007).

$$Pick - up (\%) = \frac{MH - MI}{MI} * 100 \quad (1)$$

O processo de foulardagem, devido à grande quantidade de substância disponível no banho utilizado, permite aumentar a transferência de massa, tornando a funcionalização do têxtil mais eficiente. Por outro lado, tem como desvantagens a utilização de elevadas quantidades de água e de outros componentes exigindo a necessidade de instalação de estações de tratamento de água, para além da emissão de gases devido à volatilidade de compostos utilizados (Coelho, 2010; Martins *et al.*, 2015).

2.3.2. Esgotamento

A tecnologia de esgotamento é efetuada de forma descontínua e consiste na imersão do substrato têxtil num banho, durante um intervalo de tempo com temperatura e agitação, de forma a que o composto desejado seja impregnado. Seguidamente, ocorrem lavagens de processo, para eliminar o excesso de solução, bem como a secagem e a termofixação. Através desta técnica, podem ocorrer a adsorção e a

difusão do composto sobre a superfície do tecido, contudo, tanto a difusão como a adsorção são pouco eficientes (Costa, 2014; Martins *et al.*, 2015; Teixeira, 2015).

2.3.3. Aplicação por *Spray*

Funcionalização de substratos têxteis por *spray*: *spray* ultrassónico e pistola de ar comprimido.

a) *Spray* ultrassónico

A deposição de agentes ativos através da tecnologia de *Spray* ultrassónico, poderá constituir uma alternativa à foudardagem e ao esgotamento. Nesta técnica à medida que o líquido sai da superfície de atomização bocal, as vibrações ultra-sónicas causam a sua atomização gerando gotículas muito pequenas, como representado na Figura 7. As gotículas são então arrastadas por um gás transportador, como ar ou nitrogénio, até ao substrato. Durante a deposição, tanto o tamanho como a distribuição das gotas podem ser controlados (Li, 2012).

Esta técnica permite a aplicação de soluções, principalmente quando o volume necessário é reduzido, e é ideal para soluções com sólidos suspensos devido à atomização. A utilização desta técnica pode ocorrer de forma contínua ou descontínua (Coelho, 2010; Riemer, 2011; Slegers *et al.*, 2017).

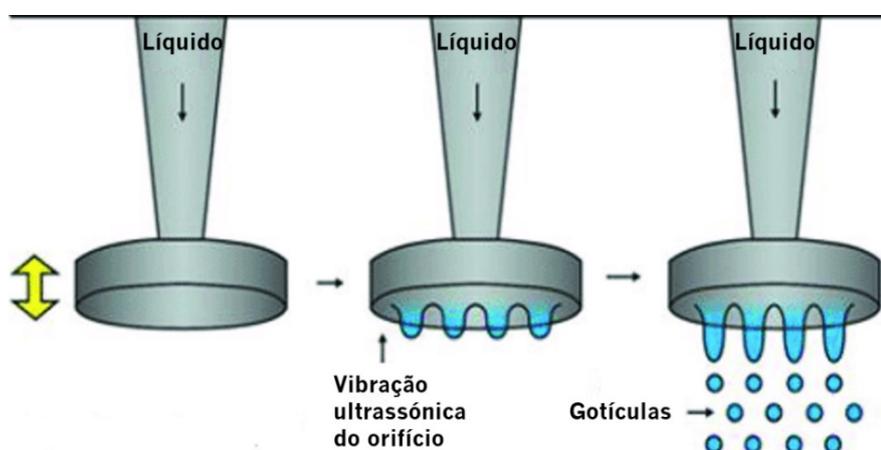


Figura 7- Representação esquemática do processo de atomização ultra-sónica. Adaptada de (Slegers *et al.*, 2017).

Desta forma, o *spray* ultrassónico permite obter revestimentos homogêneos através da dispersão uniforme de partículas e também o controlo sobre a deposição direcional, uma redução da quantidade dos produtos utilizados, e, conseqüentemente dos resíduos gerados. Esta tecnologia apresenta ainda compatibilidade com uma grande variedade de substratos, uma melhoria significativa na suavidade dos têxteis tratados e na durabilidade da funcionalização (Coelho, 2010; Riemer, 2011).

b) Pistola de ar comprimido

A aplicação por *spray* pneumático pode ser feita utilizando uma pistola de pulverização e possibilita revestir praticamente qualquer tipo de substrato, independentemente do seu tamanho. Esta técnica consiste na utilização de ar comprimido, não só como meio de transporte da formulação no estado líquido, como também para a atomização das partículas, tal como ilustrado na Figura 8. Estas partículas de pequenas dimensões atingem perpendicularmente a superfície do substrato, possibilitando uma melhor aplicação em comparação com técnicas que não fornecem uma pulverização tão “fina” da formulação (Alvarez *et al.*, 2017; Francés, 2013; Fujihara *et al.*, 2007).



Figura 8-Pistola de Pulverização para aplicação de formulação por *spray* pneumático. Adaptada de (Landsberg, 2018).

Durante a utilização do equipamento é necessário evitar a obstrução dos canais, e para tal, controlar a viscosidade e o tamanho das partículas da formulação é extremamente importante (Francés, 2013).

Apesar das várias vantagens que esta técnica oferece, como o baixo consumo de água e de produtos químicos, portabilidade e menor tempo de trabalho, apresenta a desvantagem de não garantir uma distribuição uniforme dos agentes de acabamento ao longo do substrato (Alvarez *et al.*, 2017; Landsberg, 2018).

2.3.4. Otimização da ancoragem dos nanomateriais aos substratos têxteis

A bioconjugação é conhecida pela área da química que engloba o processo de reticulação, de imobilização, de modificação de superfície e de marcação de biomoléculas. Em comparação à adsorção passiva dos nanomateriais aos substratos têxteis, a bioconjugação necessita de um maior esforço para que ocorram as ligações covalentes entres estes, contudo pode resultar em conjugados com melhor especificidade e ativos capazes de perdurarem por mais tempo (Peixoto, 2013; Scientific, 2012).

Dos processos mencionados, a reticulação consiste em unir quimicamente duas ou mais moléculas através da formação de uma ligação covalente, devido ao uso de agentes de reticulação, que apresentarem extremidades reativas para grupos funcionais de proteínas ou outras moléculas (Scientific, 2012). Estes agentes de reticulação são selecionados principalmente com base na sua reatividade, ou seja, a especificidade para com o grupo funcional das moléculas, sendo as aminas primárias, os ácidos carboxílicos, os carbonilos, os carboidratos e os tióis os grupos funcionais mais comumente disponíveis (Scientific, 2009, 2012).

Em 1999, Lu e Yang reportaram que agentes de reticulação à base de formaldeído são frequentemente utilizados na indústria têxtil, e o seu impacto na saúde humana levanta sérias preocupações. Desta forma têm sido explorados outras classes de agentes, tal como as formulações baseadas em ácido cítrico (Lu & Yang, 1999). De maneira a investigar outra possível substituição, Choi *et al.*, recorreram a alternativas

como o uso de dialdeídos, glioxal (40%) ou glutaraldeído (25%), para minimizar a exposição e prevenir os potenciais efeitos do formaldeído. Em 2004, Silva *et al.* analisaram o efeito de reticulação com o glutaraldeído no aumento da massa molecular das proteínas em estudo, uma vez que o glutaraldeído é um composto utilizado em modificações químicas de proteínas e polímeros. Este liga-se de forma covalente aos grupos amina, tiol ou fenol dos aminoácidos, gerando uma estrutura estável. Contudo, o glutaraldeído deve ser adicionado lentamente e em pequenas quantidades para evitar que se ligue a si próprio ou que se formem agregados entre o ligante e a proteína/polímero.

Outra alternativa para favorecer a ancoragem de nanomateriais é a realização de tratamentos prévios aos substratos têxteis, de forma a garantir que estes estejam limpos e hidrofílicos para facilitar a formação de ligações. Alguns dos tratamentos empregues são o branqueamento, a fervura alcalina e a gasagem (chamuscagem) (Alves, 2015; Costa, 2014). A título de exemplo, Fras-Zemljič *et al.*, a fim de obterem um substrato limpo para a adsorção de carboximetilceluloses, submeteram as fibras de algodão a uma fervura alcalina para a remoção de compostos não celulósicos e a um branqueamento oxidativo para a degradação de pigmentos e corantes naturais (Fras-Zemljič *et al.*, 2006).

A otimização do processo de funcionalização têxtil através da utilização de agentes de ligação e/ou de pré-tratamentos adequados, tem um efeito considerável na durabilidade à lavagem. Por exemplo, em 2004 Shin *et al.*, recorreram à utilização de um agente de ligação e observaram que a maior perda de microcápsulas ocorre após a primeira lavagem. Por outro lado, Qian e Sun também utilizaram um agente de ligação e conseguiram alcançar solidez dos tecidos tratados mesmo após 50 Ciclos.

2.4. Técnicas de caracterização

Neste subcapítulo, serão descritas as técnicas complementares utilizadas ao longo deste trabalho para a caracterização dos nanomateriais e/ou substratos funcionalizados. Esta caracterização é realizada em diferentes níveis, uma vez que alguns métodos de caracterização são usados para estudar os tamanhos, formas e

morfologia das nanoestruturas aplicadas, enquanto outros são apropriados para obter informações estruturais detalhadas.

2.4.1. Espectroscopia UV-Vis

A espectroscopia de absorção molecular, também designada por espectroscopia eletrónica, é uma técnica baseada na absorção de radiação eletromagnética da região do ultravioleta (100-400nm) e visível (400-800nm) por parte de moléculas, átomos ou iões presentes na amostra. A radiação da zona visível é percebida pelo olho humano como um conjunto de cores com comprimentos de onda distintos, enquanto que a zona UV subdivide-se em três regiões: UV-A, UV-B e UV-C (Figura 9) (Santos *et al.*, 2010; Walla, 2014).

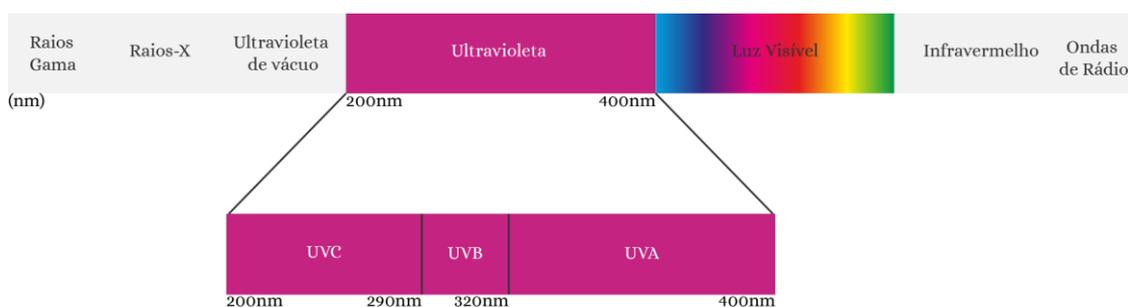


Figura 9-Espectro eletromagnético com destaque na radiação ultravioleta e visível. (“Fototerapia | Home,” n.d.).

Esta técnica recorre a uma fonte de radiação contínua, geralmente uma lâmpada de fio de tungstênio para a região do visível (320 a 2400 nm) e a lâmpada de deutério para a região do ultravioleta (180 a 380 nm). O instrumento é equipado por um monocromador, capaz de dispersar a radiação policromática em bandas espectrais muito estreitas, sendo estas divididas em dois feixes iguais através de um divisor de feixe. Um dos feixes passa pela célula contendo a solução da amostra em estudo e o outro passa pela célula contendo apenas o solvente em que foi preparada a solução. Posteriormente, o feixe transmitido por cada célula chega ao detetor onde a intensidade da luz incidente é convertida num sinal elétrico, originando o espectro de UV-Vis (Santos *et al.*, 2010; Soares, 2017).

De acordo com a lei de Beer-Lambert (Equação 2), em que I_0 é a intensidade da radiação incidente, I a intensidade da radiação transmitida, A a absorvância, ϵ a absorvidade molar ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$), C a concentração da solução em $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e l o percurso ótico (largura da célula) (usualmente é 1 cm) (Walla, 2014)), verifica-se uma proporcionalidade direta entre a absorvância da radiação e a concentração de um composto para um dado comprimento de onda. Esta lei só pode ser aplicada quando dispomos de radiação monocromática e amostras que apresentam apenas uma espécie absorvente. Caso haja mais que uma espécie absorvente presente, a absorvância é o somatório dos compostos absorventes (Soares, 2017; Walla, 2014).

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = A = \epsilon \cdot C \cdot l \quad (2)$$

a) Método para a quantificação de grupos amina (*Acid orange*)

Os corantes são caracterizados pela sua capacidade de absorver radiação na zona do visível do espectro eletromagnético, motivo pelo qual apresentam cor. De acordo com a sua origem, os corantes podem ser classificados como corantes naturais ou sintéticos e apresentam diversas aplicações (Leal, 2011; Pires, 2013).

Uma das vias para a deteção de compostos contendo grupos amina em substratos têxteis é o método do *Acid orange*, um método espectrofotométrico, simples e expedito para a quantificação de grupos primários de amina. Este composto, *Acid orange (Orange III)*, pertence ao grupo dos azo-compostos, pois contém uma ou mais ligações de nitrogénio ($-\text{N} = \text{N}-$), cromóforo (responsável pela cor do corante), associado à estrutura aromática contendo grupos funcionais como $-\text{OH}$ e $-\text{SO}_3\text{H}$ (auxocromo) (Leal, 2011; Pires, 2013). Na Figura 10 está representada a estrutura química do corante *Acid orange*, que se fundamenta na interação electrostática reversível entre o corante, com carga negativa, e a carga positiva dos grupos amina (Rodrigues, 2017).

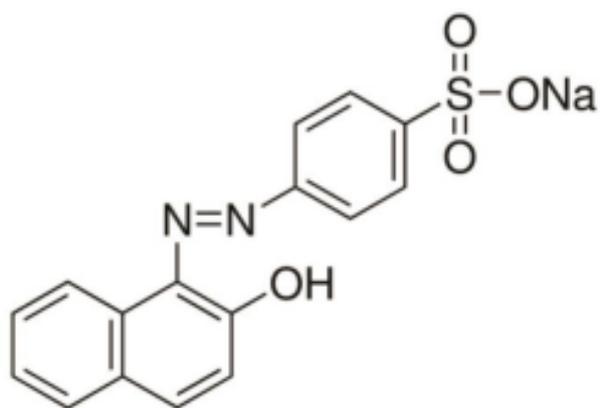


Figura 10-Estrutura química do corante *Acid orange*, retirado de (Rodrigues, 2017).

Neste método, a amostra têxtil é tipicamente colocada em contacto com uma solução de corante, sendo que, na presença de grupos amina, o corante irá migrar para o têxtil; ou seja, quanto maior a concentração de grupos amina presentes no têxtil, mais corante migrará da solução. No final, a quantidade de grupos amina é calculada de forma indireta através da medição da absorvância da solução de corante remanescente.

b) Método ABTS para determinação da atividade antioxidante

Com o envelhecimento cutâneo, ocorrem modificações do material genético por meio de enzimas e de alterações proteicas e a proliferação celular decresce. Para prevenir e ou/diminuir este envelhecimento, utilizam-se enzimas, antioxidantes e compostos fenólicos, que limitam as reações oxidativas (Custodio *et al.*, 2017).

Um dos métodos mais utilizados para medir a atividade antioxidante consiste na captura do radical 2,2'-azinobis (3-etilbenzotiazolina-6-acido sulfónico) (ABTS), que pode ser produzido através de uma reação química, eletroquímica ou enzimática.

Este método consiste na análise espectrofotométrica da atividade oxidante do radical catiónico (ABTS^{•+}). Este radical pode ser produzido através da reação em solução aquosa entre o ABTS (2,2'-azinobis (3-etilbenzotiazolina-6-acido sulfónico)) e o persulfato de potássio, originando uma solução azul-esverdeada, Figura 11. A adição de substâncias com poder antioxidante ao ABTS^{•+} (ou seja, compostos doadores de hidrogénio, como por exemplo fenólicos) provoca uma alteração estrutural que se

traduz na descoloração e perda da capacidade de absorver nesse comprimento de onda (Tiveron, 2010).

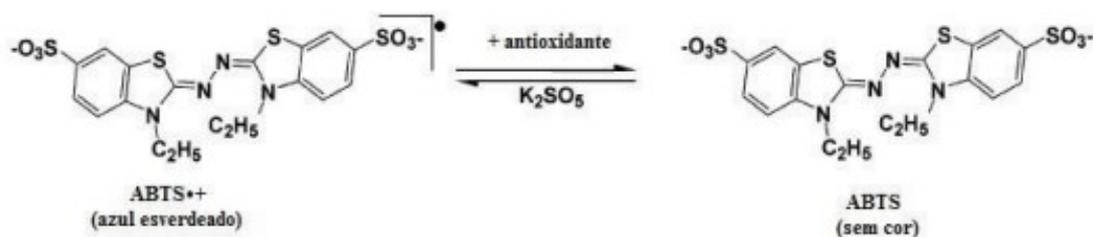


Figura 11- Redução do ABTS^{•+} por um antioxidante e a sua formação pelo persulfato de potássio, retirado de (Tiveron, 2010).

Este método é expedito, o que permite a sua utilização em análises regulares e, apresenta uma boa reprodutibilidade (Tiveron, 2010).

2.4.2. Calorimetria Diferencial de Varrimento

A Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC- do inglês Differential Scanning Calorimetry), é um equipamento de análise térmica que permite estabelecer uma relação entre a temperatura e as alterações nas propriedades físicas específicas de certos materiais. Esta técnica permite avaliar continuamente a diferença da taxa de fluxo de calor entre uma amostra (que contém a amostra de interesse) e um material de referência, em função da temperatura, enquanto o conjunto amostra/referência é submetida a um programa de temperatura controlado. Com base na diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência é possível determinar a quantidade de calor, que é libertada ou absorvida pela amostra, após esta sofrer alguma alteração. Esta energia libertada denomina-se por processo endotérmico (como por exemplo fusões ou reduções) enquanto que a energia térmica absorvida por processo exotérmico (como por exemplo cristalizações e oxidações) (Moghadam, 2014; Pereira, 2010; Smith, 2016).

Deste modo, esta técnica permite analisar os fenómenos capazes de causar variações de calor, como as transições de fase (fusão, ebulição, mudanças de estruturas

cristalinas) ou reações de desidratação, de dissociação, de decomposição e de óxido-redução (Menczel & Prime, 2008).

As amostras são analisadas em cadinhos colocados num suporte no forno do equipamento e são monitorizados, individualmente, com sensores de resistência ou termopares que permitem determinar as temperaturas da amostra (T_A) e da referência (T_R) (Figura 12).

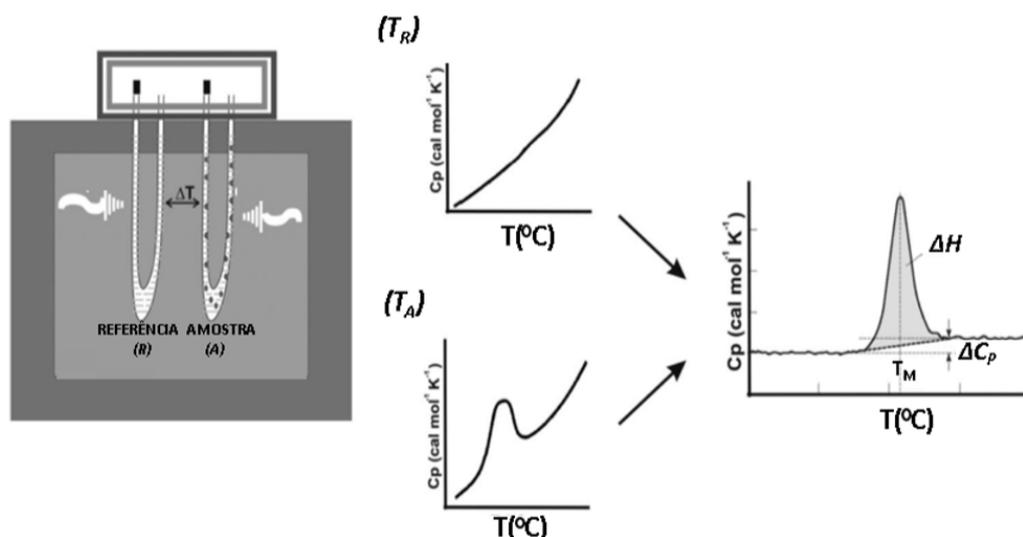


Figura 12- Representação esquemática do funcionamento do DSC, a mostrar como é possível calcular o valor de entalpia (ΔH) do processo exotérmico através da área do pico observada no termograma. Adaptada de (Moghadam, 2014).

O forno deste equipamento é normalmente purgado com o fluxo de um gás inerte que proporciona proteção contra a oxidação atmosférica, remoção dos produtos de decomposição libertados pela amostra e evitar a formação de gelo quando o forno está a operar com temperaturas abaixo de zero (Moghadam, 2014).

2.4.3. Microscopia Eletrónica de Varrimento

A Microscopia Eletrónica de Varrimento (MEV), é um dos equipamentos mais versáteis e com uma ampla gama de aplicações, desde a ciência fundamental à indústria, e possibilita observar e caracterizar as superfícies de materiais sólidos, que não podem ser observadas com técnicas convencionais chegando a escalas quase nanométricas. É

considerada uma técnica não destrutiva e tem como finalidade produzir imagens de elevada ampliação e resolução, utilizando um feixe de elétrons que interage com a superfície da amostra (Dedavid *et al.*, 2007; Zhou *et al.*, 2006).

O princípio do MEV consiste na emissão de um feixe de elétrons, gerado a partir de um filamento ou cristal, focado na superfície da amostra de modo a produzir um ponto pequeno que é arrastado ao longo da superfície. Inicia-se uma série de interações complexas, ocorrendo a libertação de elétrons, nomeadamente, elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger e raios-X característicos (Figura 13). À medida que este feixe varre a amostra, a libertação de elétrons vai sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície (Costa, 2016; Dedavid *et al.*, 2007; Maliska, n.d.).

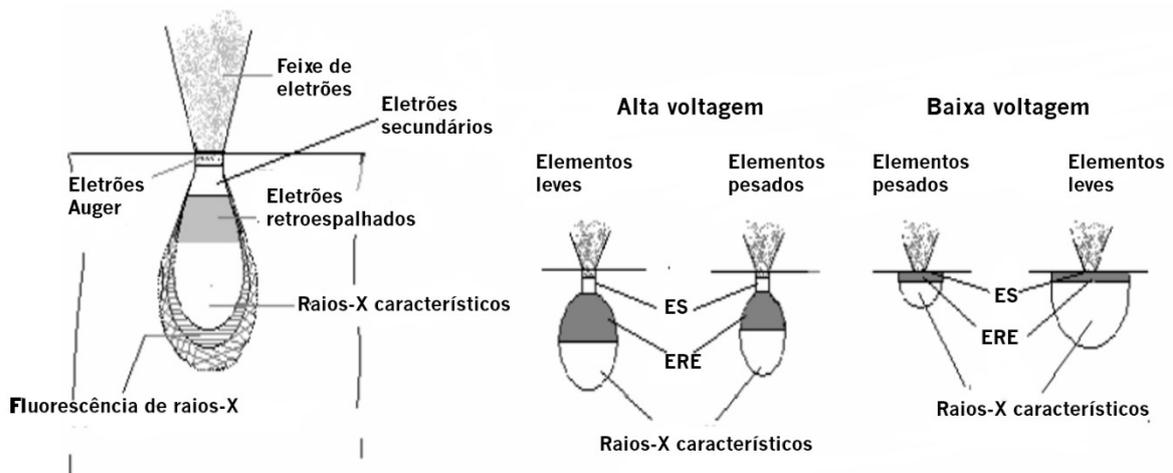


Figura 13- Representação esquemática dos elétrons difundidos após a interação do feixe inicial com a amostra. A interação depende principalmente do potencial de aceleração e do número atômico dos átomos da amostra. Adaptada de (Dedavid *et al.*, 2007).

De todos os elétrons emitidos pela amostra, os coletados pelo detetor para a formação da imagem são os elétrons secundários e/ou os elétrons retrodifundidos. Os elétrons secundários fornecem informação quanto à topografia da superfície da amostra permitindo a aquisição de imagens de elevada resolução. Os elétrons retrodifundidos fornecem informação com utilidade menor e frequentemente de interpretação mais difícil (Maliska, n.d.; Zhou *et al.*, 2006).

Para as amostras poderem ser caracterizadas por este equipamento é essencial que satisfaçam alguns requisitos, tais como apresentar uma boa condutividade elétrica superficial (senão há necessidade de aplicar um revestimento ultra-fino, de ouro (Au) ou

carbono (C)), suportar o vácuo e ter uma boa estabilidade física e química nas condições de observação/ interação com o feixe eletromagnético (Monteiro, 2005).

A conjugação da técnica de espectroscopia dispersiva de Raios-X (EDX) com o MEV permite obter imagens tridimensionais e mapas de composição dos elementos na superfície da amostra (Monteiro, 2005). Esta informação é, em muitos casos, fundamental para a compreensão de fenómenos ou processos permitindo uma interpretação das imagens que não é está disponível através de técnicas menos sofisticadas.

2.4.4. Câmara Térmica

A câmara térmica, ou câmara de infravermelho, é um dispositivo que apresenta a capacidade de detetar e medir a intensidade de radiação infravermelha, não visível pelo olho humano, emitida pelo objeto em estudo. Após a deteção dessa radiação, a câmara converte a energia num sinal elétrico, que é então processado para formar a imagem térmica (G. P. Silva *et al.*, 2019).

A aplicação tão ampla desta técnica só é possível devido ao fato de que qualquer objeto com uma temperatura acima do zero absoluto (-273 °C), emite uma certa intensidade de radiação infravermelha em função da sua temperatura. Quanto mais quente for o objeto, mais intensa é a radiação e menor será o seu comprimento de onda, e vice-versa. Assim, a intensidade da radiação emitida por um objeto depende de dois fatores: da sua temperatura e da sua emissividade (ϵ) (Axis, 2010; Mendonça *et al.*, 2013).

A radiação que atinge a câmara térmica não regista apenas à radiação emitida pela amostra, incluindo também a radiação que a amostra reflete e a radiação do meio envolvente, tal como a Figura 14 ilustra (Tran *et al.*, 2017).

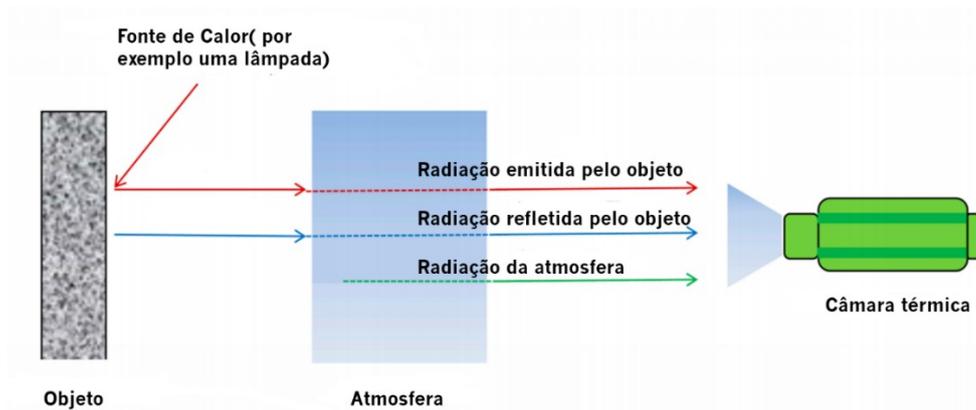


Figura 14- Esquemática do princípio de uma câmara térmica. Adaptada de (Tran *et al.*, 2017).

Em conclusão, a utilização desta técnica não invasiva e não destrutiva permite uma análise rápida, reprodutível e precisa do perfil de temperatura da superfície da amostra, sem que seja necessário o contacto com a mesma (Axis, 2010; FLIR, 2009).

3. Materiais e métodos

Neste capítulo estão descritos todos os materiais e métodos selecionados para o desenvolvimento dos substratos têxteis funcionais com propriedades de conforto térmico e antimicrobianas/ antioxidantes. O têxtil selecionado foi uma malha 100% algodão e de seguida são apresentados os reagentes utilizados, bem como as metodologias utilizadas nos vários estudos de funcionalização têxtil e a caracterização final dos substratos.

3.1 Reagentes

Os reagentes mencionados na Tabela 2 foram utilizados tal como fornecidos (sem qualquer tipo de secagem ou purificação).

Tabela 2- Reagentes utilizados ao longo dos ensaios

	Marca	Pureza
Acid Orange ($C_{16}H_{10}N_2O_7S_2Na_2$)	-	-
ABTS (2,2'- azino (3- etilbenzotiazolina-6- ácido sulfónico))	Sigma-Aldrich	≥ 98%
Persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$)	Sigma-Aldrich	99,99%
Fosfato dipotássico (K_2HPO_4)	EMSURE	≥ 99,0%
Fosfato monopotássio (KH_2PO_4)	PanReac AppliChem	99,0%
Ácido Cítrico ($C_6H_8O_7$)	PanReac AppliChem	≥ 99,5%
Ácido Clorídrico (HCl)	VWR Chemicals	37%
Etanol (C_2H_5OH)	aga	100%
Água ultrapura (H_2O)	-	-

a) Preparação de formulações

No caso das funcionalidades antimicrobiana e antioxidante usou-se a formulação OZ-81, com cápsulas de base proteica, e cujo princípio ativo era um óleo essencial. A preparação da solução OZ-81, segundo o fornecedor, consistiu na adição lenta e cuidadosa de uma fase aquosa, com ácido cítrico, a uma quantidade específica de uma fase orgânica, contendo o óleo essencial. Após a homogeneização, sob agitação vigorosa, a solução foi armazenada no frigorífico, até à sua utilização. Relativamente à funcionalidade de conforto térmico, usaram-se as formulações V6K1 12-09-18, V6K1_mod5, V6K1_mod5B, V6K1_mod5C, V6K1_CENTI_B (evaporada) e V6K1_CENTI_C (não evaporada). As cápsulas, de polímero sintético, tinham como princípio ativo um PCM orgânico com 99% de pureza e já vinham preparadas pelo fornecedor das mesmas.

3.2. Funcionalização dos substratos têxteis com nanomateriais

3.2.1. Pré-tratamento dos substratos têxteis

Previamente à funcionalização dos substratos têxteis 100% algodão, com as formulações contendo PCMs, os mesmos foram submetidos a um pré-tratamento ácido. Assim, foram imersos numa solução de HCl 0,1M seguindo-se a passagem no foulard nas condições de 2 m/min e a uma pressão de 3 bar. No final, os têxteis não foram secos e seguiram para a etapa de funcionalização.

Outra abordagem testada consistiu na pré-lavagem do têxtil com o detergente padrão (ECE Phosphate “B”, SDC Entreprises Limited) a 40°C, numa máquina de lavar doméstica convencional, previamente à impregnação com HCl, como descrito anteriormente.

3.2.2. Funcionalização têxtil por foulardagem

Na funcionalização por foulard (Figura 15-esquerda), os substratos têxteis foram imersos nas soluções a impregnar (por 10 minutos) e passados no foulard a 2 m/min e a uma pressão de 3 bar. De seguida, as amostras foram pesadas, de forma a calcular o *wet*

pick-up (equação 1) e foram colocadas numa secadeira (Figura 15- direita), durante 15 minutos, a 60 °C. Este processo foi repetido mais uma vez e por fim, os têxteis foram secos à temperatura ambiente, durante a noite.



Figura 15- Equipamento fouldard (Mathis) utilizado na funcionalização têxtil e secadeira (W.Mathis AG) usada para a secagem das amostras.

3.2.3. Funcionalização por *spray coating* ultrassónico

No sistema de atomização, ilustrado na Figura 16, foram revestidos substratos têxteis de 100% algodão, com pré-tratamento. Para uma funcionalização uniforme, as tubagens do equipamento foram pré-aquecidas, bem como as formulações a aplicar. Seguidamente, as amostras têxteis foram colocadas no tapete do *spray coating*, a uma velocidade de 2m/min, as formulações foram pulverizadas e, posteriormente, os substratos foram secos a 60 °C durante 15 minutos numa estufa e, durante a noite, à temperatura ambiente.

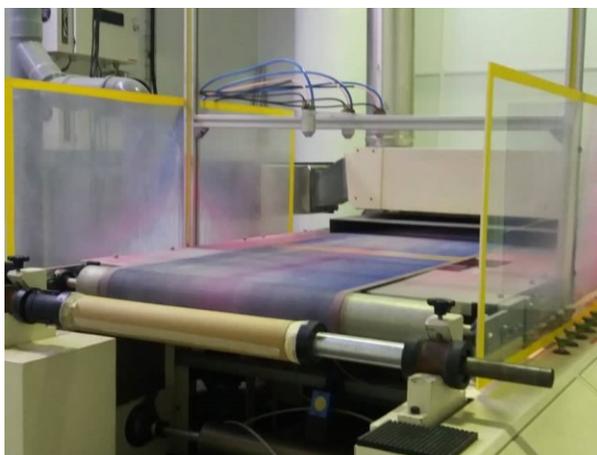


Figura 16- Equipamento *spray coating* ultrassónico (Tropimática) utilizado na funcionalização têxtil.

3.2.4. Funcionalização por pistola de ar comprimido

Outra tecnologia de funcionalização testada foi a pistola de ar comprimido (Rong Peng), como demonstrada na Figura 17. O substrato têxtil, com pré-tratamento, foi colocado num suporte estático e de seguida foi pulverizado com a formulação de interesse (pistola com abertura de diâmetro 1.0 mm e uma pressão de 3 bar). Após a aplicação, a amostra têxtil foi seca na estufa a 60°C, durante 15 min e, durante a noite, à temperatura ambiente.



Figura 17- Pistola de ar comprimido utilizada durante a funcionalização têxtil.

3.3. Estudo da solidez dos nanomateriais à lavagem

Para melhorar a ancoragem dos nanomateriais utilizados no âmbito do presente trabalho aos substratos têxteis e conseqüentemente a sua solidez à lavagem, diferentes agentes de ligação (2,5% w/w) foram usados, nomeadamente o RC, o OX, o SI e o BI.

Com o intuito de avaliar a durabilidade dos nanomateriais presentes nos substratos têxteis, foram realizados ciclos de lavagem, numa máquina de lavar doméstica. As condições deste estudo foram adaptadas da ISO 6330:2012, “Textiles —

Domestic washing and drying procedures for textile testing". Cada ciclo de lavagem foi realizado a 40°C, durante 90 minutos e com 30 gramas de detergente padrão (aproximadamente).

3.4. Caracterização dos têxteis funcionalizados

3.4.1. Microscopia Eletrónica de Varrimento

As análises da estrutura superficial dos substratos têxteis foram realizadas numa entidade externa, o Laboratório de Serviços de Caracterização de Materiais da Universidade do Minho (SEMAT/UM), com o auxílio do Microscópio Eletrónico de Varrimento de Ultra elevada resolução com fonte de emissão de campo (Figura 18). Este equipamento possui um sistema integrado de microanálise por raios-X (EDS - *energy dispersive spectrometer*) e análise de padrões de difracção de eletrões retrodifundidos (EBSD - *Electron Backscatter Diffraction*), trabalhando em baixo vácuo. Uma vez que as amostras têxteis não eram condutoras foi necessário recobri-las com uma camada fina de ouro, previamente à análise por MEV.



Figura 18- Equipamento Microscópio Eletrónico de Varrimento de ultra elevada resolução utilizado na caracterização das amostras têxteis.

3.4.2. Calorimetria Diferencial de Varrimento

Para avaliar o desempenho dos substratos têxteis funcionalizados com as formulações com PCMs, recorreu-se à técnica de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) tendo-se utilizado um equipamento Diamond DSC de Compensação de Potência, Perkin Elmer com um ILP *Intracooler* (Figura 19).

As amostras têxteis, com massas compreendidas entre os 3 e 5 mg, foram rigorosamente pesadas numa balança analítica, e colocadas em cadinhos de alumínio selados sob uma atmosfera inerte. A análise dos dados obtidos foi feita com o *software* Pyris, onde se obteve o valor da temperatura de transição de fase (T_m), de fusão e cristalização e, os valores da entalpia de transição de fase (ΔH) foram calculados pela integração dos picos de transição.



Figura 19- Equipamento Calorimetria Diferencial de Varrimento (Perkin Elmer com um ILP Intracooler) utilizado na caracterização das amostras funcionalizadas.

3.4.3. Câmara térmica

O estudo da Câmara térmica permitiu acompanhar, em tempo real, as variações de temperatura na superfície das amostras têxteis, após a sua exposição a uma fonte de calor e, posteriormente, após o seu arrefecimento. Para este estudo, foi utilizada uma câmara termográfica da marca FLIR, com uma precisão de medição de $\pm 1,0^\circ\text{C}$. As amostras foram irradiadas por uma fonte de irradiação IV de 1000 watts, da marca

ORSAM, com altura regulável. Utilizou-se, como suporte dos substratos têxteis, uma placa de poliestireno extrudido, para maximizar as trocas de calor entre a lâmpada e as amostras (Figura 20).

As amostras funcionalizadas com PCMs e as amostras de controlo foram devidamente colocadas sobre a placa de poliestireno, sendo de seguida sujeitas a um aquecimento induzido pela lâmpada, durante um determinado intervalo de tempo. Após a aquisição dos dados em tempo real, através da gravação do vídeo, a lâmpada foi desligada e o processo de arrefecimento iniciado. Posteriormente, o teste foi repetido mais duas vezes, com a troca de posições entre as diferentes amostras têxteis, fundamental para garantir a confiabilidade dos resultados. A análise dos resultados obtidos foi feita com o *software* Flir.

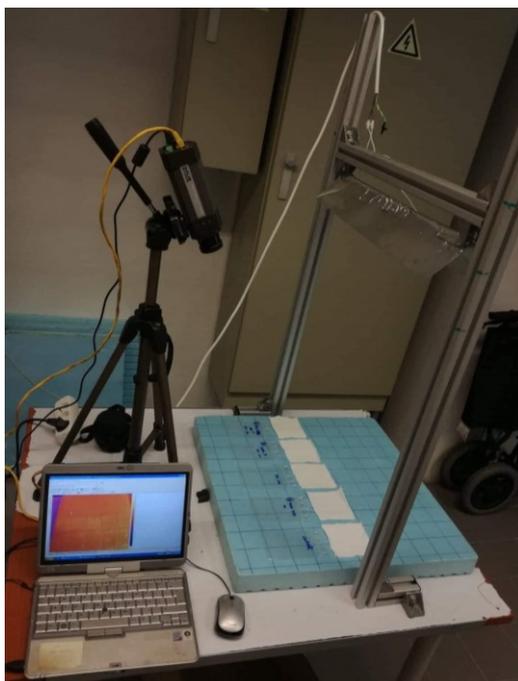


Figura 20- Ilustração da montagem do ensaio da câmara térmica.

3.4.4. Espectroscopia UV-Vis

A análise aos grupos reativos/funcionais dos nanomateriais presentes nos têxteis tratados com a formulação OZ-81 foi realizada através de dois métodos espectrofotométricos. Uma vez que estas nanocápsulas eram constituídas por uma

proteína, utilizou-se o método *Acid orange* para detetar os grupos amina presentes nos substratos. Para quantificar a atividade antioxidante destes têxteis, selecionou-se o método ABTS. Ambos os métodos estão descritos pormenorizadamente a seguir. O espectrofotómetro utilizado foi o Perkin Elmer Lambda 35 de duplo feixe, como ilustrado na Figura 21.



Figura 21- Representação do espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 35 de duplo feixe.

a) Método *Acid orange*

Neste método, é utilizado o composto *Acid orange* (Orange II), como corante de forma a determinar a quantidade de grupos amina existentes à superfície do têxtil.

Para cada amostra foram preparadas três réplicas, com a mesma área (5 x 10 cm), que posteriormente foram pesadas. A solução com o corante *Acid orange* foi preparada (0,14 g/L) e os têxteis foram submersos nesta solução na razão de 1 grama têxtil para 40 mL de solução *Acid orange* (1:40). De seguida, as amostras foram colocadas num banho termostático a 25 °C, durante 90 minutos, e com uma agitação de 100 rotações por minuto (rpm), juntamente com uma amostra contendo apenas a solução de *Acid orange* (controlo da análise). Após este período, as absorbâncias das soluções foram lidas no espectrofotómetro, no comprimento de onda 484 nm, tendo-se utilizado água destilada para a linha de base.

No final, a diferença de absorbância (Δ Abs) para cada amostra foi calculada através da seguinte equação:

$$\Delta Abs_{amostra} (484 \text{ nm}) = Abs_{amostra \text{ controle}} - Abs_{amostra \text{ tratada}} \quad (2)$$

Onde:

$Abs_{amostra \text{ controle}}$ é a absorvância do têxtil não tratado (controle);

$Abs_{amostra \text{ tratada}}$ é a absorvância do têxtil funcionalizado.

b) Método ABTS

Este método consiste na captura do radical 2,2'-azino (3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico) (ABTS) para medir a atividade antioxidante.

Neste método, cada amostra têxtil foi igualmente seccionada para formar três réplicas com a massa específica de 0,125 g, pesados rigorosamente numa balança analítica. De seguida, preparou-se a solução-mãe de ABTS 7 mM e $K_2S_2O_8$ 2,45 mM em água ultrapura e deixou-se a repousar no escuro e à temperatura ambiente durante 16 horas. Após este período, preparou-se a solução de trabalho, através da diluição da solução-mãe de ABTS em tampão fosfato (0,1M e pH 7,4), até se atingir o intervalo de absorvância de $0,700 \pm 0,025$. Previamente, foi realizado um *scan* no intervalo de 200-800 nm de forma a verificar qual o comprimento de onda máximo.

Posteriormente, as amostras têxteis foram submersas em 5 mL da solução de trabalho ABTS, reagindo durante 30 minutos, na presença de luz. De realçar que, ao mesmo tempo, foi deixada reagir a solução de trabalho de ABTS. As absorvâncias das soluções foram lidas no espectrofotómetro, no $\lambda_{m\acute{a}x}$, tendo-se utilizado o tampão fosfato para a linha de base. Intercalou-se a leitura da absorvância da solução de trabalho de ABTS, a cada 3 réplicas analisadas. Por fim, calculou-se a % de Inibição do radical ABTS a partir da equação seguinte.

$$\% \text{ Inibição do radical ABTS} = \frac{Abs_{solução \text{ de trabalho}} - Abs_{amostra \text{ têxtil}}}{Abs_{solução \text{ de trabalho}}} \quad (3)$$

Onde:

$Abs_{\text{solução de trabalho}}$ é a absorvância corrigida da solução de trabalho de ABTS;

$Abs_{\text{amostra têxtil}}$ é a absorvância corrigida da amostra têxtil.

Uma vez que, o ABTS é muito sensível num curto espaço de tempo, foi feito um ajuste à absorvância das amostras através da absorvância dos brancos analisados ao longo do ensaio.

3.4.5. Avaliação da atividade antibacteriana

Os substratos têxteis funcionalizados com a formulação OZ-81 e os respetivos têxteis de controlo foram enviados para um laboratório externo certificado – CITEVE – para serem avaliados segundo a norma internacional ISO 20743:2013 – *Textiles – Determination of antibacterial activity of textile products*. Neste teste, determinou-se quantitativamente a atividade antibacteriana dos têxteis contra a bactéria *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*), após 24 horas em contacto. A tabela seguinte demonstra a classificação atribuída consoante o valor de atividade antibacteriana obtido.

Tabela 3- Classificação da atividade antibacteriana de têxteis segundo a ISO 20743:2013

Valor de atividade antibacteriana (A)	Eficácia da propriedade antibacteriana
$A < 2$	Sem atividade
$2 \leq A < 3$	Atividade significativa
$A \geq 3$	Atividade forte

4. Apresentação e discussão dos resultados

Neste capítulo é apresentada uma discussão detalhada dos resultados obtidos referentes à funcionalização dos substratos têxteis para lhes conferir propriedades de conforto térmico e antibacteriano/ antioxidante, à sua caracterização a nível térmico, morfológico ou da presença de grupos reativos, bem como à avaliação da durabilidade da sua funcionalidade à lavagem.

4.1. Têxteis com propriedades de conforto térmico

4.1.1. Ensaio preliminares

O conforto térmico vai para além do conforto no interior de edifícios e do vestuário, também apresenta importância a nível económico (poupança energética) e ao nível da segurança pessoal. Por exemplo, muitas atividades, quer profissionais quer de lazer, decorrem sob condições climáticas extremas, sendo necessário que o indivíduo utilize vestuário de proteção adequado para minimizar estes riscos (Almeida, 2010). Para conferir ao têxtil propriedades de conforto térmico, recorreu-se a nanocápsulas com um PCM (n-octadecano) encapsulado.

Previamente à funcionalização do têxtil averiguou-se o perfil térmico apresentado pelo princípio ativo em estudo, o n-octadecano, através da análise por DSC. Tal como apresentado na Figura 22, foi possível determinar a temperatura de fusão, de aproximadamente 32°C, e a temperatura de cristalização, de aproximadamente 26°C. É de realçar que estas temperaturas permitem manter o bem estar do ser humano, visto que, o homem necessita de manter a sua temperatura interna na ordem dos 37°C. Caso a temperatura interna seja inferior a 27°C pode levar a um arritmia cardíaca grave e acima de 43°C pode causar danos cerebrais (Valentin, 2016).

Após a caracterização do princípio ativo, realizaram-se estudos preliminares em têxtil tendo em vista a otimização das condições de funcionalização.

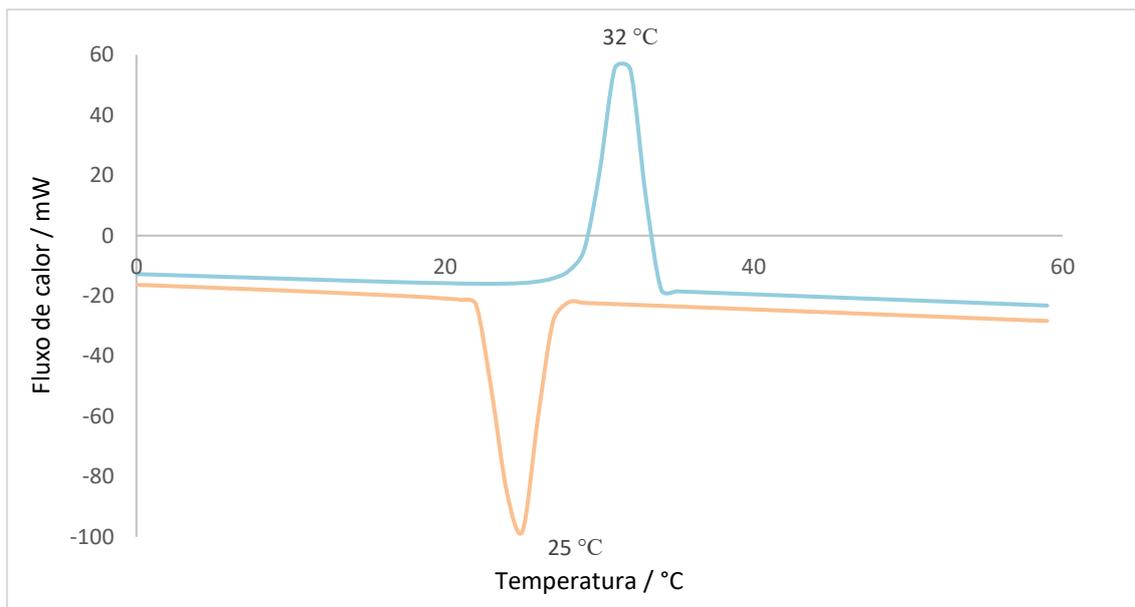


Figura 22 - Perfis endotérmico e exotérmico obtidos para o n-octadecano (puro).

a) Pré-tratamento do têxtil

Com o objetivo de tornar o têxtil 100 % algodão mais reativo e, desta forma, melhorar a ancoragem das nanocápsulas (V6K1_12_09_18, neste caso) à sua superfície, estudou-se a necessidade de realizar um pré-tratamento com HCl. Através da aplicação deste pré-tratamento, a superfície dos substratos têxteis torna-se mais reativa, uma vez que ocorre a hidrólise da celulose. O fundamento da hidrólise, consiste na quebra das cadeias da celulose em monômeros de glicose criando grupos disponíveis para a ancoragem das nanocápsulas (Araújo *et al.*, 2013).

Estudou-se ainda a influência que uma lavagem prévia do têxtil antes do pré-tratamento poderia ter na sua funcionalização, já que esta etapa permitiria eliminar os produtos de acabamento têxtil que poderiam interferir com a etapa de funcionalização. Neste estudo, as diferentes amostras têxteis foram impregnadas no foulard e sujeitas a 5 ciclos de lavagem, sendo os resultados obtidos apresentados na Tabela 4.

Tabela 4-Comparação entre os diferentes pré-tratamentos realizados. Valores de entalpia obtidos para as amostras têxteis, antes e depois das lavagens

	ΔH (J/g)		
	V6K1_12_09_18	V6K1_12_09_18 (pré-tratado com HCl)	V6K1_12_09_18 (pré-lavado e pré-tratado com HCl)
Antes da lavagem	7	64	6,1
Após 5 ciclos de lavagem	10	18	0,2

Através da análise das entalpias obtidas, verificou-se que a realização da pré-lavagem ao têxtil não favoreceu a ancoragem das nanocápsulas V6K1 12_09_18, uma vez que ao fim dos 5 ciclos de lavagem não havia, aparentemente, nanocápsulas incorporadas no têxtil ($\Delta H = 0,2$ J/g). Este resultado deve-se, provavelmente, ao facto de algum dos produtos de acabamento poder proporcionar uma melhor ancoragem das nanocápsulas. Relativamente ao têxtil funcionalizado só com V6K1_12_09_18 sem lavagem, obteve-se uma entalpia de 7 J/g, contudo após comparar-se com o têxtil que sofreu pré-tratamento de HCl, entalpia de 64 J/g, percebeu-se que a ancoragem era mais eficaz quando o têxtil foi sujeito à hidrólise ácida. Ao fim das lavagens, este têxtil continuou com uma entalpia superior, dando a perceber que a interação entre as nanocápsulas e este têxtil é melhor. Uma vez que o pré-tratamento com HCl se revelou promissor para melhorar a ligação das nanocápsulas com PCMs ao têxtil, esta etapa foi sempre realizada previamente à funcionalização do substrato têxtil 100 % algodão.

b) Técnica de funcionalização têxtil

De forma a perceber qual a técnica de funcionalização têxtil que permitia obter melhores resultados com as diferentes nanocápsulas, os substratos de 100 % algodão pré-tratados com HCl foram funcionalizados por três diferentes tecnologias: a impregnação por foulard, o *spray coating* ultrassónico e a pistola de ar comprimido, nas

condições referidas no capítulo 3. Todas as amostras foram analisadas por DSC e os resultados estão demonstrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Comparação das entalpias entre as diferentes tecnologias de funcionalização utilizadas para as formulações de PCMs, V6K1_12_09_18, V6K1_mod5, V6K1_mod5B e V6K1_mod5C

		ΔH (J/g)	
Tecnologia de funcionalização	Amostra têxtil	Aquecimento	Arrefecimento
Foulardagem	V6K1_mod5	18,4	17,6
	V6K1_mod5B	20,9	-19,4
	V6K1_mod5C	21,3	-21,7
	V6K1_12_09_18	19,8	-19,5
Spray coating	V6K1_mod5	n.d.	n.d.
	V6K1_mod5B	n.d.	n.d.
	V6K1_mod5C	n.d.	n.d.
Pistola de ar comprimido	V6K1_12_09_18	n.d.	n.d.

(n.d. não detetável)

Através dos valores de entalpia obtidos, percebeu-se que o método de foulardagem revelou ser o mais promissor para a incorporação das nanocápsulas no substrato de 100 % algodão. As tecnologias de *spray coating* e pistola de ar comprimido, constituíam uma alternativa ao foulard, uma vez que utilizam uma menor quantidade de solução e não há resíduos após a funcionalização das amostras. Todavia, não se obteve sinal no DSC para estas duas tecnologias após a funcionalização. Este resultado pode ser explicado pela utilização de ultrassons na técnica de *spray coating*, o que poderá causar a rutura das nanocápsulas durante a sua aplicação no têxtil. No caso da pistola de ar comprimido não são utilizados ultrassons, mas mesma assim é necessário aplicar pressão na pistola para funcionalizar o têxtil, sendo que também neste caso as nanocápsulas podem abrir e libertar o princípio ativo, não sendo por isso possível detetar picos de entalpia para o PCM quando o têxtil funcionalizado é analisado por DSC.

De forma a comprovar a presença ou ausência das nanocápsulas, realizou-se uma análise topográfica por MEV, no substrato de algodão. A Figura 23 ilustra, como exemplo, o têxtil funcionalizado por foulard e *spray coating* com nanocápsulas V6K1_mod5B.

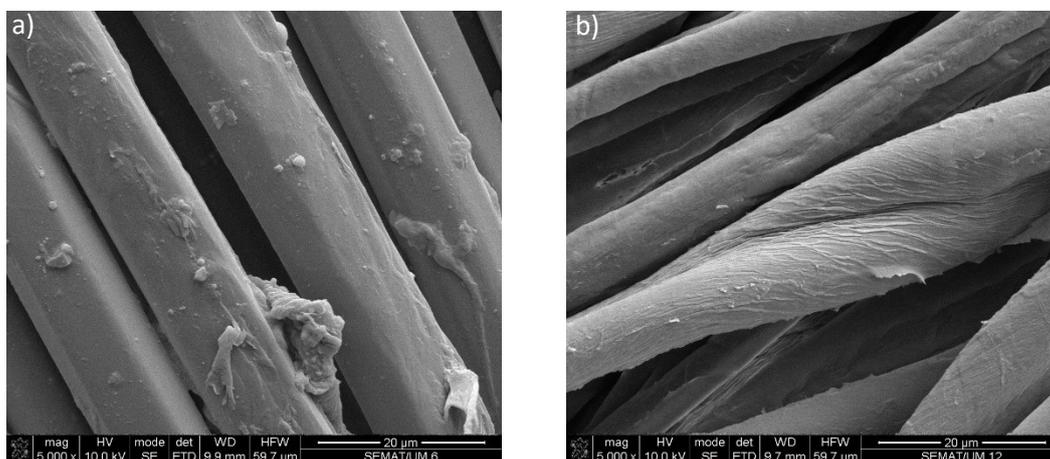


Figura 23 - Imagens de MEV para os substratos de algodão com V6K1_mod5B funcionalizado por a) foulard e b) pistola de ar comprimido.

As imagens de MEV vêm corroborar os resultados obtidos na análise por DSC, uma vez que, é possível verificar a presença de aglomerados de nanocápsulas no têxtil funcionalizado por foulard, revelando uma ancoragem eficaz. Por outro lado, também veio a ser comprovado a ausência de nanocápsulas do têxtil funcionalizado por pistola de ar comprimido.

Os ensaios de otimização do processo de funcionalização têxtil prosseguiram com a formulação V6K1_12_09_18, uma vez que esta formulação fornecida estava disponível em maior quantidade.

4.1.2. Ensaio de otimização do tempo de impregnação

Este estudo consistiu em aumentar o tempo de impregnação para 10 minutos em cada ciclo de foulardagem, estando assim a formulação em contacto com o têxtil durante 20 minutos. Ao aumentar o tempo de impregnação, pretendia-se promover as ligações entre o têxtil e as nanocápsulas e, assim, aumentar o valor de entalpia do têxtil.

Consequentemente, também o desempenho do têxtil ao fim dos 5 ciclos de lavagem seria melhor.

As amostras foram impregnadas com V6K1_12_09_18 no foulard, submetidas a 5 ciclos de lavagem e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Comparação das entalpias das amostras V6K1 12_09_18 com e sem tempo de contato com o têxtil

Amostra têxtil		ΔH (J/g)	
		Aquecimento	Arrefecimento
Antes da lavagem	V6K1_12_09_18	19,8	-19,5
	V6K1_12_09_18 (20 min)	64	-64
Após 5 ciclos de lavagem	V6K1_12_09_18	3	-1,8
	V6K1_12_09_18 (20 min)	18	-18

Como se pode verificar, o aumento do tempo de interação entre a formulação V6K1 12_09_18 e o têxtil 100% algodão permitiu uma ancoragem das nanocápsulas mais eficaz. Para o têxtil sem a condição dos 20 min, os valores de entalpia foram baixos, 19,8 J/g sem lavagem e após 5 ciclos de lavagem a entalpia diminuiu drasticamente, para 3 J/g. Por outro lado, para a amostra têxtil com os 20 min a entalpia obtida foi de 64 J/g sem lavagem e, mesmo após os 5 ciclos de lavagem, a entalpia manteve-se alta (18 J/g).

A fim de se verificar a incorporação das nanocápsulas V6K1 12-09 com 20 min recorreu-se à MEV (Figura 24), para analisar o substrato de algodão antes e depois de 5 ciclos de lavagem .

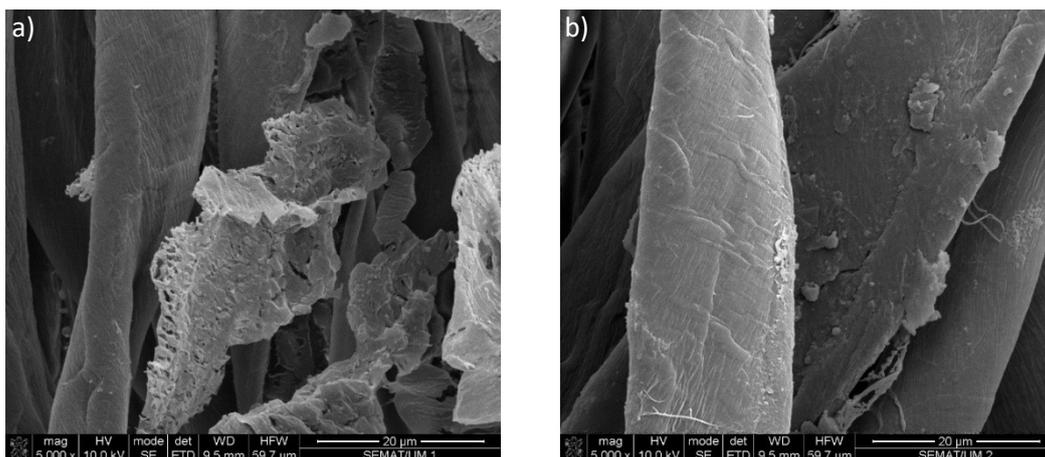


Figura 24-Imagens de MEV para o substrato de algodão após 20 min de interação com V6K1_12_09_18 em que a) é sem qualquer tipo de lavagem e b) após 5 ciclos de lavagem.

A análise por MEV corroborou os resultados obtidos por DSC. Nas imagens do têxtil que não foi submetido a lavagens, observa-se a presença de aglomerados de nanocápsulas ao longo das fibras do algodão; após os 5 ciclos de lavagem, apesar de estarem em menor quantidade, continua a ser possível observar a presença de aglomerados de nanocápsulas nas fibras do têxtil.

Os resultados obtidos sugerem que é necessário o aumento do tempo de interação para que se promovam as ligações entre as nanocápsulas e têxtil, aumentando assim a resistência da funcionalidade às lavagens.

Após este estudo, os ensaios seguintes foram sempre realizados considerando a etapa de dois ciclos de 10 min durante a funcionalização do têxtil por foudardagem.

4.1.3. Estudo com agentes de ligação

De forma a tornar ainda mais eficaz a ancoragem das nanocápsulas V6K1_12_09_18 ao substrato de algodão, testou-se a utilização de diversos agentes de ligação, SI, BI, RC e OX, na concentração de 2,5% w/w, em adição ao pré-tratamento com HCl e ao aumento do tempo de impregnação. Os resultados obtidos por DSC estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Comparação das entalpias das amostras funcionalizadas com V6K1 12_09_18 e com os diversos agentes de ligação

Amostra têxtil		ΔH (J/g)	
		Aquecimento	Arrefecimento
Antes da lavagem	V6K1_12_09_18	9,9	-9,7
	V6K1_12_09_18 + RC	7,1	-7,2
	V6K1_12_09_18 + OX	6,3	-6,4
	V6K1_12_09_18 + SI	7,8	-7,8
	V6K1_12_09_18 + BI	2,3	-1,3
Após 5 ciclos de lavagem	V6K1_12_09_18	18	-18
	V6K1_12_09_18 + RC	2	-2
	V6K1_12_09_18 + OX	4,6	-4,8
	V6K1_12_09_18 + SI	5,5	-5,7
	V6K1_12_09_18 + BI	2,8	-2,8

Após a análise dos resultados obtidos, verificou-se que o uso de ligantes, mesmo tendo estes diferentes propriedades entre si, não favoreceram a ancoragem das nanocápsulas ao têxtil, sendo que os ligantes RC e BI obtiveram os valores de entalpia mais baixos após os 5 ciclos de lavagem (aproximadamente 2 J/g). Estes resultados podem ser explicados porque durante a sua produção as nanocápsulas são modificadas quimicamente com grupos funcionais/reativos, eliminando assim a necessidade da utilização de ligantes adicionais durante a funcionalização.

Tendo em conta os resultados do têxtil V6K1 12-09 sem ligante na Tabela 7 e comparando os valores de entalpia do têxtil com V6K1 12-09 da Tabela 6, verificou-se uma diminuição drástica da entalpia no têxtil sem qualquer tipo de lavagem. Este resultado pode ser devido ao facto de a solução não ser estável ao longo do tempo.

4.1.4. Avaliação da performance do têxtil ao longo do tempo

Devido aos resultados obtidos no ensaio anterior, decidiu-se averiguar a estabilidade ao longo do tempo da solução V6K1 12_09_18 após a sua impregnação por foulard (2 ciclos, 10 minutos) no têxtil 100% algodão pré- tratado com HCl. O têxtil funcionalizado foi analisado em diferentes momentos: logo após a funcionalização e 2 e 3 meses após a funcionalização. Os valores de entalpia obtidos para o têxtil não lavado, estão representados na Tabela 8.

Tabela 8 - Comparação das entalpias da amostra V6K1 12_09_18 ao longo do tempo

Análise no DSC	ΔH (J/g)	
	Aquecimento	Arrefecimento
Após a funcionalização	64	-64
2 meses	68	-68
3 meses	68	-68

Através da análise dos resultados, percebe-se que a performance do têxtil ao longo do tempo se mantém, uma vez que a entalpia é praticamente igual (68 J/g). Sendo assim, este estudo permitiu concluir que a solução após ser impregnada no têxtil é estável.

Uma possível explicação para discrepância dos valores de entalpia entre a Tabela 6 e Tabela 7 para a amostra V6K1 12_09_18, é que talvez a própria formulação vá perdendo estabilidade com o passar do tempo já que a formulação tem etanol na sua constituição e as nanocápsulas são formadas por um composto que é solúvel neste solvente.

4.1.5. Desempenho dos têxteis funcionalizados

Apesar de as nanocápsulas V6K1_12_09_18 terem demonstrado bons resultados nos ensaios anteriores, durante a sua produção são utilizados compostos tóxicos tanto para o meio ambiente como para a saúde humana. Posto isto, duas novas formulações de nanocápsulas com PCMs foram incluídas no presente estudo, nomeadamente V6K1_CENTI_B (evaporada) e V6K1_CENTI_C (não evaporada). A primeira é uma dispersão que passou por uma etapa de evaporação, de forma a concentrar as nanocápsulas na formulação, ao contrário da segunda que não foi evaporada. De realçar que ambas as formulações são mais sustentáveis do que a formulação V6K1_12_09_18.

Desta forma, dois substratos de algodão previamente tratados com HCl foram impregnados com V6K1_CENTI_B (evaporada) e V6K1_CENTI_C (não evaporada) por foudardagem, durante dois ciclos de 10 minutos. Após as lavagens, os substratos foram analisados por DSC e os resultados obtidos encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9 - Comparação das entalpias das amostras V6K1_CENTI_B (evaporada) e V6K1_CENTI_C (não evaporada) antes e após 5 ciclos de lavagem

Amostra têxtil		ΔH (J/g)	
		Aquecimento	Arrefecimento
Antes da lavagem	V6K1_CENTI_B (evaporada)	50	-50
	V6K1_CENTI_C (não evaporada)	20	-20
Após 5 ciclos de lavagem	V6K1_CENTI_B (evaporada)	17	-17
	V6K1_CENTI_C (não evaporada)	14	-14

Ao comparar-se as entalpias das nanocápsulas mais sustentáveis, é observável que sem efetuar lavagens a V6K1_CENTI_B (evaporada) apresenta um valor de entalpia

superior ($\Delta H = 50 \text{ J/g}$) à V6K1_CENTI_C (não evaporada) ($\Delta H = 20 \text{ J/g}$). Este resultado é plausível, visto que as nanocápsulas que sofreram o processo de evaporação estão mais concentradas na formulação. Contudo, após os 5 ciclos de lavagem, a entalpia das nanocápsulas é semelhante, a V6K1_CENTI_B apresenta um valor de entalpia de 17 J/g e V6K1_CENTI_C de 14 J/g . Ou seja, apesar da formulação V6K1_CENTI_C começar com uma entalpia baixa, ao longo das lavagens vai mantendo esta entalpia, enquanto a V6K1_CENTI_B tem uma diminuição drástica da concentração de nanocápsulas.

As micrografias da Figura 25 e Figura 26 comprovam os resultados obtidos pela tecnologia de DSC.

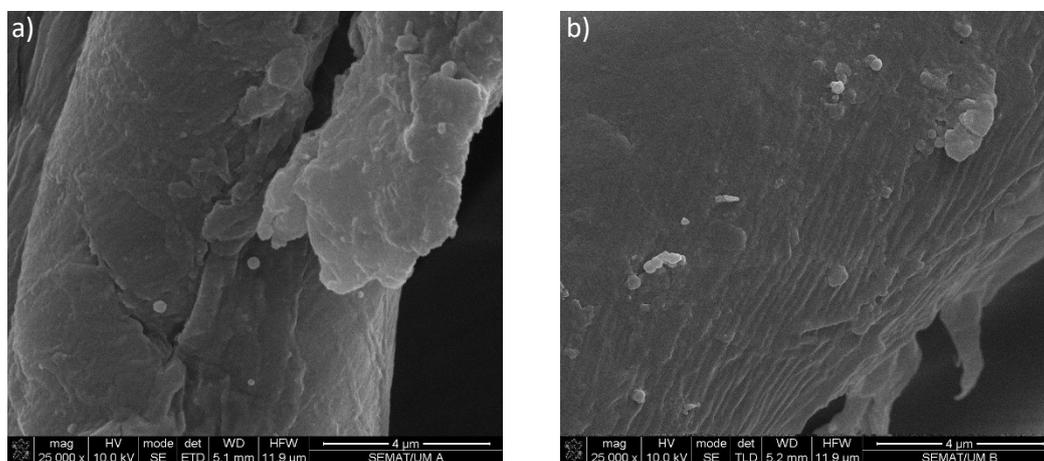


Figura 25- Imagens de MEV para o substrato de algodão com V6K1_CENTI_B (evaporada) em que a) é sem qualquer tipo de lavagem e b) após 5 ciclos de lavagem.

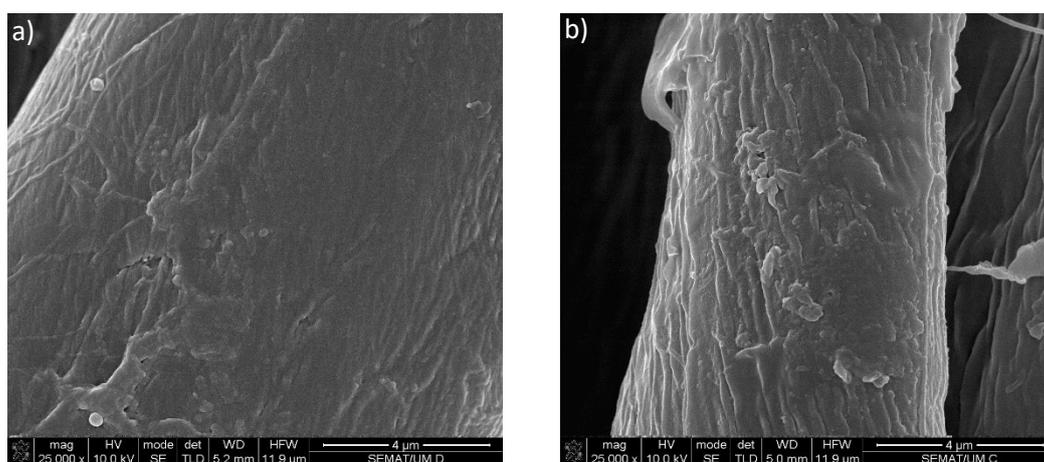


Figura 26-Imagens de MEV para o substrato de algodão com V6K1_CENTI_C (não evaporada) em que a) é sem qualquer tipo de lavagem e b) após 5 ciclos de lavagem.

As imagens de MEV, tanto para o substrato de algodão com V6K1_CENTI_C (não evaporada) como para o substrato de algodão com V6K1_CENTI_B (evaporada), permitiram observar a presença de aglomerados de nanocápsulas na superfície das fibras e uma espécie de “filme” ao longo das mesmas. Apesar de não ter sido possível chegar a uma conclusão sobre este “filme” presente nas fibras, julga-se que a sua presença estará relacionada com o excesso de polímero que não terá reagido durante a síntese das nanocápsulas.

Após os 5 ciclos de lavagem, observa-se uma concentração de nanocápsulas inferior, visto que as amostras sofrerem sucessivas lavagens e as nanocápsulas que se encontravam em excesso ou as que não ficaram ancoradas de forma eficaz, foram eliminadas. Apesar desta diminuição, ainda é possível observar-se aglomerados de nanocápsulas, tanto de V6K1_CENTI_B (evaporada) como V6K1_CENTI_C (não evaporada) nas fibras do substrato têxtil, tal como foi comprovado pelas entalpias do DSC.

De forma a avaliar o desempenho dos têxteis quanto às propriedades de conforto térmico, realizou-se um estudo com a câmara térmica, utilizando um substrato de algodão não tratado como controlo. Os têxteis funcionalizados com V6K1_CENTI_B (evaporada) e V6K1_CENTI_C (não evaporada) foram, primeiramente, aquecidos através de uma fonte de radiação IV e os dados em tempo real foram recolhidos (Figura 20). Posteriormente, a lâmpada foi desligada e o processo de arrefecimento foi iniciado, estando os resultados apresentados na Figura 27 e Figura 29.

Na Figura 28 e Figura 30 encontram-se exemplos de imagens térmicas obtidas durante a etapa de aquecimento e de arrefecimento, respetivamente, dos têxteis funcionalizados com PCMs.

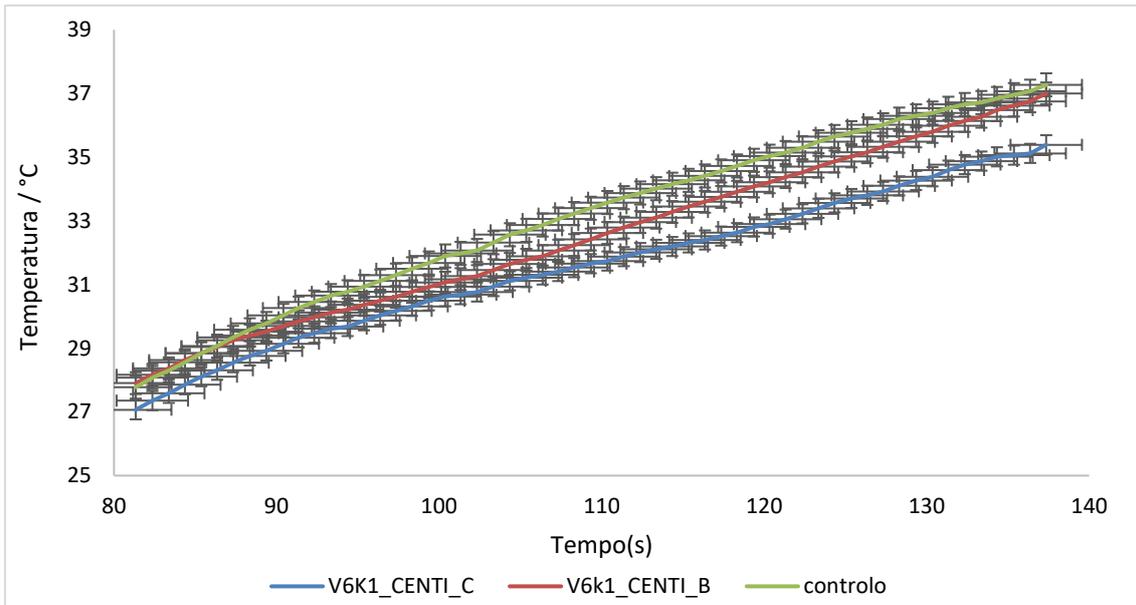


Figura 27-Avaliação do desempenho de conforto térmico dos têxteis funcionalizados, através do ensaio da câmara térmica. Medição da temperatura ao longo do tempo durante o aquecimento.

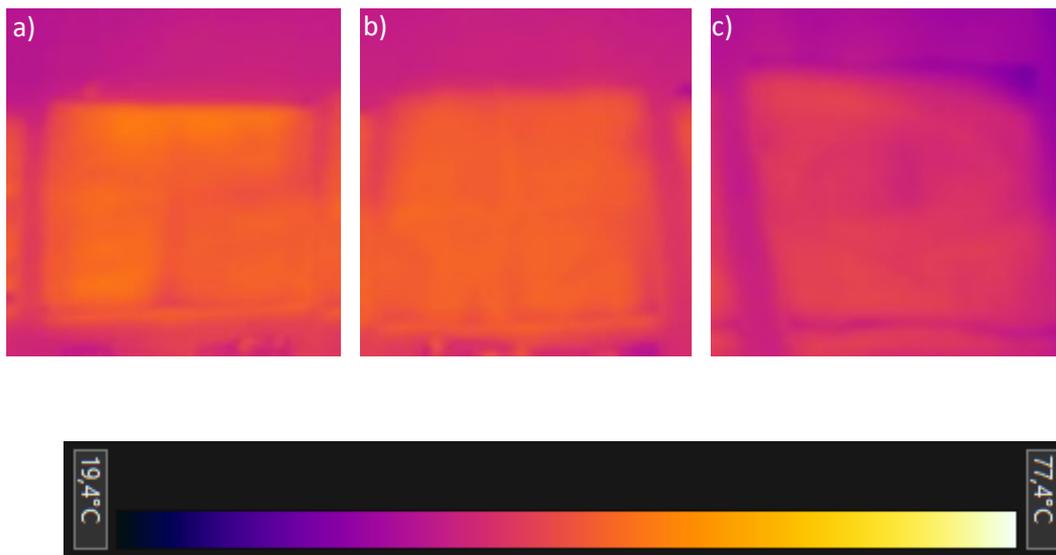


Figura 28-Imagens térmicas das amostras ao longo do aquecimento devido a uma fonte de radiação IV em que a) controlo, b) V6K1_CENTI_B (evaporada) e c) V6K1_CENTI_C (não evaporada).

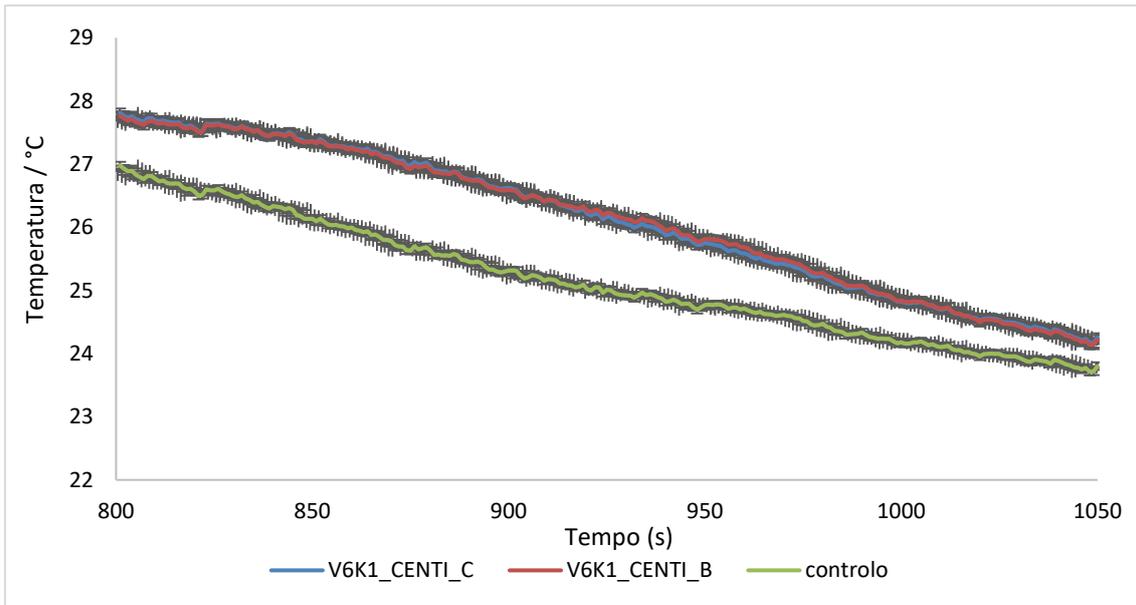


Figura 29 - Avaliação do desempenho de conforto térmico dos têxteis funcionalizados, através do ensaio da câmara térmica. Medição da temperatura ao longo do tempo durante o arrefecimento.

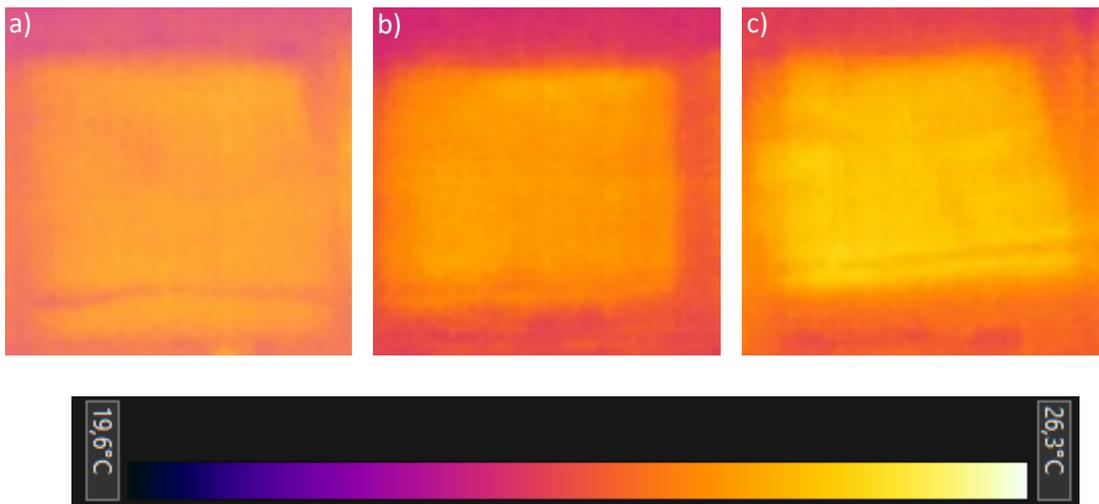


Figura 30- Imagens térmicas das amostras ao longo do arrefecimento devido a uma fonte de radiação IV em que a) controlo, b) V6K1_CENTI_B (evaporada) e c) V6K1_CENTI_C (não evaporada).

Como se pode verificar pelas imagens anteriores, os têxteis tratados com as nanocápsulas contendo materiais de mudança de fase conseguem retardar o aquecimento e o arrefecimento em comparação com a amostra não funcionalizada. Os têxteis conseguem retardar o aquecimento porque armazenam calor latente durante a mudança de fase do estado sólido para o estado líquido. Durante o arrefecimento, esse

mesmo calor latente é libertado quando ocorre novamente uma mudança de fase, do estado líquido para o sólido, retardando o processo de arrefecimento (Figura 4).

Através da análise dos resultados, verificou-se que as amostras com e sem funcionalização atingiam temperaturas superficiais diferentes após igual tempo de exposição à fonte de irradiação. Em relação ao aquecimento das amostras, estas apresentam temperaturas semelhantes até aos 100 s, aproximadamente 30 °C. Porém, ao fim de 140 s observa-se que a amostra V6K1_CENTI_B e o controlo atingem praticamente a mesma temperatura, 37 °C, enquanto que a amostra V6K1_CENTI_C apresenta uma temperatura inferior, 35 °C. Após o arrefecimento (1050 s), as amostras funcionalizadas atingem uma temperatura de 24 °C, enquanto que a amostra controlo apresenta uma temperatura inferior, de 23°C. Assim, a análise dos resultados obtidos permitiu concluir que a formulação V6K1_CENTI_C (não evaporada) tem maior capacidade de armazenar energia em relação à formulação V6K1_CENTI_B, pelo que o passo da concentração das nanocápsulas por evaporação não é necessário para alcançar um bom desempenho no substrato têxtil, tornando o processo mais industrializável, reduzindo o gasto de energia e a formação de resíduos, bem como os custos associados. Adicionalmente, é possível concluir que a funcionalização com as partículas V6K1_CENTI_C (não evaporada) permite obter têxteis que podem funcionar como barreira térmica e, como tal, promovem o conforto térmico do utilizador.

Verificou-se assim, que a formulação V6K1_CENTI_C (não evaporada) foi a mais promissora por ser a mais sustentável (não necessita da etapa de evaporação) para funcionalizar têxteis de algodão com propriedades de conforto térmico. Tendo em consideração que o valor de entalpia ao fim de 5 Ciclos de lavagem foi superior a 3 J/g, ($\Delta H = 14 \text{ J/g}$), valor mínimo estipulado para que haja o mínimo de conforto térmico, é possível constatar que as amostras funcionalizadas cumpriram o requisito proposto.

4.2. Têxteis com atividade antibacteriana e antioxidante

De forma a obter-se têxteis com propriedades antibacterianas e antioxidantes utilizou-se as nanocápsulas OZ-81, sendo um óleo essencial o seu princípio ativo. A funcionalização têxtil foi realizada por impregnação, com recurso ao foulard, tendo sido selecionado o algodão como substrato.

4.2.1. Avaliação da influência no método *Acid orange*

Para além do estudo da ancoragem dos nanomateriais aos têxteis, averiguou-se a possível influência dos constituintes da formulação OZ-81 no método de quantificação *Acid orange*. Para isso, foram preparados têxteis de algodão com os diferentes compostos que constituem a formulação de nanocápsulas, nas respetivas concentrações. Posteriormente, os têxteis foram lavados e analisados pelo método *Acid orange*. A Figura 31 demonstra os resultados obtidos, antes e após 5 ciclos de lavagem.

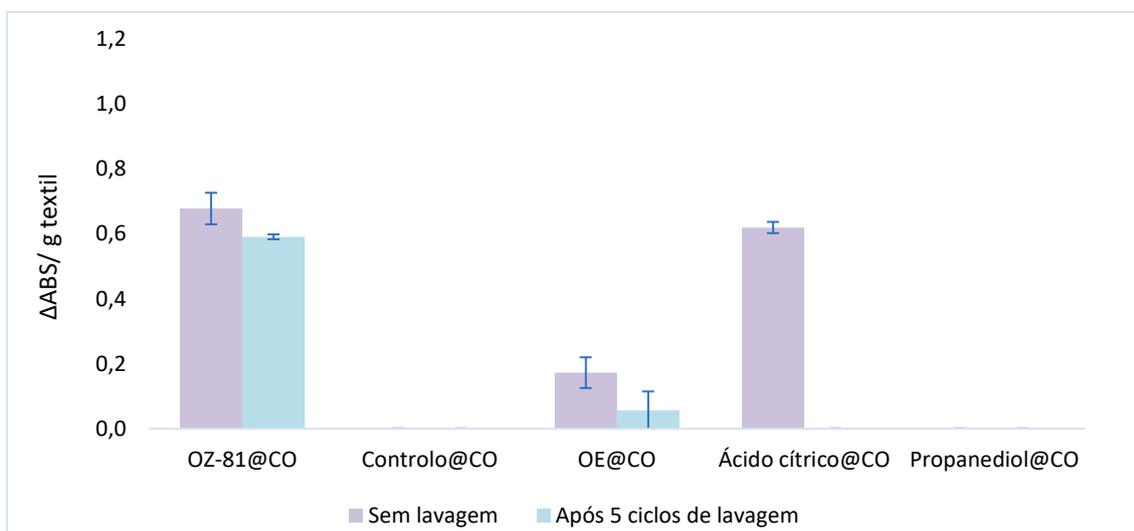


Figura 31 - Influência dos constituintes da formulação OZ-81 no método de análise *Acid orange*.

Ao interpretar o gráfico anterior verifica-se que o composto ácido cítrico influencia significativamente a medição por *Acid orange*, uma vez que o valor obtido de $\Delta \text{Abs/g têxtil}$ é de $0,62 \pm 0,02$ ao invés de ser zero, como é o caso das amostras controlo e propanediol. O princípio ativo (OE@CO) também influencia o método de análise,

embora o valor de $\Delta \text{Abs/g têxtil}$ seja inferior ($0,17 \pm 0,05$). Após os 5 ciclos de lavagem, nenhum dos compostos da formulação OZ-81 é detetado pelo método *Acid orange*, à exceção dos grupos amina presentes nas nanocápsulas OZ-81, como seria expectável.

Adicionalmente averigua-se também pela Figura 31 que a amostra OZ-81@CO possui solidez à lavagem, uma vez que a $\Delta \text{Abs/g têxtil}$ diminui apenas 13%, após 5 ciclos de lavagem. No entanto, decidiu-se otimizar o processo de ligação das nanocápsulas OZ-81 aos têxteis, com recurso a agentes de ligação, de forma a melhorar a ancoragem e consequentemente a solidez à lavagem das mesmas. Do mesmo modo, avaliou-se a possível influência dos ligantes no método de quantificação *Acid orange*. Os têxteis de algodão foram impregnados apenas com os ligantes SI, BI, RC e OX a 2,5% w/w, foram lavados e analisados pelo método *Acid orange*. A Figura 32 demonstra os resultados obtidos, antes e após as lavagens.

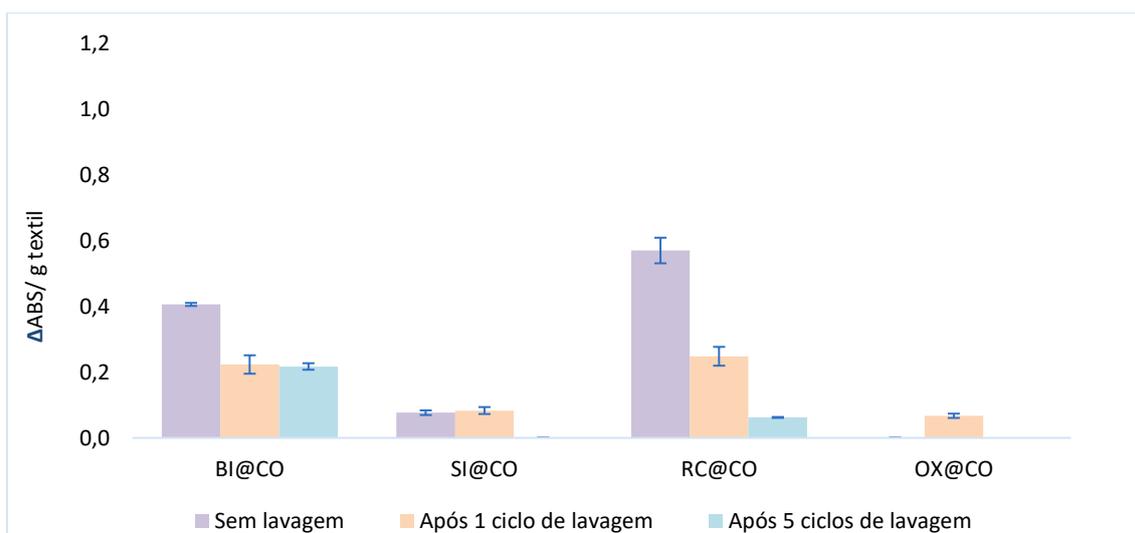


Figura 32 - Influência dos agentes de ligação no método *Acid orange*.

Pela análise da figura anterior, verifica-se que todos os agentes de ligação influenciam o método quando a amostra em estudo não foi sujeita a nenhum ciclo de lavagem. Por sua vez, os ligantes SI e OX após os 5 ciclos deixam de ter qualquer influência no método *Acid orange*, enquanto que os agentes de ligação BI e RC, continuam a influenciar o método, mesmo após os 5 ciclos de lavagem, sendo que o BI apresenta a maior $\Delta \text{ABS/g têxtil}$ ($0,2 \pm 0,01$).

4.2.2. Avaliação da solidez à lavagem das nanocápsulas OZ-81 presentes nos têxteis

Apesar dos ligantes BI e RC influenciarem o método, os mesmos foram incluídos no ensaio de avaliação da solidez das nanocápsulas OZ-81 à lavagem, com o objetivo de se otimizar o processo de funcionalização e de se encontrar o melhor procedimento de incorporação das nanocápsulas na amostra têxtil. Assim, os têxteis 100% algodão foram impregnados por foulard com esta formulação, sem ligante, e com os quatro agentes de ligação a 2,5% w/w: BI, SI, RC e OX. A Figura 33 mostra os resultados obtidos (Δ Abs/g têxtil) para todas as amostras, antes e após 1 e 5 ciclos de lavagem.

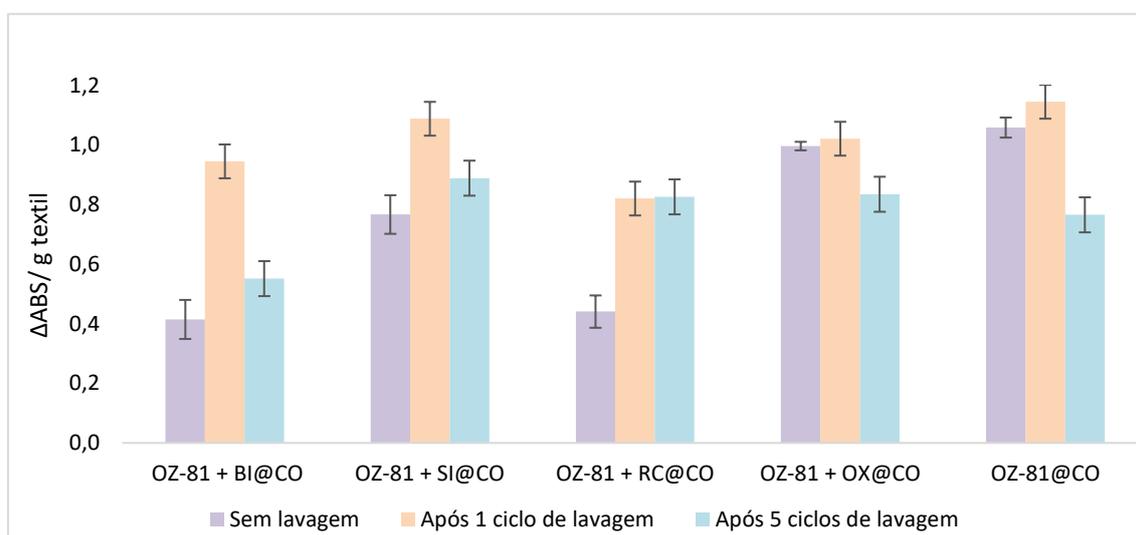
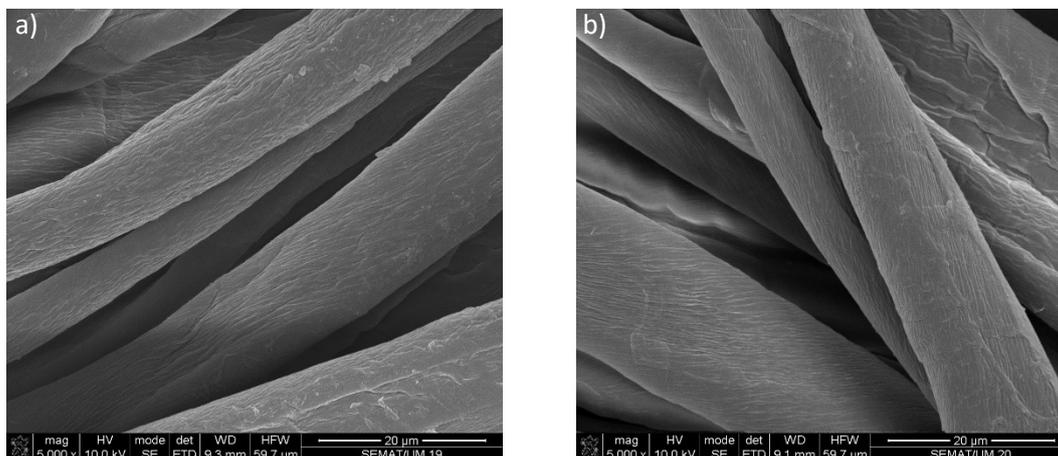


Figura 33 - Avaliação da solidez à lavagem dos têxteis funcionalizados com OZ-81, na ausência e na presença dos diferentes agentes de ligação.

Como se pode verificar, os substratos têxteis apresentam bons resultados de solidez das nanocápsulas após 5 ciclos de lavagem, mesmo para a amostra sem ligante (OZ-81@CO). De realçar que os valores de Δ Abs/g têxtil aumentam após 1 ciclo de lavagem, sobretudo nas amostras OZ-81+BI@CO, OZ-81+SI@CO e OZ-81+RC@CO. Como já referido anteriormente, isto deve-se ao facto de os agentes de ligação influenciarem o método quando não são submetidos à lavagem (Figura 32). Através deste método, e após 5 lavagens, verifica-se uma diminuição da quantidade de nanocápsulas de base proteica presentes nos substratos de algodão, à exceção da amostra OZ-81+RC@CO, que manteve o valor de Δ Abs/g têxtil ($0,83 \pm 0,02$). A amostra

OZ-81@CO apresentou uma ancoragem eficaz, mesmo sem ligante, que se deve, muito provavelmente, à presença do ácido cítrico na constituição das nanocápsulas. De facto, segundo Lu e Yang, o ácido cítrico constitui uma alternativa aos agentes de reticulação, sendo mais económico e ecológico para o meio ambiente e saúde humana (Lu & Yang, 1999). Há diferentes mecanismos para explicar a reação de reticulação entre a celulose e o ácido cítrico, por exemplo, De Cuadro *et al.*, através do FTIR observaram a formação de ligações éster entre o ácido cítrico, o PEG e a celulose. Também Xie *et al.*, afirmaram que quando o ácido cítrico é aquecido, desidrata-se e forma um anidrido cíclico, que reage com a celulose através dos grupos carboxílicos (Xie *et al.*, 2006).

No sentido de otimizar o processo de ligação das nanocápsulas OZ-81 aos substratos e, uma vez que a amostra funcionalizada com o ligante BI foi a que teve o pior desempenho relativamente à solidez à lavagem, e o agente de ligação SI provocou muitos manchamentos no têxtil de algodão, o estudo prosseguiu apenas com os ligantes RC e OX. Desta forma, realizou-se uma análise por MEV, no substrato de algodão não funcionalizado, nas amostras têxteis funcionalizadas com os dois ligantes selecionados e na amostra funcionalizada sem agente de ligação, antes e após as várias lavagens (Figura 34).



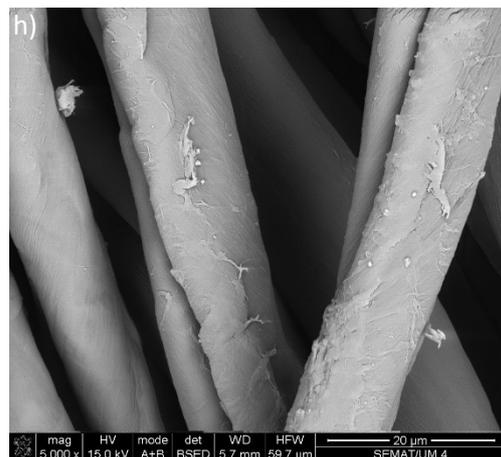
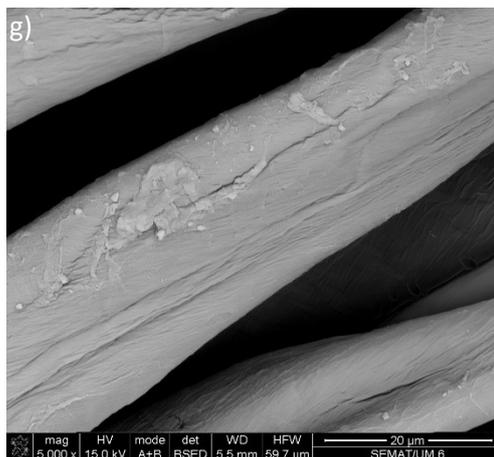
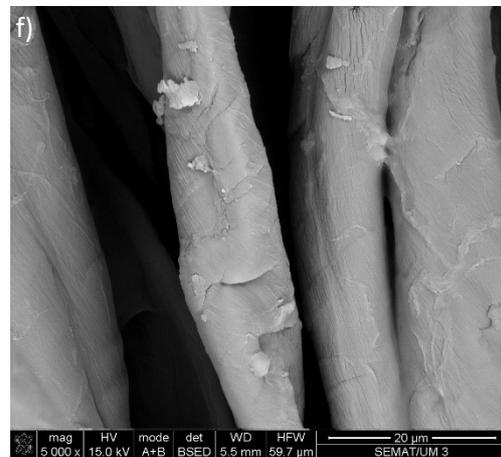
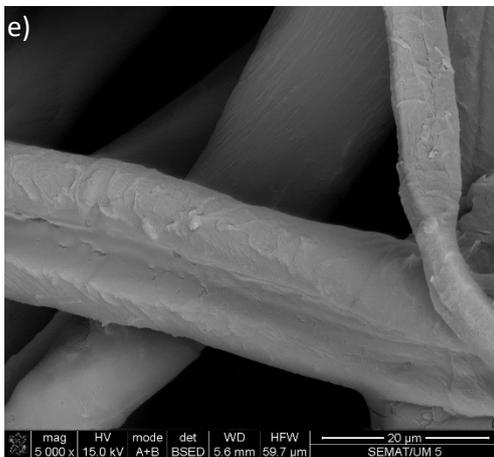
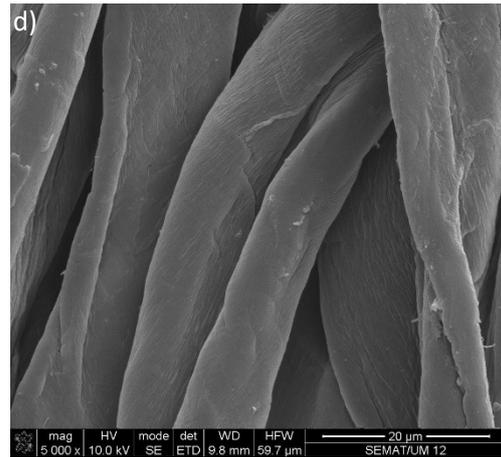
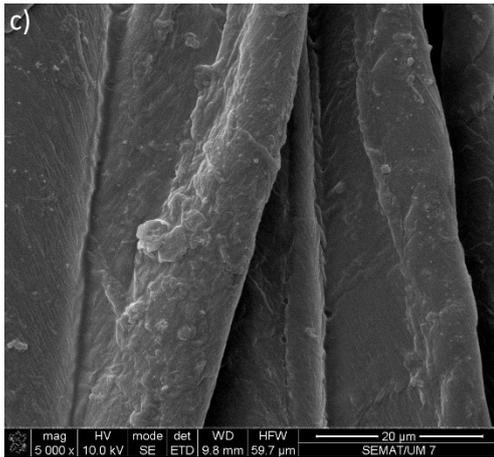


Figura 34-Imagens de MEV para os substratos de algodão a) controlo sem lavagem; b) controlo após 5 ciclos de lavagem; c) OZ-81 sem lavagem; d) OZ-81 após 5 ciclos de lavagem; e) OZ-81+ RC sem lavagem; f) OZ-81+ RC após 5 ciclos de lavagem; g) OZ-81+ OX sem lavagem.

As imagens de MEV vêm corroborar os resultados obtidos na análise de *Acid orange*, uma vez que, é possível verificar a presença dos nanomateriais nos têxteis funcionalizados, antes e após as sucessivas lavagens, revelando uma ancoragem eficaz. Observa-se ainda que estes nanomateriais se apresentam na forma de aglomerados de nanocápsulas e a existência de uma espécie de “filme” ao longo das fibras, tal como se observou para os têxteis com propriedades de conforto térmico. Contudo verifica-se uma diminuição das nanocápsulas OZ-81 ao fim dos 5 ciclos de lavagem, pois durante as lavagens há perdas de nanocápsulas que estão em excesso e, das que não ficaram bem ancoradas ao substrato têxtil.

Dado que o estudo anterior foi promissor, decidiu-se prolongar a avaliação da solidez das nanocápsulas OZ-81 até 10 ciclos de lavagem. Assim, os substratos foram novamente impregnados, na ausência e na presença dos melhores agentes de ligação (OX e RC) a 2,5% w/w. Após as amostras terem sido submetidas às várias lavagens sucessivas, as mesmas foram analisadas pelo método expedito *Acid orange* e os resultados obtidos são apresentados na Figura 35.

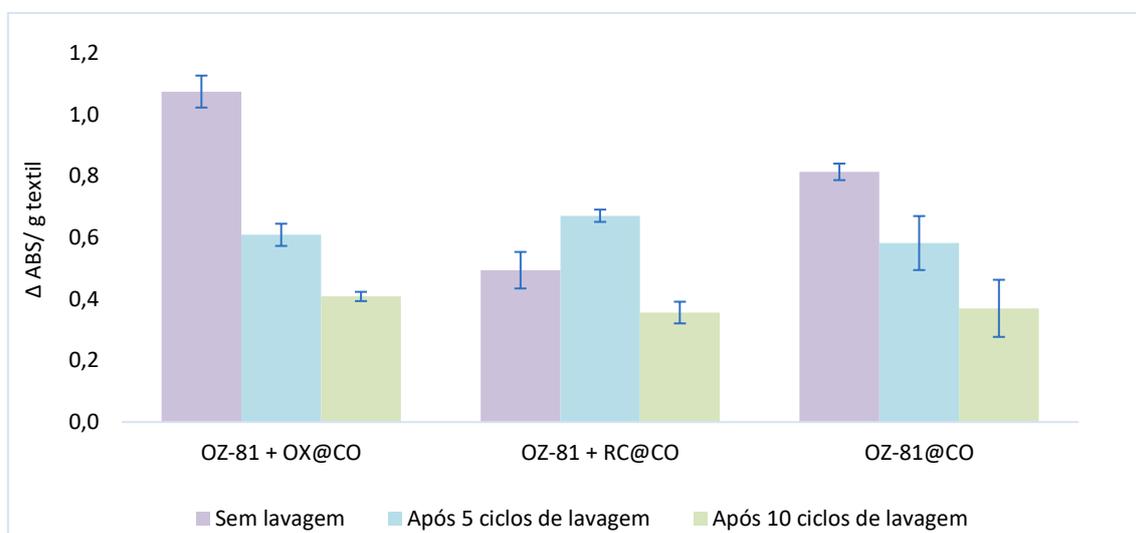


Figura 35- Avaliação da solidez à lavagem (até 10 ciclos de lavagem) dos têxteis funcionalizados com OZ-81, na ausência e na presença de agentes de ligação.

Pela análise da figura anterior, é possível verificar que todos os têxteis funcionalizados apresentam bons resultados no que diz respeito à solidez dos nanomateriais à lavagem, apresentando um valor de $\Delta \text{Abs/g têxtil}$ próximo de $0,4 \pm 0,01$, após 10 ciclos de lavagem. É igualmente notório o decréscimo significativo em

comparação com os valores obtidos previamente à lavagem. De forma a tornar a ancoragem dos nanomateriais nos têxteis mais eficaz ao longo das lavagens, poder-se-ia aplicar um pré-tratamento aos têxteis, por exemplo por plasma para ativar a sua superfície, ou realizar uma lavagem de menor duração ou com um detergente mais delicado. Carmo, estudou a influência de amostras tratadas por plasma e avaliou a sua solidez à lavagem (ciclos de 30 min a 60°C). Os resultados permitiam concluir que, as amostras que sofreram tratamento previamente com plasma obtiveram melhor adesão e, as microcápsulas mantiveram-se mais fixas, após os 5 e os 10 ciclos de lavagens em comparação as amostras sem pré-tratamento. Além de ter menores quantidades de microcápsulas na amostra inicial, também houve maior perda, após 10 ciclos de lavagem, o que representa uma perda de 72,73% (Carmo, 2016).

Realça-se novamente o bom desempenho da amostra funcionalizada sem o agente de ligação, reforçando o papel essencial do ácido cítrico no processo de ancoragem. De notar ainda que após 5 ciclos de lavagem, os valores de Δ Abs/g têxtil obtidos para todas as amostras foram inferiores (menos 25%) relativamente aos obtidos no primeiro ensaio (Figura 33). Esta variação de Δ Abs/g têxtil pode ser devido à utilização de formulações provenientes de diferentes lotes no processo de funcionalização.

De forma a comprovar a presença das nanocápsulas OZ-81 nos substratos de algodão, após 10 lavagens, uma análise de MEV foi efetuada. A figura seguinte ilustra as micrografias obtidas para a amostra têxtil OZ-81@CO.

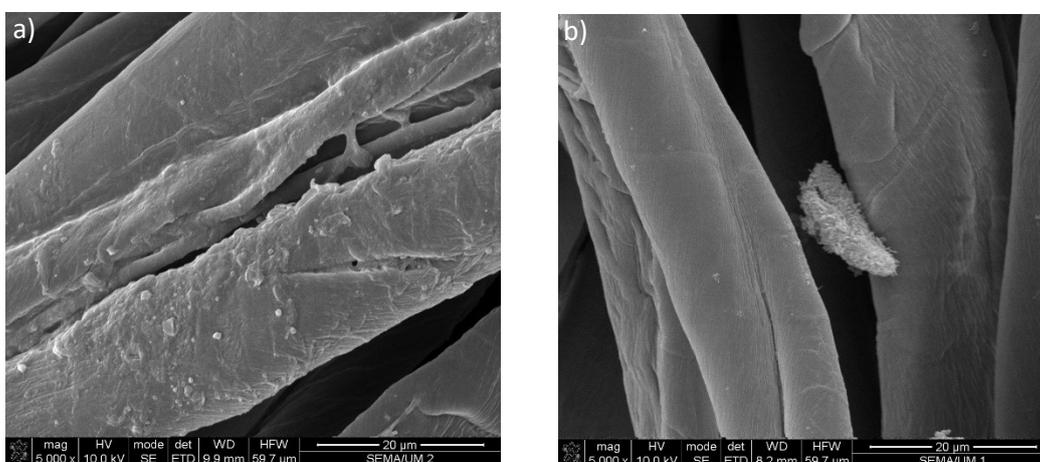


Figura 36 - Imagens de MEV para os substratos de algodão: a) OZ-81 sem lavagem; b) OZ-81 após 10 ciclos de lavagem.

As imagens anteriores de MEV, Figura 36, vieram comprovar os resultados obtidos pelo método de *Acid orange*, sendo possível observar a existência de aglomerados de nanocápsulas ao longo das fibras. Após os 10 ciclos de lavagem, há uma diminuição da concentração de nanocápsulas, tal como já foi observado no método de *Acid orange*.

4.2.3. Avaliação das funcionalidades dos têxteis com OZ-81

Uma vez comprovada, pelo método *Acid orange* e por MEV, a presença das nanocápsulas OZ-81 no têxtil após sucessivas lavagens, os têxteis funcionalizados (OZ-81@CO, OZ-81+RC@CO e OZ-81+OX@CO) foram avaliados em relação às suas propriedades antibacterianas e antioxidantes, antes e após ciclos de lavagem.

Como descrito no capítulo 3, as amostras têxteis impregnadas por foulard e lavadas foram enviadas para um laboratório externo e certificado (CITEVE), de modo a avaliarem a atividade antibacteriana pela norma ISO 20743:2013 (Figura 37) A bactéria selecionada foi a *S. aureus*, uma espécie que, apesar de fazer parte da microflora humana, pode provocar infecções graves. Adicionalmente, devido à sua enorme capacidade de adaptação e resistência, tornou-se uma grande preocupação para os hospitais e para a comunidade (Santos *et al.*, 2007).

De forma a avaliar a influência dos constituintes da formulação OZ-81 no método de avaliação da atividade antibacteriana, diferentes têxteis foram preparados e analisados, nomeadamente OE@CO, propanediol@CO, ácido cítrico@CO e ZEIN@CO. Os resultados obtidos (apenas mostrados para o OE@CO) permitiram verificar que estes constituintes não possuem atividade antibacteriana após 5 ciclos de lavagem, uma vez que os valores obtidos foram inferiores a 2 (Tabela 3) e, como tal, não influenciam a análise dos resultados obtidos para os têxteis funcionalizados com a formulação OZ-81.

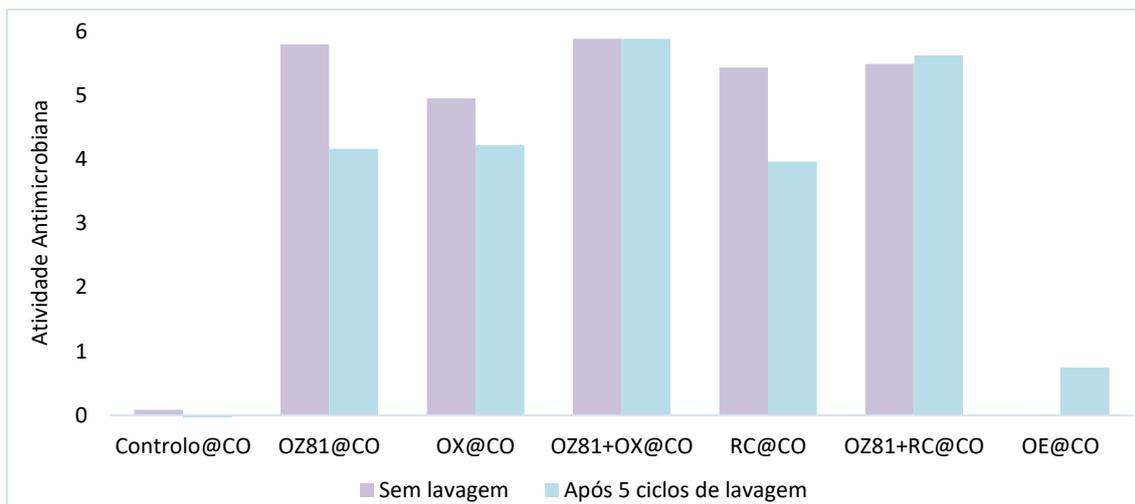


Figura 37- Avaliação da solidez à lavagem da atividade antibacteriana dos têxteis funcionalizados com OZ-81.

Através da Figura 37, é possível averiguar que todas as amostras, à exceção do têxtil controlo@CO, apresentam atividade antibacteriana forte, mesmo após 5 ciclos de lavagem, o que já era de esperar já que os resultados obtidos por *Acid orange* e MEV indicavam uma boa solidez das nanocápsulas à lavagem. As amostras OZ-81+ OX@CO e OZ-81+ RC@CO exibem valores de atividade superiores a 5, após lavagens, o que se deve principalmente à influência dos ligantes, como é possível observar pelos valores obtidos para os têxteis impregnados apenas com OX e RC a 2,5% w/w. De facto, Gorman *et al.*, demonstram que o RC é utilizado como desinfetante e esterilizante químico em hospitais devido à sua ampla e rápida gama de atividade antimicrobiana e, segundo Bang *et al.*, também o OX exhibe as mesmas capacidades que o RC (Bang *et al.*, 2007; Gorman *et al.*, 1979). Adicionalmente, Choi *et al.* comprovaram que os ligantes OX e RC se ligam com eficácia ao algodão (Choi *et al.*, 1999), justificando-se assim que os têxteis funcionalizados com estes compostos apresentem atividade antimicrobiana mesmo após os 5 ciclos de lavagem.

Ainda assim, os resultados obtidos foram satisfatórios, uma vez que a amostra sem ligante possui igualmente atividade forte, após 5 ciclos de lavagem. Como referido anteriormente, o facto de o ácido cítrico ajudar na ancoragem ao têxtil, permite que não seja necessário o uso de agentes de ligação, o que torna o processo de funcionalização mais *eco-friendly*. De realçar ainda que o facto de o princípio ativo estar encapsulado, permitiu um aumento significativo da atividade antibacteriana (4,164) do têxtil, após 5 ciclos, quando comparado com o têxtil impregnado com o óleo essencial livre (0,744).

Segundo Gonçalves *et al.*, os óleos essenciais apresentam alta volatilidade e através da sua encapsulação há uma formação de uma barreira física que pode proteger o composto encapsulado das condições do meio, como por exemplo, das lavagens (Gonçalves *et al.*, 2017). Também Silva, afirmou que a encapsulação permite aumentar a eficácia terapêutica, biodisponibilidade e estabilidade química e física dos compostos em geral (Silva, 2016).

A atividade antioxidante do têxtil OZ-81@CO, bem como a sua solidez à lavagem, foi testada pelo método ABTS. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 38.

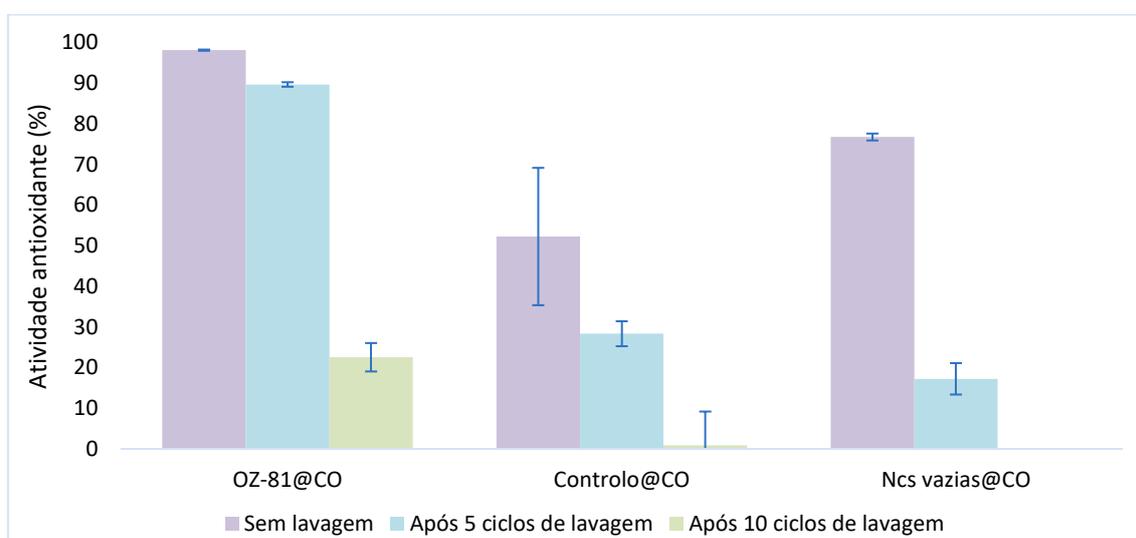


Figura 38 - Avaliação da solidez à lavagem da atividade antioxidante dos têxteis funcionalizados com OZ-81.

Após a análise do gráfico anterior, verifica-se que a amostra têxtil OZ-81@CO possui atividade antioxidante, mesmo após 5 ciclos de lavagem ($90 \pm 0,56$ %). Contudo, após 10 ciclos, esta decresce significativamente para um valor de $23 \pm 3,50$ %. De notar ainda que como o têxtil 100 % algodão afeta o método de análise ABTS, previamente à lavagem e após 5 ciclos, os valores obtidos de atividade antioxidante para a amostra OZ-81@CO têm a contribuição desta influência.

Os resultados obtidos permitiram concluir que a formulação utilizada ao longo deste estudo é promissora para funcionalizar têxteis de algodão com propriedades antimicrobianas e antioxidantes. Os têxteis com propriedades antimicrobianas abrangem diversas áreas, tais como a produção de têxteis-lar, vestuário para a prática

de desporto e aplicações na área da saúde, através da produção de têxteis que estão em contato com os pacientes (pijamas, batas e lençóis), ou com as equipas médicas (batas e máscaras) (Silva, 2018; Teixeira, 2015). Por sua vez, os têxteis antioxidantes proporcionam o cuidado da pele através do combate ao envelhecimento, melhorando a firmeza e a elasticidade da pele e, conseqüentemente reduzindo a aparência de linhas finas e rugas (Ghaheh *et al.*, 2017). A combinação destas propriedades num único têxtil, confere imensas vantagens ao utilizador.

5. Conclusão e perspectivas futuras

Este trabalho teve como principal objetivo a avaliação da ancoragem de nanomateriais em substratos têxteis. Para isto foram considerados dois tipos de nanocápsulas com diferentes princípios ativos, PCM e óleo essencial, e foram otimizadas as condições para promover a sua ancoragem em substratos têxteis 100 % algodão.

Relativamente aos têxteis funcionalizados com nanocápsulas contendo PCMs, verificou-se que a tecnologia de foudardagem revelou ser a mais adequada para a incorporação dos princípios ativos nos substratos têxteis. Foi igualmente verificado que o uso de agentes de ligação não era necessário, sendo a modificação química com grupos funcionais/reativos realizada na superfície das nanocápsulas suficiente para assegurar a sua ancoragem ao têxtil. Todavia, foi fundamental a realização de um pré-tratamento ao substrato de algodão com HCl e aumentar o tempo de contacto entre as nanocápsulas e o têxtil (para 20 minutos) de forma a promover a ancoragem.

Apesar de se terem obtido resultados promissores com as nanocápsulas V6K1_12_09_18, durante a sua produção são utilizados compostos tóxicos tanto para o meio ambiente como para a saúde humana, tendo sido estudadas duas novas formulações V6K1_CENTI_B (evaporada) e V6K1_CENTI_C (não evaporada) tendo em vista a utilização de nanocápsulas mais sustentáveis. Apesar de ambas as soluções apresentarem uma entalpia semelhante após 5 ciclos de lavagem, com o auxílio da câmara térmica percebeu-se que as nanocápsulas V6K1_CENTI_C têm maior capacidade de armazenar energia em relação à formulação V6K1_CENTI_B, pelo que o passo da concentração das nanocápsulas por evaporação não é necessário para alcançar um bom desempenho no substrato têxtil, tornando o processo mais industrializável, reduzindo o gasto de energia e a formação de resíduos, bem como os custos associados.

No que diz respeito aos têxteis com propriedades antibacteriana e antioxidante, as nanocápsulas de OZ-81 apresentaram solidez até 10 ciclos de lavagem, como comprovado por MEV e pelo método de *Acid orange*. Os resultados obtidos para a amostra OZ-81@CO (Δ Abs/g têxtil de $0,4 \pm 0,01$) foram bastante promissores, uma vez que o têxtil apresentou durabilidade à lavagem mesmo sem a utilização de agentes de ligação, o que se deve provavelmente à presença do ácido cítrico na formulação das nanocápsulas que melhorou a ancoragem ao substrato de algodão.

As amostras têxteis funcionalizadas com a formulação OZ-81 foram submetidas a ensaios microbiológicos normativos para a determinação da atividade antibacteriana (*S. aureus*) e os resultados revelaram que todas as amostras funcionalizadas, incluindo o têxtil funcionalizado sem ligante, apresentaram atividade antibacteriana forte, mesmo após os 5 ciclos de lavagem. A atividade antioxidante da amostra OZ-81@CO, segundo o método de ABTS, foi igualmente avaliada e os resultados demonstraram que a amostra têxtil possui atividade antioxidante, mesmo após 5 ciclos de lavagem ($90 \pm 0,56\%$).

Em suma, as nanocápsulas testadas apresentaram boa solidez à lavagem, o que indica que a sua ancoragem ao têxtil foi eficaz. Assim, estas nanocápsulas podem ser usadas na preparação de têxteis de primeira camada com propriedades de conforto térmico, antibacteriana e antioxidante, com durabilidade a alguns ciclos de lavagem.

No entanto, a ancoragem destes nanomateriais aos substratos têxteis pode ser melhorada de forma a aumentar a resistência das funcionalidades às lavagens. Com este intuito, apresentam-se de seguida algumas recomendações que podem ser importantes para trabalhos futuros.

No que concerne à durabilidade das funcionalidades de conforto térmico, antibacteriano e antioxidante presentes nos têxteis, a avaliação poderia compreender mais ciclos de lavagem ou até ciclos de abrasão para possibilitar a avaliação da resistência mecânica dos têxteis funcionalizados. Adicionalmente, de modo a otimizar a ancoragem das nanocápsulas V6K1 aos substratos, um pré-tratamento com ácido cítrico, em vez do HCl, tornaria o processo mais industrializável e mais sustentável. Por outro lado, um pré-tratamento por plasma poderia melhorar a ligação e, conseqüentemente, a solidez das nanocápsulas V6K1 ou OZ-81 aos substratos de algodão. Seria ainda relevante estudar a estabilidade da formulação V6K1_CENTI_C no têxtil através da avaliação da sua performance ao longo do tempo.

Com o intuito de tornar o processo de aplicação das nanocápsulas mais industrializável, diminuindo os custos associados, poderá também considerar-se uma diluição das formulações V6K1 ou OZ-81 sendo, no entanto necessário avaliar se esta diminuição da concentração de nanocápsulas poderá comprometer a funcionalidade e a durabilidade do têxtil.

Poder-se-ia testar a incorporação das nanocápsulas utilizadas em outros tipos de substratos têxteis, como é o caso da poliamida, para artigos de desporto exibirem propriedades antimicrobiana e antioxidante e de conforto térmico.

6. Bibliografia

- Almeida, L. (2010). Desenvolvimento de estruturas têxteis com elevado isolamento térmico, 66.
- Altun-Anayurt, R., Alay-Aksoy, S., Cemil, A., Demirbag, S., & Tözüm, S. (2018). Development of thermo-regulating fabrics using PCM microcapsules with poly(methyl methacrylate-co-2-hydroxy ethyl methacrylate) shell and n-alkane core.
- Alvarez, A., Muñoz, V., Gonzalez, S., & Martinez, A. (2017). Functional Textiles for Skin Care by Active Substance Encapsulation. *Journal of Textile Engineering & Fashion Technology*, 2(6), 538–545.
- Cartaxo, A. (2016). Nanoparticles types and properties – understanding these promising devices in the Luísa Cartaxo, Pécurtobiomedical area, 1–8.
- Araújo, C., Vicência, C., Garrido, S., Marcus, J., Moraes, G., Costi, S., & Campos, A. (2013). Estudo das rotas de hidrólise química e biológica para a produção de etanol de segunda geração a partir de resíduos lignocelulósicos. *XII SEPA - Seminário Estudantil de Produção Acadêmica - UNIFACS*, 40–57.
- Axis. (2010). Vigilância através de câmeras térmicas.
- Baghaban-eslaminejad, M., Oryan, A., Kamali, A., & Moshiri, A. (2017). *Nanostructures for Oral Medicine A volume in Micro and Nano Technologies. Chapter 25 - The role of nanomedicine, nanotechnology, and nanostructures on oral bone healing, modeling, and remodeling. Nanostructures for Oral Medicine*. Elsevier Inc.
- BALLOTTIN, M. (2014). Caracterização De Nanopartículas De Prata E Sua Aplicação Na Produção De Tecidos Antimicrobianos Campinas 2014, 235.
- Bang, E., Yang, Z., Peng, H., Wang, W., & Liu, T. (2007). Durable Antimicrobial Finish of Cotton Fabrics. *Journal of Applied Polymer Science*, 116(5), 2658–2667.
- Barberato, F., Lima, F. S. de, Guimarães, K. L., & Oliveira, A. M. de. (2018). Avaliação da influência da relação mássica monômero (metacrilato de metila) / cera (palmitato de cetila) e da metodologia de processo na preparação de nanocápsulas contendo material de mudança de fase via polimerização em emulsão. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 23(4).
- Borm, A., Robbins, D., Haubold, S., Kuhlbusch, T., Fissan, H., Donaldson, K.,

- Oberdorster, E. (2006). *The potential risks of nanomaterials: A review carried out for ECETOC. Particle and Fibre Toxicology* (Vol. 3).
- Buschmann, J., Dehabadi, A., & Wiegand, C. (2014). *Medical, cosmetic and odour resistant finishes for textiles. Functional Finishes for Textiles: Improving Comfort, Performance and Protection*. Woodhead Publishing Limited.
- Francés, L. (2013). *Evaluación de las variables que intervienen en el proceso de aplicación de microcápsulas a estructuras textiles*.
- Carmo, S. (2016). Acabamentos Funcionais Têxteis Aplicados por Estamparia Digital em Substratos Têxteis Ativados por Plasma. *Universidade Do Minho Escola de Engenharia*, 160.
- Cheng, Y., Yuen, M., Kan, W., & Cheuk, L. (2008). Research Journal of Textile and Apparel Development of Cosmetic Textiles Using Microencapsulation Technology For Authors Development of Cosmetic Textiles Using Microencapsulation Technology. *Research Journal of Textile and Apparel IssPT) RJTA*, 12(4), 41–5116.
- Cheng, Y., Yuen, M., Kan, W., Cheuk, L., Tang, O., & Li, Y. (2009). A comprehensive study of silicone-based cosmetic textile agent. *Fibers and Polymers*, 10(1), 132–140.
- Choi, M., Kim, H., & Shin, S. (1999). Characterization of cotton fabrics treated with glyoxal and glutaraldehyde. *Journal of Applied Polymer Science*, 73(13), 2691–2699.
- Coelho, R. (2010). Mestrado Integrado em Engenharia Química Produção e Caracterização de Têxteis com Propriedades Hidratantes.
- Costa, B. (2014). Avaliação de Amaciadores para Uso na Indústria Têxtil.
- Costa, T. (2016). Microscopia Eletrônica de Varredura : potencialidades e aplicações.
- Council, R. (2002). *Small Wonders, Endless Frontiers: A Review of the National Nanotechnology Initiative*. National Academy Press, Washington DC.
- Custodio, A., Spagnol, C., Isaac, V., & Corrêa, M. (2017). *Determinação da atividade antioxidante do ácido gálico pelo método ABTS e DPPH para sua utilização como ativo cosmético*.
- Dedavid, A., Gomes, I., & Machado, G. (2007). MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA Aplicações e preparação de amostras, 60.
- European Commission. (2017). *Assessing the environmental safety of manufactured*

nanomaterials.

- Ferronato, L. (2010). Nanotecnologia , Ambiente E Direito : Desafios Para a Sociedade Na Direção a Um Marco Regulatório.
- FLIR. (2009). ThermaCAM Researcher Professional User ' s manual.
- Fototerapia | Home. (n.d.). Retrieved May 6, 2019, from <http://www.fototerapia.med.br/radiacao-uv>
- Fraj, A., Coderch, L., & Ladhari, N. (2018). INTERNATIONAL CONFERENCE OF APPLIED RESEARCH ON TEXTILE , CIRAT- 8 Antimicrobial finishing of cotton and polyamide with nano-microparticles, (November).
- Fras-Zemljič, L., Stenius, P., Laine, J., & Stana-Kleinschek, K. (2006). The effect of adsorbed carboxymethyl cellulose on the cotton fibre adsorption capacity for surfactant. *Cellulose*, 13(6), 655–663.
- Fujihara, K., Kumar, A., Jose, R., Ramakrishna, S., & Uchida, S. (2007). *Spray* deposition of electrospun TiO₂ nanorods for dye-sensitized solar cell. *Nanotechnology*, 18(36).
- G, N., & S, K. (2018). Integration of cosmetics with textiles: an emerging area of functional textiles – a review. *Journal of Textile Engineering & Fashion Technology*, 4(4), 316–318.
- Ghaheh, S., Jing, S., Khoddami, A., Cavaco-Paulo, A., Alihosseini, F., Silva, C., & Ribeiro, A. (2017). Antioxidant cosmetotextiles: Cotton coating with nanoparticles containing vitamin E. *Process Biochemistry*, 59(December 2016), 46–51.
- Ghayempour, S., & Montazer, M. (2016). Micro/nanoencapsulation of essential oils and fragrances: Focus on perfumed, antimicrobial, mosquito-repellent and medical textiles. *Journal of Microencapsulation*, 33(6), 497–510.
- Gilbert, E., Roussel, L., Serre, C., Sandouk, R., Salmon, D., Kirilov, P., ... Pirot, F. (2016). Percutaneous absorption of benzophenone-3 loaded lipid nanoparticles and polymeric nanocapsules: A comparative study. *International Journal of Pharmaceutics*, 504(1–2), 48–58.
- Giordano, J. (2007). Tratamento corona sobre superfícies têxteis.
- Gonçalves, N., Prata, A., Duarte, M., Sartoratto, A., & Delarmelina, C. (2017). Encapsulação De Óleo Essencial De Tomilho Para Aumento Da Atividade Antimicrobiana. *Simpósio de Alimentos e Nutrição*, 1, 30.

- GORMAN, P., SCOTT, M., & RUSSELL, D. (1979). Antimicrobial Activity, Uses and Mechanism of Action of Glutaraldehyde. *Journal of Applied Bacteriology*, 48(2), 161–190.
- Hassabo, G. (2014). New approaches to improving thermal regulating property of cellulosic fabric. *Carbohydrate Polymers*, 101(1), 912–919.
- Hulla, E., Sahu, C., & Hayes, W. (2015). Nanotechnology : History and future, 34(12), 1318–1321.
- Ibrahim, A., Aly, A., & Gouda, M. (2008). Enhancing the antibacterial properties of cotton fabric. *Journal of Industrial Textiles*, 37(3), 203–212.
- Landsberg, F. (2018). *High Volume Low Pressure (HVLP) Spray Gun Tips*. Retrieved from
- Leal, M. (2011). *Solubilidade de corantes azo*. Leal, Cláudia.
- Lis, M., Coderch, L., Martí, M., Alonso, C., García, O., Garcia, C., & Maesta, F. (2019). Smart and Biofunctional Textiles : An Alternative for Vehiculation of Active Principles, (March).
- Lo, Y., Li, Y., Yeung, W., & Yuen, M. (2007). Indicating the development stage of nanotechnology in the textile and clothing industry, 4(6), 667–679.
- Lu, Y., & Yang, C. Q. (1999). Fabric yellowing caused by citric acid as a crosslinking agent for cotton, 685–690.
- Maliska, M. (n.d.). *Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise Química*. *Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise*.
- Martins, G., Chiapetta, C., Carvalho, J., & Cassella, J. (2015). Comparação da Eficiência de Diferentes Técnicas (Esgotamento e Foulardagem) de Fixação de Permetrina em Tecidos Têxteis. *Revista Virtual de Química*, 7(4), 1119–1129.
- McLoughlin, J., & Sabir, T. (Eds.). (2017). *High-Performance Apparel: Materials, Development, and Applications - Google Livros*. Matthew Deans.
- Mellage, C. (2016). Cosmetic Textiles – Where Beauty Meets Fashion.
- Menczel, D., & Prime, B. (Eds.). (2008). *Thermal Analysis Of Polymers*.
- Mendonça, L. V., Amaral, M. M. do, & Catarino, P. S. (2013). A termografia por infravermelhos como ferramenta para auxílio à inspeção e manutenção dos edifícios. *Spy Building*, 23.
- Moghadam, T. (2014). Differential Scanning Calorimetry Techniques : Applications in Biology and Differential Scanning Calorimetry Techniques : Applications in Biology

- and Nanoscience, (February).
- Mondal, S. (2011). *Thermo-regulating textiles with phase-change materials. Functional Textiles for Improved Performance, Protection and Health*. Woodhead Publishing Limited.
- Monteiro, C. (2005). Técnicas de Caracterização de Revestimentos. *Universidade Do Minho, RepositoriUM*, 31.
- Nasrollahzadeh, M., Sajadi, S. M., Sajjadi, M., & Issaabadi, Z. (2019). *An Introduction to Nanotechnology. Interface Science and Technology* (1st ed., Vol. 28). Elsevier Ltd.
- Oliveira, F., Barbosa, J., Faria, R., Pimentel, A., Reis, J., & Silva, M. (2015). Nanomateriais e Nanocompósitos. *Projeto Feup*.
- Orive, G., Anitua, E., Pedraz, J. L., & Emerich, D. F. (2009). Biomaterials for promoting brain protection, repair and regeneration. *Nature Reviews Neuroscience*, 10(9), 682–692.
- Papazoglou, S., & Parthasarathy, A. (2007). *BioNanotechnology. Anti-Corrosion Methods and Materials* (Vol. 54).
- Peixoto, B. (2013). *Funcionalização de nanopartículas poliméricas para liberação de medicamentos sítio-dirigida*.
- Pereira, O. (2010). *Contribuição para o conhecimento das propriedades pozolânicas da fracção fina resultante da produção de areia de origem granítica*.
- Apel, P., Dubbert, W., Schwirn, K., Völker, D., Winde, C., & Zietlow, B. (2013). Use of Nanomaterials in Textiles 1 Application description. *Fact Sheet Nano Products*, 1, 1–9.
- Pires, M. (2013). Propriedades de Corantes Azo em Soluções Aquosas: Influência da temperatura e do meio iónico, (1), 3–4.
- Por, O., & Josepetti, F. (2007). Da NANOTECNOLOGIA à ELETRÔNICA MOLECULAR.
- Purwar, R. (2019). *Antimicrobial textiles. The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology*. Elsevier Ltd.
- Ray, C., Fu, P., & Yu, H. (2009). *Toxicity and Environmental Risks of Nanomaterials: Challenges and Future Needs*.
- Riemer, J. (2011). Ultrasonic *Spray coating* of Nanoparticles. *Technology*, (February), 26–28.
- Rivero, J., Urrutia, A., Goicoechea, J., & Arregui, J. (2015). Nanomaterials for Functional

- Textiles and Fibers. *Nanoscale Research Letters*, 10(1), 1–22.
- Rodrigues, J. (2017). Desenvolvimento de metodologias para avaliação de nanomateriais incorporados em diferentes substratos têxteis.
- Sá, P. (2009). *Desenvolvimento de um novo tratamento anti-bacteriano para bio-funcionalização de materiais à base de lã. Transport.*
- Santos, A., Santos, O., Freitas, C., Ferreira, B., Afonso, I., Rangel, C., & Castro, C. (2007). Staphylococcus aureus: visitando uma cepa de importância hospitalar. *Jornal Brasileiro de Patologia e Medicina Laboratorial*, 43(6), 413–423.
- Santos, N., G. N., & Branco, C. (2010). *Espectroscopia na Região do UV-VIS.* Universidade Federal do Pará.
- Santurio, D., Costa, M., Maboni, G., Cavalheiro, C., Sá, M., Pozzo, M., & Fries, L. (2011). Atividade antimicrobiana de óleos essenciais de condimentos frente a amostras de Escherichia coli isoladas de aves e bovinos. *Ciência Rural*, 41(6), 1051–1056.
- Sawhney, S., Condon, B., Singh, V., Pang, S., Li, G., & Hui, D. (2008). Modern Applications of Nanotechnology in Textiles. *Textile Research Journal*, 78(8), 731–739.
- Scacchetti, P., Pinto, E., & Soares, B. (2017). Functionalization and characterization of cotton with phase change materials and thyme oil encapsulated in beta-cyclodextrins. *Progress in Organic Coatings*, 107, 64–74.
- Scientific, T. (2009). *Crosslinking technical handbook.*
- Scientific, T. (2012). *Chemical Reactivity of Crosslinkers and Modification - Reagents-Crosslinking Technical Handbook.*
- Shi, H., & Xin, J. (2007). Cosmetic textiles: concepts, application and prospects. *Proceeding in the 9th Asia Textile Conference*, (852).
- Shin, Y., Yoo, D., & Son, K. (2004). Development of Thermoregulating Textile Materials with Microencapsulated Phase Change Materials (PCM). II. Preparation and Application of PCM Microcapsules, 2–7.
- Silva, A. (2016). Avaliação da atividade antimicrobiana de nanopartículas de curcumina e aplicação de microcristais de curcumina em cenoura minimamente processada. Tese de mestrado em Tecnologia de Alimentos. *Universidade Tecnológica Federal Do Paraná, Campo Mourão*, 44.
- Silva, M. G. da. (2018). Corantes Naturais no Tingimento e Acabamento Antimicrobiano

- e Anti-UV de Fibras Têxteis. *Tese PhD, Universidade Do Minho.*
- Silva, P., Batista, B., & Póvoas, V. (2019). O uso da termografia infravermelha para o estudo do desempenho térmico de paredes: revisão bibliográfica. *Revista ALCONPAT, 9(2)*, 117.
- Slegers, S., Linzas, M., Drijkoningen, J., D'Haen, J., Reddy, N., & Deferme, W. (2017). Surface Roughness Reduction of Additive Manufactured Products by Applying a Functional Coating Using Ultrasonic *Spray coating. Coatings, 7(12)*, 208.
- Smith, M. (2016). *Performance Testing of Textiles.*
- Soares, B. (2017). Desenvolvimento de nanossistemas para a encapsulação de agentes neuroprotetores.
- Su, W., Darkwa, J., & Kokogiannakis, G. (2015). Review of solid–liquid phase change materials and their. *Review of Solid–liquid Phase Change Materials and Their Encapsulation Technologies, 48*, 373–391.
- Sun, D., & Iqbal, K. (2017). Synthesis of functional nanocapsules and their application to cotton fabric for thermal management. *Cellulose, 24(8)*, 3525–3543.
- Teixeira, P. (2015). Incorporação de Quitosano em Têxteis Hospitalares Reutilizáveis Tese de Mestrado.
- Tiveron, P. (2010). Atividade antioxidante e composição fenólica de legumes e verduras consumidos no Brasil, 103.
- Tran, H., Han, D., Kang, C., Haldar, A., & Huh, J. (2017). Effects of ambient temperature and relative humidity on subsurface defect detection in concrete structures by active thermal imaging. *Sensors (Switzerland), 17(8)*, 1–18.
- Valentin, C. (2016). Estudo de características dos tecidos relacionadas com o conforto térmico de vestimentas destinadas à proteção de riscos de origem térmica, 114.
- Walla, J. (2014). *Modern biophysical chemistry : detection and analysis of biomolecules.* Wiley-VCH.
- Xie, X., Liu, Q., & Cui, S. W. (2006). Studies on the granular structure of resistant starches (type 4) from normal, high amylose and waxy corn starch citrates. *Food Research International, 39(3)*, 332–341.
- Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z. L., & Joy, D. (2006). Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM). *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*, 1–40.