



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
MINAS, METALURGIA E MATERIAIS

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA TEXTIL Y PAPELERA
PROGRAMA DE DOCTORADO EN INGENIERÍA TEXTIL

TESE BILÍNGUE: PORTUGUÊS/ESPAÑHOL
TESIS BILINGÜE: PORTUGUÉS/CASTELLANO

WAGNER SOARES ROSSI

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES DE MICROCÁPSULAS DE ÓLEO
ESSENCIAL DE LARANJA (*Citrus sinensis*) EM TECIDOS 100 % ALGODÃO

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES DE MICROCÁPSULAS DE
ACEITE ESENCIAL DE NARANJA (*Citrus sinensis*) EN TEJIDOS 100 % ALGODÓN

Orientador UFRGS: Prof. Dr. Wilson Kindlein Júnior
Coorientadora UFRGS: Profa. Dra. Liane Roldo
Directora UPV: Profa. Dra. María Ángeles Bonet Aracil
Codirectora UPV: Profa. Dra. Eva Bou Belda

Porto Alegre, março de 2022

WAGNER SOARES ROSSI

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES DE MICROCÁPSULAS DE ÓLEO
ESSENCIAL DE LARANJA (*Citrus sinensis*) EM TECIDOS 100 % ALGODÃO

SÍNTESES, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES DE MICROCÁPSULAS DE
ACEITE ESSENCIAL DE NARANJA (*Citrus sinensis*) EN TEJIDOS 100 % ALGODÓN

Tese submetida em regime de cotutela ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais – PPGE3M da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS e ao Doutorado em Engenharia Têxtil da Universidade Politécnica de Valência - UPV como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Tesis presentada al Programa de Posgrado en Ingeniería de Minas, Metalurgia y Materiales de la Universidad Federal de Rio Grande do Sul y al Doctorado en Ingeniería Textil de la Universitat Politècnica de València como requisito parcial para obtener el título de Doctor en Ingeniería.

Orientador UFRGS: Prof. Dr. Wilson Kindlein Júnior

Coorientadora UFRGS: Profa. Dra. Liane Roldo

Directora UPV: Profa. Dra. María Ángeles Bonet Aracil

Codirectora UPV: Profa. Dra. Eva Bou Belda

Porto Alegre, março de 2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Carlos André Bulhões

Vice-reitora: Patricia Helena Lucas Pranke

Escola de Engenharia

Diretora: Carla Schwengber ten Caten

Vice-diretor: Afonso Reguly

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

Coordenador: Afonso Reguly

Coordenadora Substituta: Andréa Moura Bernardes

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Rector: José Esteban Capilla Romá

Departamento de Ingeniería Textil y Papelera

Director: Pablo Díaz García

Subdirector: Rafael Vicente Candela

Programa de Doctorado en Ingeniería Textil

Cordinador: Francisco Javier Cases Iborra

Soares Rossi, Wagner

Síntese, caracterização e aplicações de microcápsulas de óleo essencial de laranja (citrus sinensis) em tecidos 100 % algodão = Síntesis, caracterización y aplicaciones de microcápsulas de aceite esencial de naranja (citrus sinensis) en tejidos 100 % algodón / Wagner Soares Rossi. -- 2022.

250 f.

Orientadores: Wilson Kindlein Júnior, María Ángeles Bonet Aracil.

Coorientadoras: Liane Roldo, Eva Bou Belda.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, BR-RS - Universitat Politècnica de València, Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Programa de Doctorado en Ingeniería Textil, Valência, Espanha, 2022.

1. microcápsulas. 2. óleo essencial de laranja (Citrus sinensis). 3. têxtil. 4. tecido de algodão. 5. polimerização in situ. I. Kindlein Júnior, Wilson, orient. II. Bonet Aracil, María Ángeles, orient. III. Roldo, Liane, coorient. IV. Bou Belda, Eva, coorient. V. Título.

WAGNER SOARES ROSSI

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES DE MICROCÁPSULAS DE ÓLEO ESSENCIAL DE LARANJA (*Citrus sinensis*) EM TECIDOS 100 % ALGODÃO

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES DE MICROCÁPSULAS DE ACEITE ESSENCIAL DE NARANJA (*Citrus sinensis*) EN TEJIDOS 100 % ALGODÓN

Esta tese de doutorado foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e aprovado na sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao Doutorado em Engenharia Têxtil da Universidade Politécnica de Valência.

Esta tesis doctoral fue analizada y considerada adecuada para obtener el título de Doctor en Ingeniería y aprobada en su forma final por el Director y por el Tribunal designado por el Programa de Postgrado en Ingeniería de Minas, Metalurgia y Materiales de la Universidad Federal de Río Grande do Sul y el Doctorado en Ingeniería Textil por la Universitat Politécnica de València.

Coordenador PPGE3M: Prof. Dr. Afonso Reguly

Cordinador Prog. de Doct. en Ingeniería Textil: Francisco Javier Cases Iborra

BANCA EXAMINADORA/TRIBUNAL

Orientador UFRGS: Prof. Dr. Wilson Kindlein Júnior

Coorientadora UFRGS: Profa. Dra. Liane Roldo

Directora UPV: Profa. Dra. María Ángeles Bonet Aracil

Codirectora na UPV: Profa. Dra. Eva Bou Belda

Profa. Dra. Annelise Kopp Alves – UFRGS

Prof. Dr. Octavio Ángel Fenollar Gimeno – UPV

Prof. Dr. André Canal Marques – UNISINOS

AGRADECIMENTOS/AGRADECIMIENTOS

Aos meus orientadores, Wilson Kindlein Júnior e María Ángeles Bonet Aracil e as minhas coorientadoras, Liane Roldo e Eva Bou Belda, pelo conhecimento compartilhado, apoio, compreensão e incentivo para a realização deste trabalho.

A todos os professores, técnicos, amigos e colegas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e da Universidade Politécnica de Valência (UPV) que de alguma maneira contribuíram para este trabalho, em especial aos do Laboratório de Design e Seleção de Materiais e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M) da Escola de Engenharia da UFRGS e do Laboratório do Departamento de Engenharia Têxtil e de Papel do câmpus Alcoi da UPV, sempre prontos para ajudar no que fosse necessário.

A Clarissa Felkl Prevedello, pela companhia e apoio em todos os momentos.

À minha família e amigos pelo apoio nos momentos difíceis para realizar este trabalho. E a todos aqueles que me ajudaram de alguma forma e não foram mencionados aqui.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao projeto Euro-Brazilian Windows+, EBW+/Programa Erasmus Mundus/Comissão Europeia, pelo apoio financeiro.

A mis directores, Wilson Kindlein Júnior y María Ángeles Bonet Aracil y mis co-directoras, Liane Roldo y Eva Bou Belda, por su conocimiento compartido, apoyo, comprensión y estímulo para realizar este trabajo.

A todos los profesores, técnicos, amigos y colegas de la Universidad Federal de Rio Grande do Sul (UFRGS) y de la Universitat Politècnica de València (UPV) que de alguna manera contribuyeron a este trabajo, especialmente los del Laboratorio de Diseño y Selección de Materiales y el Programa de Postgrado en Ingeniería de Minas, Metalúrgica y de Materiales (PPGE3M) de la Facultad de Ingeniería de la UFRGS y el Laboratorio del Departamento de Ingeniería Textil y Papelera del campus de Alcoi de la UPV, siempre dispuestos a ayudar en lo que sea necesario.

A Clarissa Felkl Prevedello, por su compañía y apoyo en todo momento.

A mi familia y amigos por su apoyo en momentos difíciles para llevar a cabo este trabajo. Y a todos aquellos que me ayudaron de alguna manera y no fueron mencionados aquí.

La Coordinación de Perfeccionamiento del Personal de Educación Superior (CAPES) y el proyecto Euro-Brazilian Windows+, EBW+/Programa Erasmus Mundus/Comisión Europea, por su apoyo financiero.

Que maravilhoso é trilhar um caminho invisível, onde o que mais importa não pode ser visto.

Sheila Heti

RESUMO

A tecnologia da microencapsulação vem sendo utilizada em áreas como farmacologia, medicina, engenharia e design. Focada na área de engenharia, mais especificamente, seleção de materiais e desenvolvimento de produtos, pode-se aliar o caráter simbólico, perceptivo e funcional para o design de produtos inovadores. Por meio da tecnologia da microencapsulação combina-se uma ampla gama de materiais de núcleo e membrana, mais especificamente na área têxtil, a aplicação de microcápsulas pode proporcionar o desenvolvimento de tecidos e materiais funcionais com propriedades específicas. Nesse contexto este trabalho se propõe a verificar as condições e analisar a síntese de microcápsulas de óleo essencial de laranja (*Citrus sinensis*) e estudar seu comportamento quando aplicadas em tecido algodão. Para a síntese das microcápsulas de membrana polimérica de melamina-formaldeído com núcleo de óleo essencial de laranja (*Citrus sinensis*) foi utilizado o método de polimerização *in situ*. O óleo essencial de laranja foi caracterizado por cromatografia gasosa, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, termogravimetria, as microcápsulas sintetizadas foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, termogravimetria, microscopia eletrônica de varredura e feixe de íons focalizados. As microcápsulas poliméricas com núcleo de óleo essencial de laranja sintetizadas foram aplicadas em tecido algodão por três diferentes métodos (impregnação, pulverização e serigrafia). Após a aplicação no tecido de algodão, foram feitos teste de fricção, teste de lavagem e teste de atividade antibacteriana em laboratório para estudar o comportamento das microcápsulas no substrato. A caracterização das amostras de tecido com as microcápsulas aplicadas, antes e após dos testes de durabilidade, foi realizada por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier. Ao final os procedimentos, condições e parâmetros para a polimerização *in situ* assim como a aplicação das microcápsulas poliméricas com núcleo de óleo essencial de laranja (*Citrus sinensis*) em tecido 100 % algodão foram sistematizados, avançando no estudo da seleção de materiais para aplicação em têxteis que podem ser utilizados para o desenvolvimento de produtos inovadores. Os resultados mostraram que ocorreu microencapsulamento do óleo essencial de laranja volátil e que as microcápsulas aplicadas no tecido algodão apresentaram atividade antibacteriana e resistiram a quinze ciclos de lavagem utilizando a norma ISO 105 C06: 2010.

Palavras-chave: microcápsulas; óleo essencial de laranja (*Citrus sinensis*); polimerização *in situ*; têxtil; tecido de algodão; melamina-formaldeído.

RESUMEN

La tecnología de microencapsulación se ha utilizado en áreas como farmacología, medicina, ingeniería y diseño. Centrado en el área de la ingeniería, más específicamente, la selección de materiales y el desarrollo de productos, el carácter simbólico, perceptivo y funcional se puede combinar para el diseño de productos innovadores. Mediante la tecnología de microencapsulación se combinan una amplia gama de materiales de núcleo y membrana, más específicamente en la área textil, la aplicación de microcápsulas puede proporcionar el desarrollo de tejidos y materiales funcionales con propiedades específicas. En este contexto, este trabajo se propone verificar las condiciones y analizar la síntesis de microcápsulas de aceite esencial de naranja (*Citrus sinensis*) y estudiar su comportamiento cuando se aplica a tejidos de algodón. Para la síntesis de microcápsulas de membrana polimérica de melamina-formaldehído con núcleo de aceite esencial de naranja (*Citrus sinensis*) se utilizó el método de polimerización *in situ*. El aceite esencial de naranja se caracterizó por cromatografía de gases, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, termogravimetría, las microcápsulas sintetizadas se caracterizaron por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, termogravimetría, microscopía electrónica de barrido y haz de iones enfocado. Las microcápsulas poliméricas con núcleo de aceite esencial de naranja sintetizadas se aplicaron al tejido algodón mediante tres métodos diferentes (impregnación, pulverización y estampación). Después de la aplicación sobre el tejido de algodón, se realizó prueba de frote, pruebas de lavado y prueba de actividad antibacteriana en laboratorio para estudiar el comportamiento de las microcápsulas sobre el sustrato. La caracterización de las muestras de tejido con las microcápsulas aplicadas, antes y después de las pruebas de durabilidad, se realizó mediante microscopía electrónica de barrido y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier. Al finalizar se sistematizaron los procedimientos, condiciones y parámetros para la polimerización *in situ* así como la aplicación de microcápsulas poliméricas con núcleo de aceite esencial de naranja (*Citrus sinensis*) en tejido 100 % algodón, avanzando en el estudio de la selección de materiales para aplicación en textiles que se puede utilizar para el desarrollo de productos innovadores. Los resultados mostraron que se produjo la microencapsulación del aceite esencial de naranja volátil y que las microcápsulas aplicadas al tejido de algodón presentan actividad antibacteriana y resisten quince ciclos de lavado utilizando la norma ISO 105 C06: 2010.

Palabras clave: microcápsulas; aceite esencial de naranja (*Citrus sinensis*); polimerización *in situ*; textil; tejido de algodón; melamina-formaldehído.

ABSTRACT

Microencapsulation technology has been used in areas such as pharmacology, medicine, engineering and design. Focused on the engineering area, more specifically, material selection and product development, the symbolic, perceptive and functional character can be combined for the design of innovative products. Through microencapsulation technology, a wide range of core and membrane materials are combined, more specifically in the textile area, the application of microcapsules can provide the development of fabrics and functional materials with specific properties. In this context, this work proposes to verify the conditions and analyze the synthesis of microcapsules of orange essential oil (*Citrus sinensis*) and study their behavior when applied to cotton fabric. For the microcapsules synthesis of melamine-formaldehyde polymeric membrane with orange essential oil core (*Citrus sinensis*), the *in situ* polymerization method was used. The orange essential oil was characterized by gas chromatography, Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric, the synthesized microcapsules were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric, scanning electron microscopy and focused ion beam. The polymeric microcapsules with an orange essential oil core synthesized were applied to cotton fabric by three different methods (impregnation, spraying and screen printing). After application on the cotton fabric, friction tests, washing tests and antibacterial activity tests were performed in the laboratory to study the behavior of microcapsules on the substrate. The characterization of fabric samples with the applied microcapsules, before and after the durability tests, was performed by scanning electron microscopy and infrared spectroscopy by Fourier transform. At the end, the procedures, conditions and parameters for *in situ* polymerization as well as the application of polymeric microcapsules with an orange essential oil core (*Citrus sinensis*) in 100 % cotton fabric were systematized, advancing the study of the selection of materials for application in textiles that can be used for the development of innovative products. The results showed that microencapsulation of the volatile orange essential oil occurred and that the microcapsules applied to the cotton fabric showed antibacterial activity and resisted fifteen washing cycles using the ISO 105 C06: 2010.

Keywords: microcapsules; orange essential oil (*Citrus sinensis*); *in situ* polymerization; textile; cotton fabric; melamine-formaldehyde.

RESUM

La tecnologia de la microencapsulació s'utilitza en àrees com farmacologia, medicina, enginyeria i disseny. Centrat en l'àrea de l'enginyeria específicament, la selecció dels materials i el desenvolupament de productes de caràcter simbòlic, perceptiu i funcional es pot combinar per al disseny de productes innovadors. Mitjançant la tecnologia de la microencapsulació es combinen una àmplia gamma de materials de nucli i membrana, més específicament en l'àrea tèxtil, l'aplicació de microcàpsules pot proporcionar el desenvolupament de teixits i materials funcionals amb propietats específiques. En aquest context, aquest treball es proposa verificar les condicions i analitzar la síntesi de microcàpsules d'oli essencial de taronja (*Citrus sinensis*) i estudiar el seu comportament quan s'aplica als teixits de cotó. Per a la síntesi de microcàpsules de membrana polimèrica de melanina-formaldehid amb nucli d'oli essencial de taronja (*Citrus sinensis*) s'ha utilitzat el mètode de polimerització *in situ*. L'oli essencial de taronja es va caracteritzar per cromatografia de gasos, espectroscòpia infraroja per transformada de Fourier, termogravimetria, les microcàpsules sintetitzades es caracteritzaven per espectroscòpia infraroja per transformada de Fourier, termogravimetria, microscòpia electrònica d'escombrat i feix d'ions enfocat. Les microcàpsules polimèriques amb nucli d'oli essencial de taronja sintetitzades s'han aplicat al teixit de cotó mitjançant tres mètodes diferents (impregnació, pulverització i estampat). Després de l'aplicació sobre el teixit de cotó, s'ha realitzat prova de trot, prova de llavat i prova de activitat antibacteriana en laboratori per a estudiar el comportament de les microcàpsules sobre el substrat. La caracterització de les mostres de teixit amb microcàpsules aplicades, abans i després de les proves de durabilitat, s'ha realitzat mitjançant microscòpia electrònica d'escombrat i espectroscòpia infraroja per transformada de Fourier. Al finalitzar la sistematització dels procediments, condicions i paràmetres per a la polimerització *in situ* així com l'aplicació de microcàpsules polimèriques amb nucli d'oli essencial de taronja (*Citrus Sinensis*) en teixit de cotó 100%, avançant en l'estudi de la selecció de materials per a l'aplicació en tèxtil que es puga utilitzar en el desenvolupament de productes innovadors. Els resultats han demostrat que s'ha produït la microencapsulació del oli essencial de taronja volàtil i que les microcàpsules aplicades al teixit de cotó presenten activitat antibacteriana han resistit quinze cicles de llavat utilitzant la normativa ISO 105 C06:2010.

Paraules clau: Microcàpsules; oli essencial de taronja (*Citrus sinensis*); polimerització *in situ*; tèxtil; teixit de cotó; melamina-formaldehid

LISTA DE ILUSTRAÇÕES/LISTA DE ILUSTRACIONES

Figura 1 – Imagens de microcápsulas obtidas por MEV. (A) microcápsulas de melamina-formaldeído contendo óleo de migrin. (B) microcápsulas de melamina-formaldeído contendo óleo de menta.	38
Figura 2 – Estrutura da microcápsula.	39
Figura 3 – Diferentes formas de microcápsulas (morfologia).	41
Figura 4 – Estrutura química do mecanismo de reação sugerido para melamina e formaldeído.	47
Figura 5 – Comportamento do perfume e o desempenho esperado pelos consumidores. ...	49
Figura 6 – Método de impregnação	52
Figura 7 – Método de pulverização	53
Figura 8 – Princípios básicos da impressão por serigrafia: (A) Tinta, (B) Rodo de tinta, (C) Imagem (D) Matriz (E) Tela (F) Imagem impressa	54
Figura 9 – Procedimento experimental.	56
Figura 10 – Preparação da emulsão	59
Figura 11 – Preparação do pré-polímero	60
Figura 12 – Processo de polimerização	60
Figura 13 – FTIR do óleo essencial de laranja (<i>Citrus sinensis</i>).....	68
Figura 14 – TGA do óleo essencial de laranja (<i>Citrus sinensis</i>)	69
Figura 15 – Gráfico de evaporação do óleo essencial de laranja (<i>Citrus sinensis</i>).....	70
Figura 16 – Imagens de MEV: (A) teste 1 e (B) teste 2.	70
Figura 17 – Imagens de MEV: (A) teste 3 e (B) teste 4.	71
Figura 18 – Imagens de MEV mostrando períodos determinados da coleta: (A) teste 5, 5min; (B) teste 5, 10 min; (C) teste 5, 15 min; (D) teste 5, 20 min; (E) teste 5, 25 min; (F) teste 5, 30 min.....	72
Figura 19 – Imagens de MEV: (A) teste 5 e (B) teste 6.	73
Figura 20 – Imagem de MEV do teste 7.	74
Figura 21 – Imagem de MEV do teste 8.	74
Figura 22 – Imagens de MEV: (A) teste 9 e (B) teste 10.	75
Figura 23 – Imagens de MEV: (A) teste 11; (B) teste 12; (C) teste 13; (D) teste 14; (E) teste 15.	76
Figura 24 – (A) FTIR do OEL, das MOEL lavadas com álcool, da membrana de MF e das microcápsulas de OEL e (B) Detalhe da FTIR	79
Figura 25 – TGA do OEL, da membrana de MF e das MOEL.	81
Figura 26 – Imagem de MEV, medições do diâmetro das microcápsulas das MOEL selecionadas (teste 8).....	82

Figura 27 – (A) Imagem de FIB/MEV da estrutura do núcleo-membrana da MOEL e (B) Medição da espessura da membrana.	83
Figura 28 – FTIR do tecido algodão.	84
Figura 29 – Imagens de MEV do tecido algodão:.....	85
Figura 30 – Imagens de MEV: (A) e (B) Impregnação 30 g/L.....	86
Figura 31 – Imagens de MEV: (A) e (B) Impregnação 15 g/L.....	86
Figura 32 – Imagens de MEV: (A) e (B) Impregnação 7,5 g/L.....	86
Figura 33 – Espectros de FTIR das MOEL e do tecido algodão e da Impregnação 30 g/L. .	88
Figura 34 – Imagens de MEV: (A) e (B) Teste de Fricção Seco - Impregnação 30 g/L.	89
Figura 35 – Imagens de MEV: (A) e (B) Teste de Fricção Molhado - Impregnação 30 g/L...	89
Figura 36 – Imagens de MEV: (A) e (B) Teste de Fricção Seco – Impregnação 15 g/L.....	90
Figura 37 – Imagens de MEV: (A) e (B) Teste de Fricção Molhado – Impregnação 15 g/L. .	90
Figura 38 – Imagens de MEV: (A) e (B) Teste de Fricção Seco – Impregnação 7,5 g/L.....	91
Figura 39 – Imagens de MEV: (A) e (B) Teste de Fricção Molhado – Impregnação 7,5 g/L.	91
Figura 40 – Imagens de MEV - Teste de lavagem – Impregnação 30 g/L.	92
Figura 41 – Imagens de MEV - Teste de lavagem – Impregnação 15 g/L.	93
Figura 42 – Imagens de MEV - Teste de lavagem – Impregnação 7,5 g/L.	94
Figura 43 – Imagens de MEV: (A) e (B) Pulverização 30 g/L.	95
Figura 44 – Imagens de MEV: (A) e (B) Pulverização 15 g/L.	96
Figura 45 – Imagens de MEV: (A) e (B) Pulverização 7,5 g/L.	96
Figura 46 – Espectros de FTIR das MOEL e do tecido algodão e da Pulverização 30 g/L...	97
Figura 47 – Imagens de MEV: (A) e (B) Teste de Fricção Seco – Pulverização 30 g/L.....	98
Figura 48 – Imagens de MEV: (A) e (B) Teste de Fricção Molhado – Pulverização 30 g/L. .	98
Figura 49 – Imagens de MEV: (A) e (B) Teste de Fricção Seco Pulverização 15 g/L.....	99
Figura 50 – Imagens de MEV: (A) e (B) Teste de Fricção Molhado – Pulverização 15 g/L. .	99
Figura 51 – Imagens de MEV: (A) e (B) Teste de Fricção Seco – Pulverização 7,5 g/L.	100
Figura 52 – Imagens de MEV: (A) e (B) Teste de Fricção Molhado – Pulverização 7,5 g/L.	100
Figura 53 – Imagens de MEV - Teste de lavagem – Pulverização 30 g/L.	101
Figura 54 – Imagens de MEV - Teste de lavagem – Pulverização 15 g/L.	102
Figura 55 – Imagens de MEV - Teste de lavagem – Pulverização 7,5 g/L.	103
Figura 56 – Imagens de MEV: (A) e (B) - Serigrafia 50 g/kg.	104
Figura 57 – Imagens de MEV: (A) e (B) - Serigrafia 25 g/kg.	104
Figura 58 – Imagens de MEV: (A) e (B) - Serigrafia 12,5 g/kg.	105
Figura 59 – FTIR das MOEL e do tecido algodão e da Serigrafia 50 g/kg.....	106
Figura 60 – Imagens de MEV: (A) e (B) - Teste de Fricção Seco – Serigrafia 50 g/kg.	107
Figura 61 – Imagens de MEV: (A) e (B) - Teste de Fricção Molhado – Serigrafia 50 g/kg..	107

Figura 62 – Imagens de MEV: (A) e (B) - Teste de Fricção Seco – Serigrafia 25 g/kg.	108
Figura 63 – Imagens de MEV: (A) e (B) - Teste de Fricção Molhado – Serigrafia 25 g/kg..	108
Figura 64 – Imagens de MEV: (A) e (B) - Teste de Fricção Seco – Serigrafia 12,5 g/kg. ..	109
Figura 65 – Imagens de MEV: (A) e (B) - Teste de Fricção Molhado – Serigrafia 12,5 g/kg.	109
Figura 66 – Imagens de MEV - Teste de lavagem – Serigrafia 50 g/kg.....	110
Figura 67 – Imagens de MEV - Teste de lavagem – Serigrafia 25 g/kg.....	111
Figura 68 – Imagens de MEV - Teste de lavagem – Serigrafia 12,5 g/kg.....	112
Figura 1 – Imágenes de microcápsulas obtenidas por SEM. (A) microcápsulas de melamina- formaldehído conteniendo aceite de migrin. (B) microcápsulas de melamina-formaldehído conteniendo aceite de menta.	141
Figura 2 – Estructura de la microcápsula.	142
Figura 3 – Diferentes formas de microcápsulas (morfología).	143
Figura 4 – Estructura química del mecanismo de reacción sugerido para melamina y formaldehído.....	149
Figura 5 – Comportamiento del perfume y el rendimiento esperado por los consumidores.	152
Figura 6 – Método de impregnación.....	154
Figura 7 – Método de pulverización	156
Figura 8 – Principios básicos de la aplicación por estampación: (A) Pasta de estampación, (B) Rasqueta, (C) Imagen (D) Foto - emulsión (E) Marco (F) Imagen impresa	157
Figura 9 – Procedimiento experimental.....	159
Figura 10 – Preparación de la emulsión.....	162
Figura 11 – Preparación del precondensado	163
Figura 12 – Proceso de polimerización	163
Figura 13 – FTIR del aceite esencial de naranja (<i>Citrus sinensis</i>).....	171
Figura 14 – TGA del aceite esencial de naranja (<i>Citrus sinensis</i>)	172
Figura 15 – Gráfico de evaporación del aceite esencial de naranja (<i>Citrus sinensis</i>)	173
Figura 16 – Imágenes de SEM: (A) prueba 1 e (B) prueba 2.	173
Figura 17 – Imágenes de SEM: (A) prueba 3 e (B) prueba 4.	174
Figura 18 – Imágenes de SEM mostrando períodos de recolección: (A) prueba 5, 5min; (B) prueba 5, 10 min; (C) prueba 5, 15 min; (D) prueba 5, 20 min; (E) prueba 5, 25 min; (F) prueba 5, 30 min.....	175
Figura 19 – Imágenes de SEM: (A) prueba 5 e (B) prueba 6.	176
Figura 20 – Imagen de SEM de la prueba 7.....	177
Figura 21 – Imagen de SEM de la prueba 8.....	177

Figura 22 – Imágenes de SEM: (A) prueba 9 e (B) prueba 10.	178
Figura 23 – Imágenes de SEM: (A) prueba 11; (B) prueba 12; (C) prueba 13; (D) prueba 14; (E) prueba 15.....	179
Figura 24 – (A) FTIR del AEN, de las microcápsulas de AEN lavadas con alcohol, de la membrana de MF y de las microcápsulas de AEN y (B) Detalle de la FTIR.....	182
Figura 25 – TGA del AEN, de la membrana de MF y de las MAEN.....	184
Figura 26 – Imagen de SEM, medidas del diámetro de las microcápsulas de los MAEN seleccionados (prueba 8).....	185
Figura 27 – (A) Imagen de FIB/SEM de la estructura del núcleo-membrana de MAEN y (B) Medición de la membrana.....	186
Figura 28 – FTIR del tejido de algodón.	187
Figura 29 – Imágenes de SEM del tejido algodón:.....	188
Figura 30 – Imágenes de SEM: (A) y (B) Impregnación 30 g/L.	189
Figura 31 – Imágenes de SEM: (A) y (B) Impregnación 15 g/L.	189
Figura 32 – Imágenes de SEM: (A) y (B) Impregnación 7,5 g/L.	189
Figura 33 – Espectros de FTIR de las MAEN y del tejido de algodón y de la Impregnación 30 g/L.	191
Figura 34 – Imágenes de SEM: (A) y (B) Prueba de resistencia al frote Seco – Impregnación 30 g/L.	192
Figura 35 – Imágenes de SEM: (A) y (B) Prueba de resistencia al frote Mojada - Impregnación 30 g/L.	192
Figura 36 – Imágenes de SEM: (A) y (B) Prueba de resistencia al frote Seco – Impregnación 15 g/L.	193
Figura 37 – Imágenes de SEM: (A) y (B) Prueba de resistencia al frote Mojada - Impregnación 15 g/L.	193
Figura 38 – Imágenes de SEM: (A) y (B) Prueba de resistencia al frote Seco – Impregnação 7,5 g/L.	194
Figura 39 – Imágenes de SEM: (A) y (B) Prueba de resistencia al frote Mojada - Impregnación 7,5 g/L.	194
Figura 40 – Imágenes de SEM - Prueba de resistencia al lavado - Impregnación 30 g/L...	195
Figura 41 – Imágenes de SEM - Prueba de resistencia al lavado - Impregnación 15 g/L...	196
Figura 42 – Imágenes de SEM - Prueba de resistencia al lavado - Impregnación 7,5 g/L...	197
Figura 43 – Imágenes de SEM: (A) y (B) Pulverización 30 g/L.....	198
Figura 44 – Imágenes de SEM: (A) y (B) Pulverización 15 g/L.....	199
Figura 45 – Imágenes de SEM: (A) y (B) - Pulverización 7,5 g/L.....	199
Figura 46 – Espectros de FTIR de las MAEN y del tejido de algodón y de la Pulverización 30 g/L.	200

Figura 47 – Imágenes de SEM: (A) y (B) Prueba de resistencia al frote Seco - Pulverización 30 g/L.	201
Figura 48 – Imágenes de SEM: (A) y (B) Prueba de resistencia al frote Mojada - Pulverización 30 g/L.....	201
Figura 49 – Imágenes de SEM: (A) y (B) Prueba de resistencia al frote Seco - Pulverización 15 g/L.	202
Figura 50 – Imágenes de SEM: (A) y (B) Prueba de resistencia al frote Mojada - Pulverización 15 g/L.....	202
Figura 51 – Imágenes de SEM: (A) y (B) Prueba de resistencia al frote Seco - Pulverización 7,5 g/L.	203
Figura 52 – Imágenes de SEM: (A) y (B) Prueba de resistencia al frote Mojada - Pulverización 7,5 g/L.....	203
Figura 53 – Imágenes de SEM - Prueba de resistencia al lavado - Pulverización 30 g/L. ...	204
Figura 54 – Imágenes de SEM - Prueba de resistencia al lavado - Pulverización 15 g/L. ...	205
Figura 55 – Imágenes de SEM - Prueba de resistencia al lavado - Pulverización 7,5 g/L. .	206
Figura 56 – Imágenes de SEM: (A) y (B) - Estampación 50 g/kg.	207
Figura 57 – Imágenes de SEM: (A) y (B) - Estampación 25 g/kg.	207
Figura 58 – Imágenes de SEM: (A) y (B) - Estampación 12,5 g/kg.	208
Figura 59 – FTIR de las MAEN y del tejido de algodón y de la Estampación 50 g/kg.....	209
Figura 60 – Imágenes de SEM: (A) y (B) - Prueba de resistencia al Frote Seco - Estampación 50 g/kg.	210
Figura 61 – Imágenes de SEM: (A) y (B) - Prueba de resistencia al Frote Mojada - Estampación 50 g/kg.	210
Figura 62 – Imágenes de SEM: (A) y (B) - Prueba de resistencia al Frote Seco - Estampación 25 g/kg.	211
Figura 63 – Imágenes de SEM: (A) y (B) Prueba de resistencia al Frote Mojada – Estampación 25 g/kg.	211
Figura 64 – Imágenes de SEM: (A) y (B) - Prueba de resistencia al Frote Seco – Estampación 12,5 g/kg.	212
Figura 65 – Imágenes de SEM: (A) y (B) - Prueba de resistencia al Frote Mojada - Estampación 12,5 g/kg.	212
Figura 66 – Imágenes de SEM - Prueba de resistencia al lavado - Estampación 50 g/kg. .	213
Figura 67 – Imágenes de SEM - Prueba de resistencia al lavado - Estampación 25 g/kg: (A) ampliación de 1000x, (B) ampliación de 5000x.....	214
Figura 68 – Imágenes de SEM - Prueba de resistencia al lavado - Estampación 12,5 g/kg.	215

LISTA DE TABELAS/LISTA DE TABLAS

Tabela 1 – Variação dos parâmetros da síntese das MOEL	58
Tabela 2 – Técnicas de caracterização utilizadas na pesquisa	64
Tabela 3 – Cromatografia Gasosa do óleo essencial de laranja (<i>Citrus sinensis</i>)	67
Tabela 4 – Variação dos parâmetros da síntese das MOEL e análises ao MEV	77
Tabela 5 – Variação no comportamento da banda dependendo do material.....	80
Tabela 6 – Resultados das aplicações.....	113
Tabela 7 – Resultados dos testes de atividade antibacteriana.....	116
Tabla 1 – Variación de los parámetros de la síntesis de las MAEN.....	161
Tabla 2 – Técnicas de caracterización utilizadas en la investigación	167
Tabla 3 – Cromatografía de gases del aceite esencial de naranja (<i>Citrus sinensis</i>).....	170
Tabla 4 – Variación de los parámetros de la síntesis de las MAEN y análisis al SEM.....	180
Tabla 5 – Variación del comportamiento de la banda en función del material.	183
Tabla 6 – Resultados de las aplicaciones	216
Tabla 7 – Resultados de las pruebas de actividad antibacteriana	219

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS/
LISTA DE ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS**

AATCC	Associação Americana de Químicos e Coloristas Têxteis (do inglês, American Association of Textile Chemists and Colorists) Asociación Estadounidense de Coloristas y Químicos Textiles (del inglés, American Association of Textile Chemists and Colorists)
CG	Cromatografia Gasosa Cromatografía de Gases
CTAB	brometo de cetiltrimetilamônio bromuro de cetiltrimetilamonio
FDA	Food and Drug Administration
FIB	Feixe de íons focalizados (do inglês, <i>Focused Ion Beam</i>) Haz de iones enfocado (del inglés, <i>Focused Ion Beam</i>)
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de fourier (do inglês, <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>) Espectroscopia en el infrarrojo por transformada de fourier (del inglés, <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
LABOQUIM	Laboratório Químico-Microbiológico Laboratorio Químico-Microbiológico
LACER	Laboratório de Materiais Cerâmicos
LDG	Laboratório de Desenvolvimento Galênico
LDSM	Laboratório de Design e Seleção de Materiais
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
SEM	Microscópio eletrônico de varredura (del inglés, <i>Scanning Electron Microscopy</i>)
MOEL	Microcápsulas de óleo essencial de laranja (<i>Citrus sinensis</i>)
MAEN	Microcápsulas de aceite esencial de naranja (<i>Citrus sinensis</i>)
MET	Microscópio Eletrônico de Transmissão
TEM	Microscopio Electrónico de Transmisión (del inglés, <i>Transmission Electron Microscope</i>)
MF	melamina-formaldeído melamina-formaldehído
OE	óleo essencial
AE	aceite essencial
OEL	óleo essencial de laranja (<i>Citrus sinensis</i>)
AEN	aceite esencial de naranja (<i>Citrus sinensis</i>)
TGA	Análise termogravimétrica (do inglês, <i>Thermogravimetric Analysis</i>) Análisis termogravimétrica (del inglés, <i>Thermogravimetric Analysis</i>)
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UPV	Universitat Politècnica de València

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
1.1 JUSTIFICATIVA	22
1.2 IDENTIFICAÇÃO DO PROBLEMA	24
1.2.1 Problema	24
1.2.2 Hipótese	25
1.3 OBJETIVOS	25
1.3.1 Objetivo Geral	25
1.3.2 Objetivos Específicos	25
1.4 ESTRUTURA DO TRABALHO	25
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1 ÓLEOS ESSENCIAIS.....	27
2.1.1 Ação protetora	28
2.1.2 Óleo essencial de laranja (<i>Citrus sinensis</i>)	34
2.2 MICROCÁPSULAS	38
2.2.1 Microencapsulação de óleos essenciais	43
2.2.2 Polimerização <i>in situ</i>	45
2.2.3 Aplicações de microcápsulas	47
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	56
3.1 MATERIAIS EMPREGADOS	56
3.2 MÉTODOS EMPREGADOS.....	57
3.2.1 Síntese das microcápsulas de óleo essencial de laranja	57
3.2.2 Aplicações e Testes de durabilidade e atividade antibacteriana das microcápsulas em tecido algodão	61
3.3 TÉCNICAS INSTRUMENTAIS EMPREGADAS.....	63
3.3.1 Análise da composição química e da Estabilidade térmica	64
3.3.2 Caracterização da morfologia	65
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
4.1 SÍNTESE DAS MICROCÁPSULAS DE ÓLEO ESSENCIAL DE LARANJA.....	67
4.1.1 Caracterização do óleo essencial de laranja	67
4.1.2 Caracterização da morfologia das microcápsulas	70
4.2 APLICAÇÕES DAS MICROCÁPSULAS EM ALGODÃO	84
4.2.1 Caracterização do tecido algodão	84

4.2.2 Aplicações por impregnação, teste de fricção e de lavagem.....	85
4.2.3 Aplicações por pulverização e teste de fricção e de lavagem	95
4.2.4 Aplicações por Serigrafia, teste de fricção e de lavagem.....	104
4.2.5 Teste de atividade antibacteriana	115
5 CONCLUSÃO	117
6 TRABALHOS FUTUROS.....	121
1 INTRODUCCIÓN	122
1.1 JUSTIFICATIVA	124
1.2 IDENTIFICACIÓN DEL PROBLEMA.....	127
1.2.1 Problema	127
1.2.2 Hipótesis	127
1.3 OBJETIVOS	127
1.3.1 Objetivo general	127
1.3.2 Objetivos Específicos	127
1.4 ESTRUCTURA DEL TRABAJO	128
2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	129
2.1 ACEITES ESENCIALES.....	129
2.1.1 Acción protectora.....	130
2.1.2 Aceite esencial de naranja (<i>Citrus sinensis</i>).....	136
2.2 MICROCÁPSULAS	140
2.2.1 Microencapsulación de aceites esenciales.....	145
2.2.2 Polimerización <i>in situ</i>	148
2.2.3 Aplicaciones de microcápsulas	150
3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	159
3.1 MATERIALES EMPLEADOS	159
3.2 MÉTODOS EMPLEADOS	160
3.2.1 Síntesis de las microcápsulas de aceite esencial de naranja	160
3.2.2 Aplicaciones y pruebas de resistencia y prueba de actividad antibacteriana de las microcápsulas en tejido algodón	164
3.3 TÉCNICAS INSTRUMENTALES EMPLEADAS.....	167
3.3.1 Análisis de composición química y estabilidad térmica.....	167
3.3.2 Caracterización de la morfología	168
4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	170

4.1 SÍNTESIS DE LAS MICROCÁPSULAS DE ACEITE ESENCIAL DE NARANJA	170
4.1.1 Caracterización del aceite esencial de naranja	170
4.1.2 Caracterización de la morfología de las microcápsulas	173
4.2 APLICACIONES DE LAS MICROCÁPSULAS EN ALGODÓN	187
4.2.1 Caracterización del tejido algodón	187
4.2.2 Aplicaciones por impregnación, prueba de resistencia al frote y prueba de resistencia al lavado	188
4.2.3 Aplicaciones por pulverización, prueba de resistencia al frote y prueba de resistencia al lavado	198
4.2.4 Aplicaciones por Estampación, prueba de resistencia al frote y prueba de resistencia al lavado	207
4.2.5 Prueba de actividad antibacteriana	218
5 CONCLUSIONES	221
6 TRABAJOS FUTUROS	225
REFERÊNCIAS/REFERENCIAS	226
APÊNDICE A – TESTES PRELIMINARES - SÍNTESE DAS MICROCÁPSULAS DE ÓLEO ESSENCIAL DE LARANJA + TRIGLICERÍDEOS DE CADEIA MÉDIA COM TENSOATIVO CTAB E TWEEN 20	240
APÊNDICE A - PRUEBAS PRELIMINARES - SÍNTESIS DE MICROCÁPSULAS DE ACEITE ESENCIAL DE NARANJA + TRIGLICÉRIDOS DE CADENA MEDIA CON TENSIOACTIVO CTAB Y TWEEN 20	245

1 INTRODUÇÃO

A aceleração do processo de produção está levando as indústrias a lançarem produtos com inovações tecnológicas no mercado cada vez mais rápido, o que requer um incremento nas pesquisas pela busca de, além de novos processos de fabricação, materiais com características específicas, visto que, a utilização de materiais com esses atributos fomenta o desenvolvimento de produtos inovadores.

Como estratégia para a inovação, Bonsiepe (2011) apresenta uma lista de doze fatores¹ essenciais ou vetores para a inovação em design chamados de *driving forces*. Entre eles, a inovação baseada em tecnologia (*technology-driven*) e a inovação baseada no valor simbólico ou de *status* (*symbol or status driven*).

Desse modo, os consumidores não baseiam sua escolha somente no raciocínio lógico, funcional, mas também nos valores simbólicos ou de *status* (BONSIEPE, 2011) e mais leves (*soft values*) (SCHÜTTE *et al.*, 2008). De acordo com Schütte *et al.* (2008), afetos, emoções e significados desempenham um papel cada vez mais decisivo na hora da compra e Norman (2008) relata que é importante mudar o foco do desenvolvimento de produtos para também proporcionar experiências agradáveis ao usuário.

Nesse contexto, se torna importante a seleção de materiais que além de funcionais, tenham foco na percepção do usuário, aguçando os sentidos e tornando as experiências com os produtos mais prazerosas e agradáveis, evocando os sistemas sensoriais, permitindo, dessa maneira, segundo Hekkert e Schifferstein (2008), que as pessoas possam perceber um produto e avaliá-lo. Tais sistemas sinalizam para o usuário por meio de uma sensação (visual, auditiva, tátil, olfativa ou gustativa) se a experiência com o produto é prazerosa ou deve ser evitada. Esses fatores sensoriais sugerem integrar as necessidades funcionais e afetivas (NORMAN, 2008; SCHÜTTE *et al.*, 2008; ZHOU, 2011) no desenvolvimento de produtos.

¹ Os doze fatores essenciais para a Inovação apresentados por Bonsiepe (2011) são: (1) Inovação baseada na tecnologia (*technology-driven*); (2) Inovação baseada no usuário (*user-driven*); (3) Inovação baseada na forma (*form-driven*); (4) Inovação baseada na invenção (*invention-driven*); (5) Inovação baseada no valor simbólico ou status (*symbol or status-driven*); (6) Inovação baseada na tradição (*tradition-driven*); (7) Inovação baseada na engenharia mecânica (*engineering-driven*); (8) Inovação baseada na ecologia (*ecology-driven*); (9) Inovação baseada no branding (*brand-driven*); (10) Inovação baseada nas tendências (*trend-driven*); (11) Inovação baseada na arte (*art-driven*); e; (12) Inovação baseada na crítica (*critique-driven*).

Sendo assim, é importante levar em consideração na seleção de materiais para o projeto de produtos a percepção, pois, deve-se ir além das questões funcionais e levar em consideração também as necessidades fisiológicas do usuário, ou seja, devem ser incluídos no processo de seleção de materiais aspectos psicológicos, relacionados as funções simbólicas, que são determinadas pelos aspectos, psíquicos e sociais do uso (LÖBACH, 2001).

Estando a seleção de materiais em consonância com a realidade do desenvolvimento de produtos voltados para essa perspectiva, funcional e simbólica a utilização da tecnologia da microencapsulação se apresenta como uma alternativa para o design de produtos inovadores. Ela envolve os dois aspectos, pois, se utiliza de materiais que podem agregar aos produtos características diferenciadas, visto que oferecem a opção de atribuir, além da funcionalidade, a percepção aos produtos que vierem a ser manufaturados. Nesse sentido, é possível microencapsular uma ampla gama de substâncias pela combinação de materiais de núcleo e membrana, conferindo assim características perceptivas e funcionais desejáveis, responsáveis por conferir as propriedades relacionadas à natureza do produto (BÔNE *et al.*, 2011; GHOSH, 2006; MONLLOR; BONET; CASES, 2007; RODRIGUES *et al.*, 2009).

Os avanços científicos atuais na área de microencapsulação estão sendo usados para o desenvolvimento de inovação em produtos têxteis (BEZERRA *et al.*, 2019; HU *et al.*, 2019; JIAO *et al.*, 2019; PAN *et al.*, 2019; PURWAR, 2019; ABDELKADER *et al.*, 2018; SOARES-LATOUR *et al.*, 2017). Nesse cenário, as pesquisas e aplicações na área de microencapsulação têm grande potencial e têm se apresentando como alternativa para atingir resultados satisfatórios no que diz respeito ao encapsulamento de fragrâncias e substâncias ativas, mas especificamente no setor, de acabamentos têxteis com fragrâncias e tem sido um importante alvo comercial e um desafio, pois sensibilizar os consumidores por meio do olfato gera grande interesse nos clientes para a compra de produtos com perfume (SAIFULLAH *et al.*, 2019; VELMURUGAN, 2017; ZHAO *et al.*, 2019).

Nesse sentido, a seleção de materiais para o design de produtos com uso da microtecnologia configura-se como uma estratégia em busca da inovação focada nesses dois fatores, funcionais e simbólicos, ao passo que além de se utilizar de uma nova tecnologia, ampliam as características simbólicas relacionadas a natureza do produto. Como consequência, esses produtos podem trazer novas sensações para os usuários conjuntamente com características funcionais.

1.1 JUSTIFICATIVA

Aplicações industriais de microencapsulação foram introduzidas comercialmente pela primeira vez no final da década de 1950 na produção de papéis carbono (AZIZI; CHEVALIER; MAJDOUB, 2014; BÔNE *et al.*, 2011; BOH; SUMIGA, 2008; MADENE *et al.*, 2006; MONLLOR; BONET; CASES, 2007; GHOSH, 2006; HONG; PARK, 1999; SAIFULLAH *et al.*, 2019), lançado pela National Cash Register, seu funcionamento consistia em aplicar uma pressão no papel por meio da escrita, as cápsulas eram quebradas, o corante libertado num papel contendo argila ácida, o que torna o corante visível (BÔNE *et al.*, 2011). Desde então, a utilização de microcápsulas tem sido explorada pelas indústrias agrícola, alimentar, cosmética, têxtil, farmacêutica, química e impressão industrial (ABDELKADER *et al.*, 2018; ABKENAR; MALEK, 2012; ASBAHANI *et al.*, 2015; AZIZI; CHEVALIER; MAJDOUB, 2014; BEZERRA *et al.*, 2019; EL-RAFIE *et al.*, 2016; GIRARDI *et al.*, 2018; KIM; LEE, 2014; BOH; SUMIGA, 2008; BÔNE *et al.*, 2011; EL NELSON, 2002; GHOSH, 2006; HONG; PARK, 1999; MADENE *et al.*, 2006; MONLLOR; BONET; CASES, 2007; SON; YOO; SHIN, 2014).

Na indústria têxtil, as aplicações comerciais de microcápsulas começaram a aparecer na década de 1990, mas, somente em 1999, a Dim foi a primeira empresa a lançar tecidos com microcápsulas enxertadas em fibras têxteis (BÔNE *et al.*, 2011). Desde sua introdução esse tradicional setor contribuiu para um aumento significativo no investimento em pesquisa para desenvolver tecidos funcionais, com um foco especial na agregação de valores, por meio da implementação de propriedades específicas dos materiais têxteis, revestindo-os com várias substâncias ativas para o desenvolvimento de produtos inovadores (BÔNE *et al.*, 2011; MONLLOR; BONET; CASES, 2007; PRATA; GROSSO, 2015; TEIXEIRA *et al.*, 2012). Por muito tempo as microcápsulas foram amplamente utilizadas com o foco na função prática, no entanto, a utilização das características perceptivas, ponto de vista visual, tátil e olfativo para o design de produtos surge como uma alternativa a ser explorada (ROSSI, 2012).

O estado da arte nas pesquisas sobre aplicação e durabilidade de microcápsulas tem focado tanto no material da membrana quanto no material ativo a ser encapsulado, buscando relacionar à tecnologia de encapsular material volátil e discutir suas propriedades de liberação para a posterior aplicação em produtos com

foco na função e percepção (BEZERRA *et al.*, 2019; JIAO *et al.*, 2019; SAIFULLAH *et al.*, 2019). Pesquisas também têm enfatizado a morfologia da superfície, o tamanho das partículas e a resistência ao calor de microcápsulas aromáticas (HE *et al.*, 2018; JIAO, S. *et al.*, 2019; SOARES-LATOUR *et al.*, 2017; ZHAO *et al.*, 2019). Conforme Zhao *et al.* (2019, p. 38, tradução nossa) “[...] as características e propriedades das microcápsulas são bem conhecidas por estarem relacionadas com o tamanho e distribuição das partículas; encontrar um método para o seu controle é essencial”,² por isso, pesquisas recentes têm se concentrado no controle do tamanho e distribuição das microcápsulas.

Sendo assim, a liberação controlada de aromas é encarada como um desafio para as indústrias que utilizam perfumes em seus produtos, devido ao fato da grande atração exercida por este tipo de produto com uma fragrância de longa duração nos consumidores (BEZERRA *et al.*, 2019; JIAO *et al.*, 2019; PEÑA *et al.*, 2012). Nesse caso, a utilização de microcápsulas tem se apresentado como alternativa no que diz respeito ao encapsulamento de óleos essenciais (OEs) e outras substâncias ativas. A microencapsulação é um dos métodos mais eficazes para atingir o objetivo de liberação controlada (BEZERRA *et al.*, 2019; HE *et al.*, 2018; JIAO *et al.*, 2019). Segundo Saifullah *et al.* (2019), estudos futuros poderiam ter ênfase nos mecanismos de liberação do aroma, na eficiência de aplicação, nas propriedades de material da membrana, e no comportamento do armazenamento do material encapsulado, desse modo, as pesquisas na área estariam sendo integradas com os avanços recentes e seriam rapidamente absorvidas pela indústria.

Dessa maneira, para que as microcápsulas sejam utilizadas efetivamente para o desenvolvimento de produtos funcionais e sensoriais, ainda existe uma lacuna nas pesquisas desenvolvidas, sendo que um dos fatores que ainda preocupa, é a velocidade de liberação desses óleos essenciais voláteis que geralmente são afetadas pelas diferentes condições ambientais. Há também lacunas em estudos com OEs que possam não liberar ou liberar de maneira precoce, além de membranas que podem apresentar comportamento de barreira (BEZERRA *et al.*, 2019; JIAO *et al.*, 2019; PEÑA *et al.*, 2012). Sendo assim, controlar esses óleos

² “[...] the characteristics and properties of microcapsules are well known to be related to particle size and distribution; finding a method for their control is essential”.

voláteis essenciais para ter liberação constante apresenta-se como um tema relevante para a investigação e discussão.

Por isso, a pesquisa se propõe a estudar a microencapsulação de óleos essenciais e a aplicação em tecidos utilizando um método de fácil aplicação, temática que se mostra promissora para o avanço das pesquisas na área, pois os principais ingredientes dos perfumes são instáveis e voláteis e os métodos disponíveis para a aplicação ainda podem ser aperfeiçoados, no que diz respeito aplicação. Existe ainda a questão de que os ingredientes ativos da fragrância muitas vezes perdem a sua atividade imediatamente ao serem armazenados ou durante o uso (BEZERRA *et al.*, 2019; SAIFULLAH *et al.*, 2019; HU *et al.*, 2011), nesse sentido, isolar essa substância no interior das microcápsulas possibilita um ambiente controlado e de entrega persistente destes ingredientes ativos e uma adequada aplicação pode ajudar a preservar essas propriedades.

Nesse sentido o foco desse trabalho é esclarecer essas dúvidas sobre conseguir encapsular um óleo essencial volátil e aplicar microcápsulas em tecido algodão por diferentes métodos e diferentes concentrações. Esta pesquisa busca ressaltar a importância de selecionar um método adequado de aplicação bem como a sua aplicação em tecido. Por isso, esse trabalho se propõe a verificar as condições e analisar a síntese de microcápsulas para posteriormente estudar seu comportamento quando aplicadas em tecido algodão por três diferentes métodos e em três diferentes concentrações de microcápsulas de óleo essencial de laranja para cada aplicação de maneira sistematizada e detalhada para avançar no estudo da seleção de materiais com a finalidade de aplicação em têxteis que podem ser utilizados para o desenvolvimento de produtos inovadores.

1.2 IDENTIFICAÇÃO DO PROBLEMA

1.2.1 Problema

É possível isolar a substância instável e volátil, óleo essencial de laranja (*Citrus sinensis*) (OEL), por meio de microencapsulação e otimizar a aplicação em tecido algodão por diferentes métodos para dotar ao tecido as propriedades do OEL?

1.2.2 Hipótese

Verificar se é possível realizar o processo de obtenção de microcápsulas de óleo essencial de laranja (*Citrus sinensis*) (MOEL) e dotar ao tecido algodão as propriedades do OEL quando aplicadas por diferentes métodos.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo Geral

Verificar as condições e analisar a síntese de MOEL e estudar seu comportamento quando aplicadas em tecido algodão.

1.3.2 Objetivos Específicos

- A. Estudar as propriedades do óleo essencial de laranja (*Citrus sinensis*) que podem ser utilizadas em tecido algodão.
- B. Sintetizar e caracterizar microcápsulas poliméricas com núcleo de OEL;
- C. Sistematizar os procedimentos e as condições para a síntese das microcápsulas poliméricas com núcleo OEL;
- D. Aplicar as microcápsulas poliméricas com núcleo de óleo essencial de laranja (*Citrus sinensis*) em tecido 100 % algodão por diferentes métodos;
- E. Sistematizar os procedimentos de aplicação das microcápsulas poliméricas com núcleo de óleo essencial de laranja (*Citrus sinensis*) em tecido algodão;
- F. Estudar o comportamento das microcápsulas aplicadas em tecido algodão;
- G. Avaliar no tecido as propriedades do OEL.

1.4 ESTRUTURA DO TRABALHO

Para o desenvolvimento dos objetivos elencados na pesquisa, o trabalho foi dividido em seis seções. A primeira, já apresentada trata-se da introdução da pesquisa. Na sequência, a revisão bibliográfica do trabalho, apresenta o embasamento teórico do trabalho, subdividido dois capítulos temáticos, óleos essenciais e microcápsulas. O procedimento experimental apresenta as etapas de

desenvolvimento da pesquisa, desde a síntese, passando pela caracterização e pela aplicação até os testes de fricção, de lavagem e de atividade antibacteriana para depois discutir os resultados. Por último são apresentadas as conclusões. O trabalho é encerrado pelas referências seguido do apêndice.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ÓLEOS ESSENCIAIS

Os óleos essenciais têm sido frequentemente adotados na sociedade moderna devido à sua diversidade de bioatividade, pela forte demanda por ingredientes naturais puros em muitos campos, por suas interessantes características físico-químicas com alto valor agregado, respeitando o meio ambiente, esse conjunto de atributos tem contribuído para sua grande popularidade e interesse científico (DO *et al.*, 2015; EL ASBAHANI, *et al.*, 2015; VELÁZQUEZ-NUÑEZ *et al.*, 2013; YEH *et al.*, 2011). Assim, grandes quantidades de OE são produzidas em todo o mundo para abastecer as indústrias de aromas e cosméticos e da saúde (DO *et al.*, 2015). São compostos naturais voláteis, caracterizados por um forte odor, com uma densidade geralmente inferior à da água e podem ser extraídos de diversas plantas aromáticas (BAKKALI *et al.*, 2008; CAMPOLO, *et al.*, 2014). Podem ser sintetizados por diferentes partes da planta, botões, flores, folhas, caules, ramos, sementes, frutas, raízes, ou casca de madeira, e são armazenados em células secretoras, cavidades, canais, células epidérmicas ou glândulas (BAKKALI *et al.*, 2008).

Apenas 10 % das espécies de plantas possuem OEs e por possuir essa característica são chamadas plantas aromáticas (EL ASBAHANI, *et al.*, 2015). Os OEs podem ser extraídos dessas plantas por diferentes métodos, o tipo de extração é escolhido de acordo com a localização do óleo na planta e de acordo com o objetivo da utilização, ou seja, a aplicação final (BAKKALI *et al.*, 2008; RUIZ; FLOTATS, 2014). Os rendimentos da extração podem variar em função das espécies e órgãos, mas o rendimento da extração é muito baixo (cerca de 1 %), o baixo rendimento da extração torna o OE uma substância altamente valiosa (EL ASBAHANI, *et al.*, 2015).

Para fins farmacêuticos e alimentares, os métodos de extração preferidos são a destilação por arraste de vapor e a prensagem a frio, esse último trata-se de um processo mecânico (RUIZ; FLOTATS, 2014). O óleo de laranja pode ser extraído pelo processo mecânico prensagem a frio, método tradicionalmente utilizado para extrair o OE de frutas cítricas (EL ASBAHANI, *et al.*, 2015). Após a prensagem a frio,

o óleo é obtido após a emulsão aquosa produzida passar por um processo de centrifugação, em que é obtida a essência vegetal (EL ASBAHANI, *et al.*, 2015).

2.1.1 Ação protetora

A ação protetora dos óleos essenciais já é conhecida na natureza, devido ao importante papel que desempenham nas plantas contra fungos, bactérias e insetos. Desde então, os compostos presentes nos óleos essenciais têm sido reconhecidos como componentes bioativos com atividade contra micróbios e potencial antioxidante (BADAWY; ABDELGALEIL, 2014; BAKKALI *et al.*, 2008; BEZERRA *et al.*, 2019; EL ASBAHANI *et al.*, 2015; GIRARDI *et al.*, 2018; PRAKASH *et al.*, 2015; SPECOS, *et al.*, 2010; VELÁZQUEZ-NUÑEZ *et al.*, 2013).

Por causa de sua composição química complexa, geralmente composta por mais de 100 compostos terpênicos diferentes, os OEs têm um amplo espectro de atividade biológica e antimicrobiana (antibacteriana, antifúngica, antimofa, antiviral, controle de pragas, repelentes de insetos)". (EL ASBAHANI *et al.*, 2015, p. 221, tradução nossa).³

Entre os produtos naturais, os óleos essenciais e seus componentes estão ganhando interesse como aditivos alimentares devido a sua classificação como substâncias seguras, podendo ser usados para evitar o crescimento de muitos micro-organismos patogênicos e deteriorantes em alimentos e são amplamente aceitos pelos consumidores por causa de sua relativa alta volatilidade, natureza efêmera e por ser biodegradável (PRAKASH *et al.* 2015; VELÁZQUEZ-NUÑEZ *et al.*, 2013). Devido a essas propriedades, estudos têm relatado a utilização dos óleos essenciais contra fungos e insetos na indústria de alimentos (ALOUÏ *et al.*, 2014; BADAWY; ABDELGALEIL, 2014; BEZERRA *et al.*, 2019; CALO *et al.*, 2015; GIRARDI *et al.*, 2018; NENGGUO; ZHOU, 2014; REGNIER, *et al.*, 2014; SPECOS, *et al.*, 2010), e também sua eficácia na ação do processo de degradação microbiológica (RUIZ; FLOTATS, 2014).

Para a sua eficácia na ação contra os micróbios em alimentos, segundo Velázquez-Nuñez *et al.* (2013), são necessárias concentrações mais elevadas do

³ "Because of their complex chemical composition, often composed of more than 100 different terpenic compounds, EOs have a broad biological and antimicrobial activity spectrum (antibacterial, antifungal, anti-moulds, antiviral, pest control, insect repellents)".

óleo, o que muitas vezes implica em grande impacto sensorial, causada pela alteração do sabor natural ou odor do alimento e dessa maneira, excede o sabor aceitável ou limiares de odor. Esse fator, que pode ser considerado de influência negativa quando se trata de aplicações em alimentos, em outros casos, pode ser considerado positivo, pois, o odor característico do óleo pode atuar como diferencial do produto, promovendo apelo sensorial.

Desse modo, os óleos essenciais já são reconhecidos por suas propriedades contra fungos, bactérias e insetos, além de possuírem forte apelo sensorial (BAKKALI *et al.*, 2008; BEZERRA *et al.*, 2019; EL ASBAHANI *et al.*, 2015; GIRARDI *et al.*, 2018; KIM; LEE, 2014; PRAKASH *et al.*, 2015; ROSSI; PALACIOS, 2013). Por isso estão sendo cada vez mais utilizados nas indústrias farmacêutica (analgésicos, sedativos, medicamentos anti-inflamatórios, anestésicos), sanitária (contra micróbios), cosmética, agrícola e alimentar (embalagens para a preservação de alimentos) e têxtil (proteção contra fungos, bactérias e insetos) (BAKKALI *et al.*, 2008; EL ASBAHANI, *et al.*, 2015; KIM; LEE, 2014; PRAKASH *et al.*, 2015; SPECOS, *et al.*, 2010; WALENTOWSKA; FOKSOWICZ-FLACZYK, 2013). Em muitos desses estudos, os óleos essenciais têm sido apresentados como alternativa ecológica aos produtos químicos. Segundo Purwar (2019, p. 281, tradução nossa), “os têxteis antimicrobianos ecológicos atraíram uma enorme atenção nos últimos anos devido ao seu potencial para reduzir a transmissão de infecções nos ambientes de saúde e melhorar o desempenho dos produtos de consumo.”⁴ Segundo El Asbahani *et al.* (2015, p. 221, tradução nossa), “eles também podem proporcionar uma agradável sensação de conforto psíquico aos pacientes, graças ao seu odor agradável”.⁵

O acabamento antimicrobiano, segundo Yip e Luk (2016) é o nome dado ao tratamento químico utilizado para destruir ou inibir o crescimento de organismos microscópicos. Essa proteção pode proporcionar aos têxteis duas funções diferentes: (1) proteção do usuário contra patógenos ou microrganismos geradores de odores, considerado um acabamento de higiene e se concentra no controle de

⁴ “eco-friendly antimicrobial textiles have attracted an enormous attention in recent years due to their potential for reducing the transmission of infection in healthcare environments and improving the performance of consumer products”.

⁵ “they could also provide a pleasant feeling of psychic comfort for patients thanks to their pleasant odor”.

infecções e bactérias indesejadas; (2) proteção do tecido contra danos causados por mofo, bolor ou microrganismos produtores de podridão, oferece proteção material contra a deterioração física ou o uso de vários acabamentos estéticos que controlam o desenvolvimento de odores (YIP; LUK, 2016).

Sendo assim, existe o interesse crescente na substituição de agentes antimicrobianos sintéticos por naturais, ou seja, os óleos essenciais estão cada vez mais difundidos como alternativa aos produtos químicos sintéticos para proteger o equilíbrio ecológico, estimulando a pesquisa de fontes vegetais e por consequência a seleção de materiais de origem vegetal, a fim de identificar novos compostos (BADAWY; ABDELGALEIL, 2014, BAKKALI *et al.*, 2008, GIRARDI *et al.*, 2018; KIM; LEE, 2014; NENGGUO; JIA; ZHOU, 2014, PRAKASH *et al.*, 2015, SALAZAR *et al.*, 2018).

Os têxteis antimicrobianos tornaram-se, por isso, muito importantes para a indústria e para os consumidores nos últimos anos. Acabamentos antimicrobianos não são essenciais apenas para roupas íntimas, meias, calçados e roupas esportivas, mas também roupas de proteção e tecidos industriais que são expostos a ambientes externos. Este tipo de tratamento pode aumentar o valor de mercado dos artigos de vestuário, atender aos requisitos técnicos e estender a manutenção de vários produtos têxteis. Os acabamentos antimicrobianos usados contra micróbios geradores de odores também são uma nova abordagem para reduzir a poluição ambiental, porque as roupas tratadas não precisam ser lavadas com muita frequência. (YIP; LUK, 2016, p. 20, tradução nossa).⁶

Nesse contexto, a necessidade de desenvolver conservantes alimentares à base de plantas surge como alternativa aos produtos químicos sintéticos no controle de perdas qualitativas e quantitativas de alimento por fungos, insetos e contaminação por microtoxinas, tornando-se uma prioridade de cientistas em todo o mundo (GIRARDI *et al.*, 2018; KIM; LEE, 2014; PRAKASH *et al.*, 2015). Nesse sentido, Walentowska; Foksowicz-Flaczyk (2013) e El Asbahani *et al.* (2015) relatam que a União Europeia por meio de novas legislações tem considerado a retirada de

⁶ “Antimicrobial textiles have therefore become very important to both the industry and consumers over the past several years. Antimicrobial finishes are not only essential for intimate apparel, underwear, socks, footwear, and athletic wear, but also protective clothing and industrial fabrics that are exposed to outdoor environments. This type of treatment can increase the market value of the apparel goods, address the technical requirements, and extend the serviceability of various textile products. Antimicrobial finishes used against odor-generating microbes are also a new approach for reducing environmental pollution because treated garments are not required to be washed very frequently.”

produtos baseados em substâncias excepcionalmente tóxicas para os seres humanos e o meio ambiente. “Portanto, há uma demanda crescente para substituir compostos antigos e nem sempre ambientalmente seguros por novos mais ecológicos” (WALENTOWSKA; FOKSOWICZ-FLACZYK, 2013, p. 407, tradução nossa).⁷ Nesse contexto, El Asbahani *et al.* (2015) destaca que na indústria alimentícia é crescente a utilização de OEs como conservantes de alimentos, na inovação em embalagens de alimentos e no combate a patógenos que geram intoxicações alimentares perigosas. Por isso, a atividade antimicrobiana bem conhecida e bem documentada dos OEs têm se mostrado uma alternativa na União Européia desde a proibição do uso de antibióticos sintéticos “[...] na alimentação do gado, devido ao surgimento de bactérias resistentes a antibióticos e sua possível transmissão do gado para os seres humanos”. (EL ASBAHANI, *et al.*, 2015, p. 221, tradução nossa).⁸ Segundo Salazar *et al.* (2018, p. 591):

[...] é imperativo investir na descoberta de novos produtos naturais biologicamente ativos que possam ser utilizados na pesquisa de modulação de antibióticos para auxiliar de forma mais efetiva no combate a agentes infecciosos, especialmente multirresistentes. (SALAZAR *et al.*, 2018, p. 591, tradução nossa).⁹

Segundo Girardi *et al.* (2018) os pesticidas sintéticos têm sido considerados o único meio eficaz disponível para controlar fungos e insetos que estragam os alimentos armazenados, no entanto, exposições a altos níveis de pesticidas sintéticos pelos trabalhadores dos armazéns podem causar bronquite, edema pulmonar e até a morte, existem pesquisas que comprovam que as exposições prolongadas podem levar a distúrbios motores da fala. Por isso, a busca por novas alternativas, como os pesticidas botânicos, surge como opção mais segura, eficaz e ecológica a ser explorada como controle integrado de pragas (GIRARDI *et al.*, 2018).

Dessa maneira, as atividades biológicas dos óleos essenciais passaram a atrair a atenção de comunidade científica para o desenvolvimento de produtos

⁷ “Therefore, there is a growing demand for replacing old and not always environmentally safe compounds with new more ecological ones”.

⁸ “[...] in livestock feed because the emergence of antibiotic resistant bacteria and their possible transmission from livestock’s to humans”.

⁹ “[...] it is imperative to invest in the discovery of new biologically active natural products which can be used in antibiotic modulation research to more effectively assist the fight against infectious agents, especially multiresistant ones”.

contra micróbios botânicos amigos do meio-ambiente, chamados de *eco-friendly*, que por serem de origem natural, seus componentes são considerados favoráveis ao meio-ambiente (EL ASBAHANI, *et al.*, 2015; GIRARDI *et al.*, 2018; PRAKASH *et al.*, 2015; SALAZAR *et al.*, 2018; VIUDA-MARTOS *et al.*, 2008).

Comprovada a ação dos óleos essenciais como protetores contra micro-organismos, já consolidada na indústria de alimentos, apresenta-se como alternativa para utilização em tecidos contra fungos e bactérias, auxiliando na proteção ao processo de degradação microbiológica. Isso se deve ao fato de que o processo de degradação microbiológica, que ocorre quando os produtos têxteis estão ainda em uso, causar sérios problemas funcionais, estéticos e de higiene, ocasionados principalmente por causa da deterioração têxtil, descoloração e odores (TOMSIC *et al.*, 2007).

Segundo El Asbahani, *et al.* (2015), o encapsulamento de OEs é utilizado na indústria têxtil para conseguir acabamentos e propriedades nos tecidos que poderiam não ser possíveis ou rentáveis, utilizando outras tecnologias.

Nos têxteis, a principal aplicação do encapsulamento são fragrâncias duráveis e que são delicadas para a pele. Outras aplicações incluem repelentes de insetos, corantes, vitaminas, agentes antimicrobianos, materiais de mudança de fase e aplicações médicas, como antibióticos, hormônios e outras drogas. (EL ASBAHANI, *et al.*, 2015, p. 221, tradução nossa).¹⁰

Essas propriedades podem ser conferidas aos têxteis que contêm fibras naturais, como por exemplo, o algodão, e podem ser utilizados para: acabamento e materiais de isolamento nas indústrias automotivas e de construção; produtos médicos; forro de sapatos; e para embalagem (WALENTOWSKA; FOKSOWICZ-FLACZYK, 2013).

Os problemas ocorrem quando esses tecidos estão expostos a fatores externos nocivos, alta umidade e temperatura. Como resultado ocorre insuficiente circulação de ar e maior crescimento de micro-organismos, especialmente mofo. O crescimento de fungos descontrolado completa a degradação dos tecidos naturais. Sendo assim, esses micro-organismos (fungos e bactérias), causam a degradação

¹⁰ "In textiles, the major application of encapsulation is durable fragrances and skin softeners. Other applications include insect repellents, dyes, vitamins, antimicrobial agents, phase-change materials and medical applications, such as antibiotics, hormones and other drugs".

da celulose, que é o componente principal de fibras naturais, como o algodão. Isto leva a perda de força e pode provocar a emissão de odores (WALENTOWSKA; FOKSOWICZ-FLACZYK, 2013).

De acordo com Badawy e Abdelgaleil (2014) os óleos essenciais podem agir para reduzir ou inibir totalmente o crescimento dos fungos. Os monoterpenos presentes nos óleos essenciais provocam a saída dos componentes do citoplasma, perda de rigidez e a integridade de suas paredes celulares, resultando no seu colapso e morte dos fungos (BADAWY; ABDELGALEIL, 2014).

O aroma inerente e a atividade antimicrobiana dos EOs também são comumente relacionados à estrutura química de seus componentes, à concentração na qual os componentes estão presentes e às interações entre eles que afetam suas propriedades bioativas (GIRARDI *et al.*, 2018).

A atividade antimicrobiana também pode ser provocada pelos compostos principais dos óleos essenciais ou devido a uma ação conjunta entre os efeitos dos compostos principais e dos presentes em menor quantidade (BADAWY; ABDELGALEIL, 2014). A ação antimicrobiana acontece pelo ataque à membrana celular, pois, os óleos essenciais são hidrofóbicos e podem entrar na camada da membrana celular e das mitocôndrias distorcendo a sua estrutura e tornando-as mais suscetíveis para a fuga de células (BADAWY; ABDELGALEIL, 2014). O vazamento das células é ocasionado pela acumulação de óleos essenciais na membrana celular e uma alteração posterior de eventos associados a membrana, aumentando a sua permeabilidade e induzindo a fuga de constituintes intracelulares vitais, bem como afeta a respiração celular e outros sistemas enzimáticos (HYLDGAARD *et al.*; 2012; BADAWY; ABDELGALEIL, 2014; BAKKALI *et al.*, 2008; PRAKASH, 2015).

Devido ao contato dos óleos essenciais com a pele quando aplicados em produtos têxteis, do mesmo modo como as aplicações na indústria alimentícia devem ser levados em consideração também o seu perfil de segurança (PRAKASH, 2015). Durante últimos anos uma série de óleos essenciais e os seus principais componentes foram estudados para estabelecer um perfil limite de segurança, para isso foram feitos inúmeros testes utilizando diferentes métodos de ensaio de toxicidade, como por exemplo, cutâneo, oral, inalação e óptico, os resultados mostraram não toxicidade ou baixa toxicidade em mamíferos na maioria dos casos (HYLDGAARD *et al.* 2012, PRAKASH, 2015). Componentes como o limoneno e o

linalol foram registradas pela Comissão Europeia para utilização como aromatizantes em gêneros alimentícios, devido ao seu não efeito tóxico em mamíferos (HYLDGAARD *et al.* 2012, PRAKASH, 2015; TAJKARIMI; IBRAHIM; CLIVER, 2010).

Em resumo, estudos apontam que os óleos essenciais isolados a partir de plantas possuem notáveis atividades antibacterianas, antifúngicas e inseticidas, podendo tornar-se alternativas a compostos sintéticos.

O óleo essencial de laranja foi selecionado para esta pesquisa, pois, possui essas ações específicas contra microrganismos mencionadas acima, a seguir serão abordadas as características específicas desse óleo.

2.1.2 Óleo essencial de laranja (*Citrus sinensis*)

O óleo essencial de laranja (*Citrus sinensis*) é um óleo cítrico, e assim como todos os outros dessa natureza, contém uma variedade extremamente ampla de compostos, podendo variar entre 20 e 60 (ALOUÍ *et al.*, 2014; RUIZ; FLOTATS, 2014). Os componentes dos aromas voláteis de plantas cítricas são encontrados em glândulas localizadas na superfície da casca de cítricos e representam 85-99 % de sua composição (ALOUÍ *et al.*, 2014, RUIZ; FLOTATS, 2014).

O óleo essencial extraído das cascas de laranja é composto por uma mistura de compostos voláteis que contém principalmente monoterpenos (limoneno: 32-98 %), hidrocarbonetos de sesquiterpeno, derivados oxigenados dos mesmos, bem como aldeídos alifáticos, álcoois e ésteres de ácido (ALOUÍ *et al.*, 2014, RUIZ; FLOTATS, 2014; RAZZAGHI *et al.*, 2019). Os principais componentes são monoterpenos, combinações de duas moléculas de isoprenos (C₅H₈), que representam cerca de 97 % do óleo essencial cítrico, as outras substâncias, álcoois, aldeídos e ésteres, representam entre 1,8-2,2 % dos óleos essenciais cítricos (RUIZ; FLOTATS, 2014).

Os óleos essenciais de laranja têm sido utilizados para fins medicinais desde o século IV (CALO *et al.*, 2015; RUIZ; FLOTATS, 2014). As propriedades antimicrobianas dos óleos essenciais cítricos são bem conhecidas e historicamente, os óleos essenciais de diferentes fontes têm sido amplamente promovidos por suas capacidades potenciais antimicrobianas (CALO *et al.*, 2015; RUIZ; FLOTATS, 2014). Uma vez que o componente principal dos óleos essenciais cítricos, como no caso o

de laranja, é limoneno, as propriedades químicas, físicas e biológicas deste composto afetam significativamente as propriedades do óleo, dessa maneira, o seu efeito antimicrobiano é atribuído ao limoneno, seu componente principal (RUIZ; FLOTATS, 2014).

Uma vantagem da utilização do óleo de laranja segundo Velázquez-Nuñez *et al.* (2013) é que a colheita do gênero *Citrus*, da qual a laranja faz parte, é a maior do mundo (100 milhões de toneladas cúbicas por ano), da qual as laranjas são responsáveis por 60 % e desse volume total de produto. Segundo dados da Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura (FAO, sigla do inglês, The Food and Agriculture Organization of United Nations) a produção de laranjas em 2017 foi de mais de 73 milhões de toneladas (FAOSTAT, 2019).

Do total dessa produção, Razzaghi *et al.* (2019) apontam que aproximadamente 50 % é utilizada para a produção de sucos, gerando grande quantidade de subprodutos como cascas, sementes. Esse subproduto recuperado dos resíduos da laranja contém melaços cítricos, óleos terpênicos, ácido cítrico, pectinas e óleo essencial (Razzaghi *et al.*, 2019) que são considerados poluentes, ou seja, um incômodo para o meio ambiente, principalmente quando não são descartados de maneira correta (ODUNTAN; ARUEYA, 2019). Por isso, cresce a importância no aproveitamento desse resíduo que segundo e Velázquez-Nuñez *et al.*, (2013), representa aproximadamente 45 % da produção que se ficar disponível no ambiente pode criar problemas ambientais, sobretudo a poluição da água devido à presença de biomateriais como o óleo essencial, a pectina e os açúcares. O aproveitamento vem acontecendo, pois, “atualmente, os resíduos estão sendo reconhecidos como verdadeiras fontes de fibra alimentar e fenólicos, levando à sua utilização como suplementos alimentares e aromatizantes, entre outros”. (ODUNTAN; ARUEYA, 2019, p. 1, tradução nossa).¹¹

Por isso a utilização do óleo essencial da laranja representa uma diminuição do descarte desse material e conseqüente diminuição do impacto ambiental, tornando a cadeia de produção de laranjas mais sustentável.

Nesse contexto, da já existem pesquisas que apresentam aplicações de OEL com propriedades antibacterianas (AMBROSIO *et al.*, 2017; DEEPIKA, *et al.*, 2018;

¹¹ “in recent times, these are being recognized as veritable sources of dietary fibre and phenolics leading to its use as food supplements and flavourings among others”.

FISHER; PHILLIPS, 2006; GOULART *et al.*, 2018), antifúngicas (VELÁZQUEZ-NUÑEZ *et al.*, 2013; VIUDA-MARTOS *et al.*, 2008), inseticidas (KIM; LEE, 2014; ROSSI; PALACIOS, 2013) e contra parasitas (KATIKI *et al.*, 2017).

De acordo com Goulart *et al.* (2018), o limoneno, principal constituinte do OEL é responsável pela ação inibitória sobre bactérias como por exemplo, a *Escherichia coli*, responsável por infecções urinárias. Nesse sentido, os OEs que contêm o limoneno, como o OEL pode ser utilizado como antisséptico (GOULART *et al.*, 2018). Nos estudos de Ambrosio *et al.* (2017) os óleos cítricos apresentaram maior atividade sobre bactérias como o *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*. De acordo com Fisher e Phillips (2006), os OEs de cítricos e, particularmente, seus componentes como o linalol, possuem propriedades antibacterianas tanto na forma direta de óleo quanto na forma de vapor para bactérias como a *Staphylococcus aureus* e a *Escherichia coli*.

O estudo apresentado por Deepika, *et al.* (2018, p. 283) propõe a utilização das cascas da laranja *Citrus sinensis*, que embora sejam consideradas resíduos, possuem as propriedades de alimento que pode ser utilizado como medicamento, ou seja, propriedades nutracêuticas, devido à presença de:

[...] componentes com propriedades antioxidantes benéficas aos sistemas hospedeiros sem toxicidade, mas que servem como pró-oxidantes contra patógenos bacterianos e induzem estresse oxidativo através da geração de espécies reativas de oxigênio para causar a morte das bactérias. (DEEPIKA, *et al.*, 2018, p. 283, tradução nossa).¹²

Assim, o estudo Deepika, *et al.* (2018) tenta explorar o mecanismo das atividades antibiótica e antibiofilme¹³ presente na casca da laranja *Citrus sinensis* para que possa ser usada isoladamente ou em combinação com outros antibióticos para controlar e tratar infecções bacterianas potencialmente fatais ou as condições clínicas associadas sem quaisquer efeitos adversos.

A capacidade antifúngica do OEL também tem sido atribuída principalmente à presença de componentes como, limoneno, linalol ou citral (ALOUÍ *et al.*, 2014). Os

¹² “[...] beneficial antioxidant properties to the host systems without toxicity but they serve as pro-oxidants against bacterial pathogens and induce oxidative stress through generating reactive oxygen species to cause death of the bacteria”.

¹³ “Os biofilmes podem ser definidos como comunidades de micro-organismos que vivem aderidos a uma superfície e envoltos numa complexa mistura de compostos tais como proteínas, polissacarídeos e DNA extracelular” (HENRIQUES; VASCONCELOS; CERCA, 2013, p. 27-28).

estudos de Velázquez-Nuñez *et al.* (2013) demonstraram a eficácia contra fungos quando expostos ao vapor com OEL. Do mesmo modo Viuda-Martos *et al.* (2008) comprovaram a atividade antifúngica do OEL em alimentos, considerando-o como uma alternativa adequada aos aditivos químicos para o uso na indústria de alimentos.

Quanto às propriedades como inseticida, Kim e Lee (2014) apresentaram estudos com óleo essencial de laranja tem suas atividades inseticidas reconhecidas e comprovadas e é reconhecido como seguro pelos Estados Unidos Food and Drug Administration (FDA). O óleo essencial de laranja possui forte atividade contra alguns insetos e os seus componentes podem ser potenciais candidatos a novos inseticidas (KIM; LEE, 2014; ROSSI; PALACIOS, 2013).

No estudo apresentado por Kim e Lee (2014) o óleo essencial de laranja (*Citrus cinensis*) obtido por prensagem a frio e composto por 96,5 % de limoneno contribuiu para atividade inseticida elevada. Além disso, os componentes secundários, tais como linalol, β -mirceno, e α -pineno mostraram também boas atividades. Muitos óleos essenciais de plantas contêm uma variedade de terpenos, tais como mirceno, pineno, terpineno, limoneno, p-cimeno, e felandreno, geraniol, linalol, mentol, borneol, carvacrol, citral, citronelal, eugenol e pulegona, segundo os autores, esses compostos voláteis são úteis como inseticidas (KIM; LEE, 2014; ROSSI; PALACIOS, 2013).

Os resultados apresentados por Kim e Lee (2014), juntamente com os resultados de estudos anteriores, sugerem que o óleo essencial de laranja e os seus componentes têm o potencial de ser inseticidas para o controle de pragas em produtos armazenados, os quais ocorrem em espaços fechados, tais como caixas de armazenagem, estufas, ou edifícios, mas, segundo os autores, o desenvolvimento de formulações é necessário para melhorar a potência e estabilidade, para estabelecer uma padronização para os produtos à base de óleos essenciais de controle de qualidade e para reduzir os custos de fabricação.

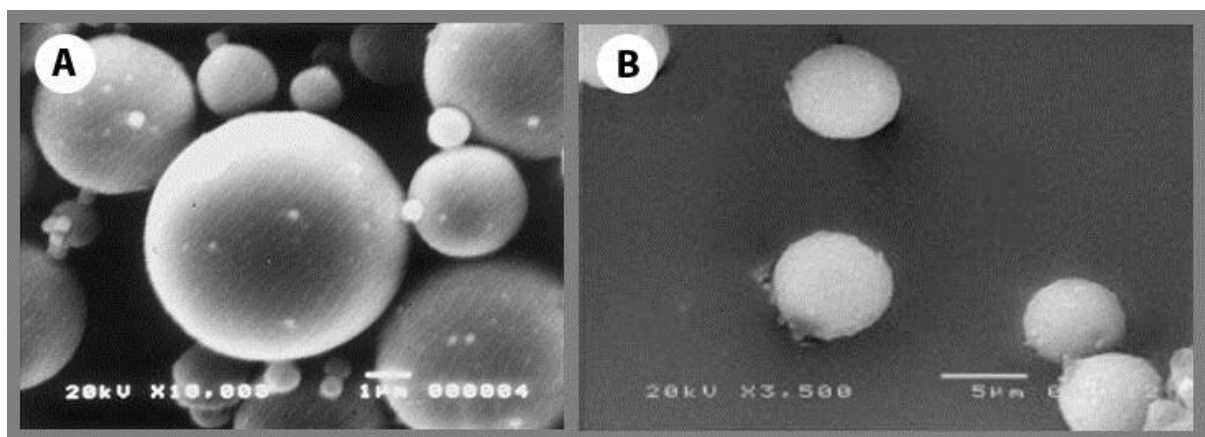
Nesse sentido, uma das alternativas para a utilização de óleos essenciais de laranja microencapsulados é como inseticida botânico, pois, segundo Prakash *et al.* (2015) a tecnologia de microencapsulação pode auxiliar na aplicação, sendo um método economicamente viável, rápido e eficaz, e que deixa resíduos mínimos (PRAKASH *et al.*, 2015).

Katiki *et al.*, (2017) relatam que vários estudos vêm sendo realizados com óleos essenciais de plantas para avaliar sua atividade para o tratamento de infecções parasitárias em pequenos ruminantes como alternativa a anti-helmínticos comerciais. O estudo de Katiki *et al.*, (2017, p. 651) obteve resultados que demonstram que os óleo essencial das cascas de laranja *Citrus sinensis* foi eficaz no combate das infecções parasitárias em ovelhas infectadas, concluindo que “sua atividade contra esse parasita pode estar associada ao seu principal componente limoneno (96 %), que parece inibir o crescimento e a diferenciação celular e, conseqüentemente, a embriogênese dos ovos de helmintos” (Katiki *et al.*, (2017, p. 651, tradução nossa).¹⁴

2.2 MICROCÁPSULAS

A microencapsulação é uma tecnologia de proteção para encapsular substâncias ativas, funcionais, sensíveis ou voláteis para formar microcápsulas (Figura 1) (FEI *et al.*, 2015; GHOSH, 2006; HONG; PARK, 1999; HWANG *et al.*, 2006a; HWANG *et al.*, 2006b). Segundo Neubauer, Poehlmann e Fery, (2014) é o processo que consiste em revestir um material de dimensões microscópicas inteiramente por outro.

Figura 1 – Imagens de microcápsulas obtidas por MEV. (A) microcápsulas de melamina-formaldeído contendo óleo de migrin. (B) microcápsulas de melamina-formaldeído contendo óleo de menta.



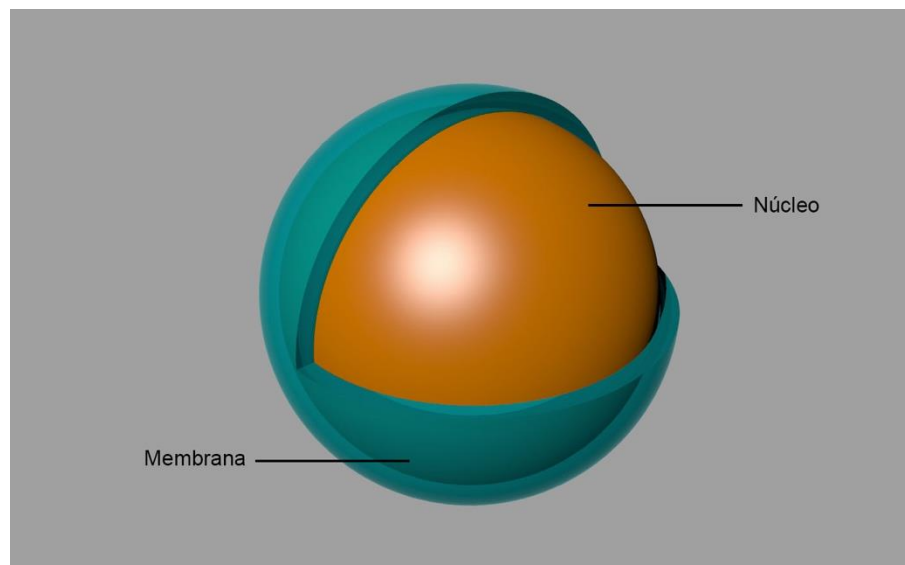
Fonte: (A) Fei *et al.* (2015) e (B) Hwang *et al.* (2006b)

¹⁴ “its activity against this parasite can be associated with its major component limonene (96 %), which appears to inhibit cell growth and differentiation and consequently embryogenesis of helminth eggs”.

Os termos “micropartículas” e “nanopartículas” referem-se a partículas onde as dimensões da partícula são medidas em micrômetros e nanômetros, respectivamente. As partículas de 1-1000 nm são chamadas de nanocápsulas e as que estão entre 1–1000 μm de microcápsulas (SAIFULLAH, *et al.*, 2019; SALAÜN; VROMAN; ELMAJID, 2012). No nanoencapsulamento o tamanho varia de 1 nm a várias centenas de nanômetros de diâmetro e na microencapsulação de 1 μm a várias centenas de micrômetros de diâmetro (SAIFULLAH, *et al.*, 2019). A microencapsulação pode ser definida como uma técnica que permite que uma substância ativa seja aprisionada por uma membrana uma escala muito pequena, tipicamente na faixa de tamanho de 1-1000 μm de diâmetro (SALAÜN; VROMAN; ELMAJID, 2012).

A microencapsulação de materiais sólidos, líquidos ou gasosos, resulta em um pó sólido que é vantajoso em muitas aplicações, esses materiais podem ser encapsulados formando o núcleo da microcápsula, o material do núcleo pode também ser denominado como material de carga ou ativo (AZIZI; CHEVALIER; MAJDOUB, 2014; HWANG *et al.*, 2006). Microcápsulas possuem forma esférica ou irregular e são divididas em duas partes (Figura 2): o núcleo (parte intrínseca) que contém o ingrediente ativo e a membrana (parte extrínseca) que protege o núcleo de maneira permanente ou temporária do ambiente externo (NEUBAUER; POEHLMANN; FERY, 2014; ROSSI, 2012).

Figura 2 – Estrutura da microcápsula.



Fonte: elaborado pelo autor.

O revestimento da microcápsula também pode ser denominado além de membrana, invólucro, parede ou casca (HWANG *et al.*, 2006a; HWANG *et al.*, 2006b; ROSSI, 2012). As membranas são tipicamente compostas de matrizes de polímeros sintéticos ou naturais, utilizados pela sua capacidade de formar uma película, é importante que esses materiais não reajam com os utilizados no núcleo (HWANG *et al.*, 2006a; HWANG *et al.*, 2006b; PARK; SHIN; LEE, 2001), por isso a importância de escolher o material da membrana em função da natureza do material do núcleo (SAIFULLAH, *et al.*, 2019).

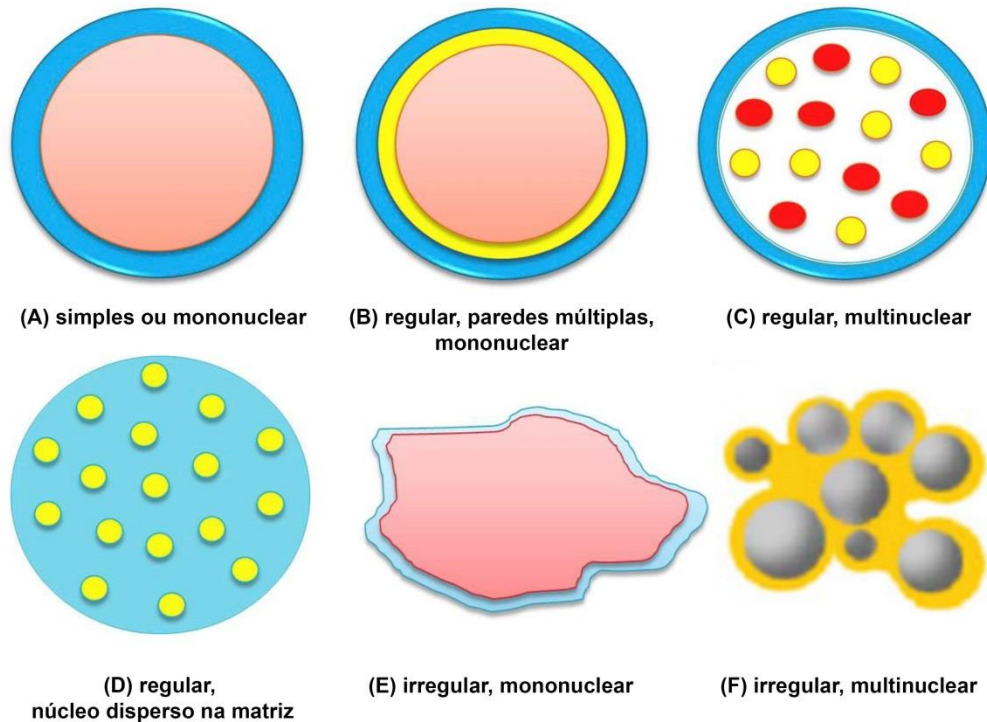
Os materiais da membrana determinam a estabilidade das microcápsulas, a eficiência do processo, pois permitem a liberação de substâncias funcionais e o grau de proteção para o núcleo, ou seja, servem para proteger e isolar eficazmente o material do núcleo do ambiente externo para evitar sua volatilização e deterioração (BAKRY *et al.*, 2016; FEI *et al.*, 2015; GIRARDI *et al.*, 2018; HONG; PARK, 1999; HWANG *et al.*, 2006b).

A morfologia das microcápsulas (tamanho e forma) depende do material do núcleo, pois é resultado da deposição do material da membrana sobre o núcleo, além disso, o método utilizado para sintetizar as microcápsulas também influencia na morfologia das microcápsulas (BAKRY *et al.*, 2016; SAIFULLAH, *et al.*, 2019). Por isso, as características das microcápsulas que contém óleos aromáticos, tais como morfologia e distribuição de tamanho de partícula, dependem das condições de preparação como o tipo de emulsionante utilizado e a viscosidade do material de núcleo (HWANG *et al.*, 2006a).

Levando em consideração os aspectos morfológicos, existem diferentes tipos de microcápsulas (Figura 3): (A) simples ou mononuclear; (B) regular, paredes múltiplas, mononuclear; (C) regular, multinuclear; (D) regular, núcleo disperso na matriz; (E) irregular, mononuclear; e (F) irregular, multinuclear (BAKRY *et al.*, 2016; GIBBS *et al.*, 1999; CAPABLANCA (2013); SAIFULLAH, *et al.*, 2019).

As microcápsulas executam as funções de proteção de materiais instáveis dentro de um ambiente particular e a liberação de substâncias funcionais a uma velocidade controlada (AZIZI; CHEVALIER; MAJDOUB, 2014; HWANG *et al.*, 2006b). Com o foco na velocidade controlada, um grande número de técnicas de microencapsulação têm sido desenvolvidas para a liberação controlada de ingredientes ativos (HWANG *et al.*, 2006a; SAIFULLAH *et al.*, 2019; TEIXEIRA *et al.* 2012).

Figura 3 – Diferentes formas de microcápsulas (morfologia).



Fonte: Adaptado de Saifullah *et al.*(2019) e Capablanca (2013), tradução nossa.

Existem diferentes métodos que podem ser utilizados para sintetizar microcápsulas, de acordo com Salaün (2016), são mais de 200 métodos de microencapsulação descritos na literatura científica e nas patentes, porém, a maioria deles inclui três etapas básicas: o isolamento dos componentes do núcleo, a formação de micropartículas e o endurecimento da membrana. Os métodos de microencapsulação são basicamente modificações de três técnicas básicas: separação de fases, *spray drying* e extração/evaporação de solvente (VILA; CHAUD; BALCÃO, 2015).

Para a seleção do método adequado de síntese a ser utilizado deve-se levar em consideração: as características desejadas (propriedades físicas e químicas do núcleo e dos materiais de revestimento); a aplicação pretendida ao final do processo; o custo do processamento; uso de solventes orgânicos para a saúde; e as considerações ambientais (SALAÜN, 2016; VILA; CHAUD; BALCÃO, 2015).

A diferença entre os métodos está no tipo de membrana, ou seja, o modo como o agente ativo é encapsulado durante a formação das microcápsulas, que pode ser de natureza mecânica/física, química ou físico-química (VILA; CHAUD; BALCÃO, 2015; SALAÜN, 2016).

Na indústria têxtil, geralmente são utilizados os métodos químicos e físico-químicos, pois, os processos mecânicos levam à formação de partículas com um diâmetro médio muito grande para uma aplicação têxtil (SALAÜN, 2016; SOARES-LATOUR *et al.*, 2017). Para as aplicações têxteis, é importante que as microcápsulas apresentem algumas características como: tamanho entre 1 e 40 μm ; estabilidade térmica de até 150 ° C; e por fim, robustez mecânica para suportar as condições de deposição em têxteis e resistir aos ciclos de lavagem (SOARES-LATOUR *et. al.*, 2017). Essas características podem ser obtidas em microcápsulas utilizando-se o método de polimerização *in situ* com formaldeído, uréia e melamina (SOARES-LATOUR *et. al.*, 2017).

Por isso, a escolha do polímero para a membrana das microcápsulas depende da aplicação considerada, bem como dos processos necessários. Entre as vantagens da utilização de polímeros, segundo Kaur *et al.* (2018) estão: “baixa reatividade para o material do núcleo, o fácil manuseio, manutenção de baixa viscosidade em altas concentrações, dispersão efetiva de moléculas ativas retidas e proteção da atividade molecular desejada. Essas propriedades estão entre as vantagens do uso de polímeros em membranas de microcápsulas cujo objetivo é a liberação controlada de aromas (KAUR *et al.*, 2018). Na seleção do polímero para a membrana, para aplicação em têxteis, deve-se levar em consideração as características do polímero da membrana, devem ter propriedades termomecânicas suficientes para resistir as pressões térmicas e mecânicas durante o processo de microencapsulação e posteriormente do uso diário pelo consumidor (KAUR *et al.*, 2018). Segundo Bezerra, *et al.*, (2019), a utilização de um tecido compatível com o polímero pode ser uma alternativa para controlar a liberação do material ativo da microcápsula.

Em especial, a proteção de óleos aromáticos como material suscetível ao ambiente exterior feita por microencapsulação têm recebido atenção, pois, pode aumentar a estabilidade do óleo (ESCOBAR *et al.*, 2018, FEI *et al.*, 2015; HWANG *et al.*, 2006b, SAIFULLAH, *et al.*, 2019), devido a sua capacidade de liberar a substância ativa por um mecanismo adequado e de possuir estabilidade e resistência mecânica suficiente (FEI *et al.*, 2015; HONG; PARK, 1999; HWANG *et al.*, 2006b; PARK; SHIN; LEE, 2001). Materiais de membrana mais utilizados para a microencapsulação de óleos são polímeros sintéticos e biomateriais naturais (BAKRY *et al.*, 2016).

Os principais métodos utilizados para a síntese de microcápsulas com membrana de polímeros, núcleo aromático e aplicação em têxteis são: (1) químico: polimerização *in situ* e (2) físico-químicos: coacervação de fase simples e complexa, e secagem por pulverização (NELSON, 2013; KAUR *et al.*, 2018; SALAÜN, 2016; SOARES-LATOURE *et al.*, 2017).

2.2.1 Microencapsulação de óleos essenciais

Devido a restrições técnicas, o desafio para o encapsulamento de OEs é mantê-los dentro das microcápsulas durante o armazenamento, pois os perfumes são misturas de baixo peso molecular e matérias-primas frequentemente reativas, sendo assim, eles podem perturbar o processo de formação da microcápsula ou podem se difundir facilmente através de seu invólucro (BÔNE *et al.*, 2011; SAIFULLAH *et al.*, 2019).

Segundo Hu *et al.*, (2011) até 2011 existiam poucos estudos que procuravam microencapsular óleos essenciais para diminuir a sua volatilidade, melhorar a estabilidade e proporcionar a liberação controlada de ingredientes, com propriedades perfumadas. Kaur *et al.* (2018), relata que os perfumes são um dos ingredientes indispensáveis nas indústrias de alimentos e tecidos, por isso a liberação controlada de aromas continua sendo um foco de pesquisa na indústria de aromas e fragrâncias. Nesse contexto, este trabalho pode contribuir com essa área de estudo científico e tecnológico, pois a volatilidade do óleo, propriedade essencial para fornecer uma resposta olfativa, também é considerada uma desvantagem quando o objetivo é a preservação do aroma (EL-RAFIE *et al.*, 2016; GIRARDI *et al.*, 2018; KAUR *et al.*, 2018).

Para resolver essas restrições, relativas ao material a ser encapsulado, a microencapsulação de OEs aromáticos desempenha papéis importantes, como por exemplo: captura a fragrância na sua forma original com alteração mínima e máxima retenção; protege a fragrância a partir da interação com um ambiente não controlado e da liberação prematura durante o armazenamento; e libera completamente a fragrância, quando desejado (BÔNE *et al.*, 2011; KAUR *et al.*, 2018; SAIFULLAH *et al.*, 2019).

Sendo assim, deve-se dar atenção especial ao invólucro do material de núcleo (membrana), pois, este é o material que está suscetível ao exterior e pode aumentar a estabilidade da microcápsula.

[...] a permeabilidade da parede da microcápsula também pode levar à perda de ingredientes ativos do núcleo durante o processamento e armazenamento, e isso é especialmente problemático para materiais de núcleo voláteis, tais como óleos de perfume. (LONG *et al.*, 2019, p. 40, tradução nossa).¹⁵

A membrana polimérica geralmente tem uma parte permeável com alta porosidade e uma parte menos permeável com baixa porosidade, a porosidade da parede é o que determina o comportamento de liberação dos materiais do núcleo (PARK; SHIN; LEE, 2001).

A resina de melamina-formaldeído (MF) é um dos materiais de revestimento preferidos para a fabricação de microcápsulas, pelos seguintes fatores: dureza elevada e robustez mecânica, excelente resistência térmica, resistência à água, resistência às intempéries e ao ar livre e ainda existe a possibilidade ilimitada de coloração (FEI *et al.*, 2015; HE, *et al.*, 2018;). Preparar microcápsulas de resina de MF para o material da casca de óleos aromáticos aumenta a durabilidade do perfume (HONG; PARK, 1999; HWANG *et al.*, 2006b), além disso, segundo Fei *et al.* (2015), a resina de MF curada não é tóxica e pode ser utilizada tanto em ambiente úmido como seco.

Assim, a resina de MF tem sido amplamente estudada e aplicada na elaboração de produtos funcionais, tais como as microcápsulas que contêm óleos essenciais, e devido ao seu excelente desempenho seus campos de aplicação estão sendo expandidos (FEI *et al.*, 2015; LONG *et al.*, 2019).

Segundo Rodrigues *et al.* (2009) a facilidade de liberação do aroma presente no núcleo da microcápsula está diretamente relacionada com o tamanho da microcápsula, quando maior, mais fácil é o rompimento da membrana.

¹⁵ “[...] permeability of the microcapsule wall can also lead to loss of active ingredients from the core during processing and storage, and this is especially problematic for volatile core materials such as perfume oils”.

Por isso, Pan *et al.* (2012, p. 43, tradução nossa), apontam que “para a maioria dessas aplicações, as microcápsulas devem ter tamanho ótimo e resistência mecânica”.¹⁶

Nesse sentido, Zhao *et al.* (2019) também relatam que as características e propriedades das microcápsulas estão relacionadas com o tamanho e distribuição das partículas, por isso, encontrar um método para o seu controle é essencial.

Elas devem ser fortes o suficiente para permanecerem intactas durante a fabricação e processamento posterior, como secagem, bombeamento e mistura, mas também fracas o suficiente para serem rompidas quando necessário, particularmente para aplicações em liberação controlada de materiais do núcleo por forças mecânicas. (PAN, *et al.*, 2012, p. 43, tradução nossa).¹⁷

Um processo de microencapsulação controlado e preciso obtém microcápsulas com tamanho de partícula e distribuição desejável, isso só é possível, se durante o processo as necessidades sejam precisas e detalhadas pelo seu método de produção, isso se torna crucial para o desempenho das microcápsulas preparadas (FEI *et al.*, 2015). Segundo Fei *et al.* (2015), no entanto, ainda existem poucos estudos rigorosos e bons relatórios disponíveis sobre o processo de microencapsulação com MF. Segundo Fei *et al.* (2015), ainda existem conflitos e detalhes omitidos no processo de síntese, por isso, nesta pesquisa, as técnicas empregadas serão detalhadas até se obter um método claro de síntese de microcápsulas. Entre os vários métodos de microencapsulação para a encapsulação de óleos aromáticos são utilizados os métodos químicos, entre eles, a polimerização *in situ* (AZIZI; CHEVALIER; MAJDOUB, 2014; BÔNE *et al.*, 2011; FEI *et al.*, 2015; HE, *et al.*, 2018; HONG; PARK, 1999; HWANG *et al.*, 2006a; HWANG *et al.*, 2006b).

2.2.2 Polimerização *in situ*

A polimerização *in situ*, segundo Milošević, *et al.* (2017) é um dos métodos mais simples de microencapsulação e o mais frequentemente utilizado na indústria

¹⁶ “for most of these applications, the microcapsules should have optimal size and mechanical strength”.

¹⁷ “They should be strong enough to remain intact during manufacture and further processing, such as drying, pumping and mixing, but be weak enough in order to be ruptured when required, particularly for applications in controlled release of core materials by mechanical forces”.

gráfica, pois fornece cargas elevadas de agente ativo e sintetiza microcápsulas com boas propriedades mecânicas. Por isso o método com a utilização de MF para a membrana tem sido utilizado para encapsular uma ampla variedade óleos essenciais (ESCOBAR *et al.*, HE, *et al.*, 2018; 2018; HWANG *et al.*, 2006a, RODRIGUEZ *et al.*, 2016).

A polimerização *in situ* para a microencapsulação do óleo aromático baseia-se em pré-polímeros formados numa fase contínua (HWANG *et al.*, 2006a). Segundo Pan *et al.* (2012) a utilização de MF como membrana de microcápsulas depende da emulsificação para gerar gotas de óleo, isso pode ser obtido com a utilização de um homogeneizador ou um agitador, seguido de polimerização de MF na superfície de gotículas de óleo. Segundo Zhou *et al.* (2013) o tempo de emulsificação é responsável pelo tamanho das partículas das microcápsulas. “[...] com o aumento do tempo de emulsificação, o tamanho das gotas de líquido diminui gradualmente até que as gotas de líquido atinjam o mínimo e o tamanho das partículas tenda a ser uniforme”. (ZHOU *et al.*, 2013, p. 507, tradução nossa).¹⁸ Com relação a velocidade de agitação, segundo Zhou *et al.* (2013), com o aumento da velocidade de agitação, o tamanho das microcápsulas diminuem gradualmente e acabam se aglomerando.

O método de polimerização *in situ* é constituído de três etapas: a emulsificação de materiais do núcleo em que ocorre a estabilização de um sistema de emulsão óleo/água, resultando em gotículas; a preparação de pré-polímero; e síntese de microcápsulas (ESCOBAR *et al.*, 2018; SUN *et al.*, 2019).

[...] a solução de pré-polímero deve ser primeiramente formada em meio básico e a emulsão com a fase orgânica a ser encapsulada é preparada separadamente. Então, a policondensação prossegue em meio ácido, levando à formação de uma parede sólida e não permeável ao redor das gotículas do núcleo disperso. (SUN *et al.*, 2019, p. 873, tradução nossa).¹⁹

Nesse método, muitos tipos de reações de polimerização podem ser induzidas a acontecer na interface resultando em microcápsulas (ESCOBAR *et al.*,

¹⁸ “[...] with emulsification time increasing, the size of liquid drops decreases gradually until the liquid drops reaches to the minimum and particle size tends to be uniform”.

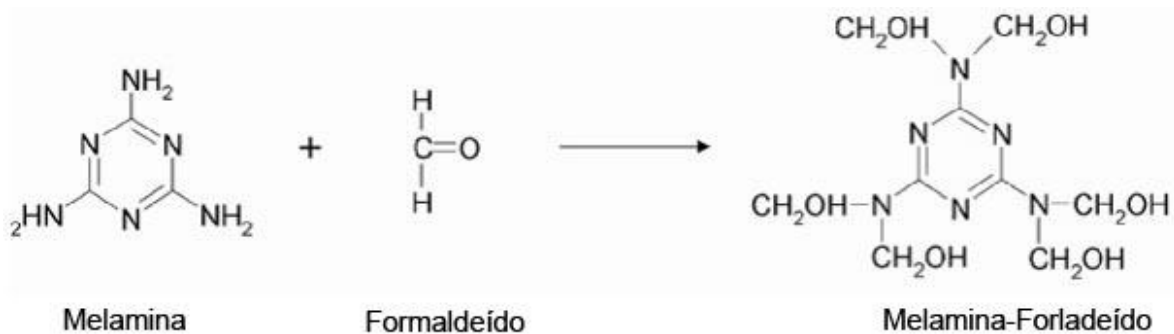
¹⁹ “[...] therefore, the prepolymer solution must be firstly formed in basic medium and the emulsion with the organic phase to be encapsulated is separately prepared. Then, polycondensation proceeds in acid medium, leading to the formation of a solid and non-permeable shell wall around the dispersed core droplets”.

2018; HWANG *et al.*, 2006b). É um método amplamente utilizado que permite o fabrico de microcápsulas a partir de dois líquidos imiscíveis (emulsão óleo/água) pela formação de paredes espessas de polímero em torno de gotas de líquido (AZIZI; CHEVALIER; MAJDOUB, 2014; ESCOBAR *et al.*, 2018; OLLIER; ALVAREZ, 2017).

O método tem várias vantagens, incluindo encapsulamento, rendimento elevado, baixo custo de preparação e facilidade de regulação do processo de encapsulamento, a utilização de resina de MF como material de parede também contribui para a durabilidade do aroma (HWANG *et al.*, 2006b).

A Figura 4 mostra a estrutura química do mecanismo de reação sugerido para melamina e formaldeído (HWANG, *et al.*, 2006).

Figura 4 – Estrutura química do mecanismo de reação sugerido para melamina e formaldeído.



Fonte: Modificado de Hwang *et al.* (2006).

2.2.3 Aplicações de microcápsulas

Desde sua primeira aplicação comercial, com o início da utilização de microcápsulas em têxteis buscando um efeito cosmético (hidratante), nasceu uma nova especialidade chamada cosmetotêxteis, uma consequência da fusão da utilização de cosméticos na indústria têxtil, através de várias técnicas, como a da microencapsulação, representando a abertura de um mercado de sucesso para várias empresas (ABDELKADER *et al.*, 2018; BÔNE *et al.*, 2011; NELSON, 2002; SON; YOO; SHIN, 2014). Nesse caso em particular as microcápsulas de membrana polimérica começaram a ser aplicadas sobre as fibras têxteis com um material de mudança de fase, desde então, esses materiais microencapsulados começaram a

ser amplamente utilizados tanto para desenvolver roupas termorreguladoras como para a implementação de outras propriedades específicas para materiais têxteis, revestindo-os com várias substâncias ativas (BEZERRA *et al.*, 2019; BÔNE *et al.*, 2011; KOZICKI *et al.*, 2013; MONLLOR; BONET; CASES, 2007). Aplicar microcápsulas em têxteis possui uma vantagem, pois permite aplicar as microcápsulas na forma de pó sólido por meio de um líquido, o que torna viável a sua deposição sobre as fibras têxteis (AZIZI; CHEVALIER; MAJDOUB, 2014; BEZERRA *et al.*, 2019).

Atualmente, os consumidores estão interessados roupas com diferentes funcionalidades (BEZERRA *et al.*, 2019). Nesse sentido, as fibras funcionais satisfazem necessidades de conforto e segurança dos consumidores e o uso de substâncias voláteis como os OEs agregam características relacionadas com a sensibilidade, para isso, necessitam de durabilidade, essa necessidade levou à introdução da microencapsulação como tecnologia para conferir longa duração às fragrâncias (BEZERRA *et al.*, 2019; HONG; PARK, 1999; EL-RAFIE *et al.*, 2016; HWANG *et al.*, 2006a; PEÑA *et al.*, 2012; SOLOMON *et al.*, 2012; SPECOS *et al.*, 2010).

Uma microcápsula fornece tanto espaço para armazenar uma certa quantidade de um agente funcional quanto um escudo protetor contra os efeitos da luz solar, umidade e oxigênio. A liberação do agente funcional ocorre por difusão através da parede da cápsula e/ou ruptura das microcápsulas. (SPECOS *et al.*, 2010, tradução nossa).²⁰

Segundo Bezerra *et al.* (2019), entre as vantagens da utilização de artigos têxteis como suportes para liberação controlada de aromas se encontram as seguintes propriedades: alta área de contato com a pele, capacidade de carga de fármacos, facilidade de aplicação, baixo preço, liberação por estimulação, biocompatibilidade e ser não alérgico e não-tóxico.

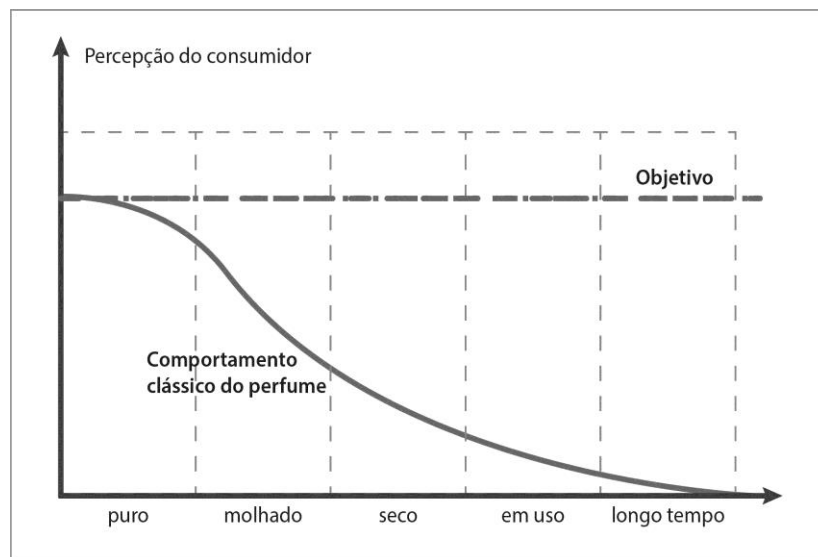
Segundo Pan *et al* (2012) uma característica importante nas microcápsulas é a sua resistência a lavagem, diretamente relacionada com a deposição na superfície do tecido após a lavagem, até que sejam rompidas por fricção mecânica e atrito com o tecido para liberar o aroma. Nesse sentido, as características de liberação de

²⁰ “A microcapsule provides both space for storing a certain amount of a functional agent and a protective shield from the effects of sunlight, moisture and oxygen. The release of the functional agent occurs by diffusion through the capsule wall and/or rupture of the microcapsules”.

substâncias funcionais a uma velocidade controlada e a proteção de materiais instáveis dentro de um ambiente particular têm feito com que técnicas de microencapsulação tenham sido utilizadas na indústria têxtil para a preparação de fibras funcionais (HU *et al.*, 2011; HWANG *et al.*, 2006a; HWANG *et al.*, 2006b).

Além da sensação de limpeza em tecidos, fragrâncias estão diretamente ligadas às emoções, memória e modo de vida, desse modo, um tecido que apresenta a difusão de uma fragrância é percebido como um critério de qualidade para os consumidores (BÔNE *et al.*, 2011; HEKKERT; SCHIFFERSTEIN, 2008; NORMAN, 2008; SCHÜTTE *et al.*, 2008). Segundo Bône *et al.* (2011), o comportamento clássico do perfume faz com que seu desempenho olfativo seja rapidamente perdido durante a lavagem e isso continua após a secagem, durante o uso e vai diminuindo ao longo do tempo (Figura 5).

Figura 5 – Comportamento do perfume e o desempenho esperado pelos consumidores.



Fonte: Bône *et al.* (2011, tradução nossa).

Um dos fatores mais importantes na impregnação de substâncias em tecidos é o tipo de fibra utilizada, a propriedade da fibra que constitui o tecido, por exemplo, o caráter hidrofílico, como o algodão, ou hidrofóbico, como o poliéster, afeta diretamente na absorção de substâncias (ALCÂNTARA; DALVIN, 1996).

O algodão, devido às suas estruturas de retenção de água hidrofílica, oxigênio e nutrientes pode ser um excelente meio de crescimento para microrganismos, tais como bactérias e fungos, por isso, as fibras naturais são mais

sensíveis (DONG *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2013), em contrapartida, as fibras sintéticas como o poliéster, apresentam resistência microbiana e essa tem sido apresentada como uma vantagem desde a sua introdução no mercado, ocasionado também uma diminuição da utilização de tecidos de algodão (SHAHID-UL-ISLAM; SHAHID; MOHAMMAD, 2013). Por esse motivo, o tecido selecionado para a pesquisa foi o algodão,²¹ pois, a utilização de microcápsulas contendo óleo essencial pode representar uma alternativa para enfrentar a contaminação microbiana (LIU *et al.*, 2013).

Em conjunto, existe um reforço da consciência de eco segurança do consumidor que revela uma tendência crescente para a utilização de materiais sustentáveis e *eco-friendly*, sendo assim, nos últimos anos, grande atenção tem sido dada para o desenvolvimento de produtos naturais, como no caso dos óleos essenciais para a indústria têxtil. Com base na biocompatibilidade, biodegradabilidade, não toxicidade, além de suas propriedades recentemente descobertas tais como repelente de insetos, desodorização e atividade antimicrobiana estão ganhando popularidade em todo o mundo para a produção de valor funcional agregado aos suportes têxteis (BEZERRA *et al.*, 2019; EL-RAFIE, *et al.*, 2016; SHAHID-UL-ISLAM; SHAHID; MOHAMMAD, 2013; SPECOS, *et al.*, 2010).

O algodão é um produto têxtil formado por fibras naturais obtidas da casca da semente do algodoeiro, possui cultivo barato, boa distribuição e muitas variedades, é também um tecido versátil, macio, respirável, fácil de tingir e lavar (CHEN; CHIANG, 2008; JONES, 2005; SHAHID-UL-ISLAM; SHAHID; MOHAMMAD, 2013). Existem duas formas principais de transformar a fibra em tecido: a tecelagem e a malharia; têxteis produzidos por outros métodos que são classificados como não-tecidos (JONES, 2005 e KIM, 2012).

A fibra de algodão é uma fibra natural amplamente utilizada na indústria têxtil e a mais tecida para a fabricação de peças que vão desde vestuário até roupas de cama (CEYLAN *et al.*, 2012; DONG *et al.*, 2015; SHAHID-UL-ISLAM; SHAHID; MOHAMMAD, 2013). A popularidade da fibra de algodão se dá principalmente, pois,

²¹ O tecido algodão utilizado na pesquisa é do tipo tecido plano de tear, criado segundo Jones (2005, p. 123) “pelo entrelaçamento de fios que se cruzam em ângulos retos, ou seja, os fios do comprimento (urdume) com os fios da largura (trama)”.

o tecido composto por essa fibra combina conforto (absorção, maciez e ventilação) e estética, além de ser uma fibra com boas propriedades mecânicas (resistente, tanto à fricção quanto à tração), biodegradável, *eco-friendly*, com excelente absorção de umidade (permeabilidade), boa transferência de calor e leve (ABKENAR; MALEK, 2012; KIM, 2012; CEYLAN *et al.*, 2012; CHEN; CHIANG, 2008; DONG *et al.*, 2015).

As microcápsulas podem ser aplicadas em têxteis como tecidos de algodão incorporada no próprio material, ou simplesmente transferido para o substrato por diferentes métodos, entre eles, impressão offset, jato de tinta, tingimento por esgotamento²², impregnação, pulverização e serigrafia (AZIZI; CHEVALIER; MAJDOUB, 2014; LIU *et al.*, 2013; MILOŠEVIĆ *et al.*, 2017). O resultado dos processos de aplicação seja por recobrimento ou pulverização pode enriquecer a propriedades do tecido e seu uso final (MILOŠEVIĆ *et al.*, 2017).

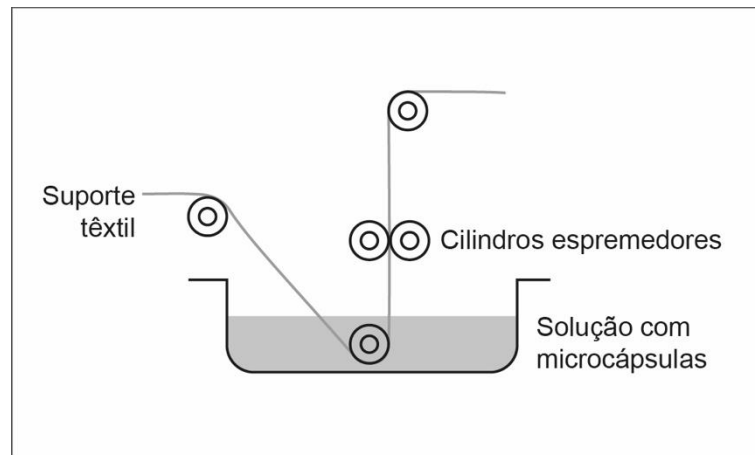
- Impregnação

O método mais comum para a aplicação de microcápsulas em tecidos é por meio da dispersão aquosa (BONET *et al.*, 2015; NELSON, 2002; RODRIGUES *et al.*, 2009). O método de impregnação consiste em mergulhar por um tempo determinado o tecido em uma solução contendo microcápsulas e o agente fixador, após o tecido é exprimido por cilindros, retirado e pode ser seco por diferentes métodos (AZIZI; CHEVALIER; MAJDOUB, 2014, HU *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2013; MONLLOR; BONET; CASES, 2007; ROSSI, 2012; SON; YOO; SHIN, 2014).

Similar aos processos de tingimento em têxteis, nesse processo a solução contendo microcápsulas é deslocada do banho para o tecido, ocasionado pelo contato frequente entre o banho e suporte têxtil, por meio da ação dos cilindros espremedores (BONET *et al.*, 2015; SALEM, 2010), conforme Figura 6. A utilização de resina conjuntamente no banho aquoso é utilizada para aumentar a durabilidade das microcápsulas sobre as fibras (MONLLOR; BONET; CASES, 2007; HOLME, 2007; ROSSI, 2012).

²² Tingimento em banho aquoso em que o corante é deslocado do banho para as fibras, havendo um contato frequente entre o banho e as fibras por meio da movimentação de um deles ou dos dois (SALEM, 2010).

Figura 6 – Método de impregnação



Fonte: Elaborado pelo autor.

Abdelkader *et al.* (2018) aplicaram microcápsulas com núcleo aromático de nerolina e membrana de poliuretano em tecido algodão por impregnação, a eficácia da aplicação foi comprovada, pois o tecido algodão tratado com microcápsulas perfumadas liberou progressivamente as microcápsulas e uma quantidade significativa de nerolina residual permaneceu até 40 ciclos de lavagem.

Son, Yoo e Shin (2014) aplicaram por impregnação microcápsulas com membrana de MF com núcleo de vitamina em fibras de algodão que permaneceram estáveis durante o processo de lavagem, fricção e passagem à ferro. Os autores relatam que baseado nos resultados dos experimentos “[...] pode-se concluir que a fixação de microcápsulas de vitamina E em algodão tingido pelo método de impregnação foi bastante confiável em termos de durabilidade das microcápsulas e estabilidade de cor dos tecidos tratados”. (SON; YOO; SHIN, 2014, p. 289, tradução nossa).²³

- Pulverização

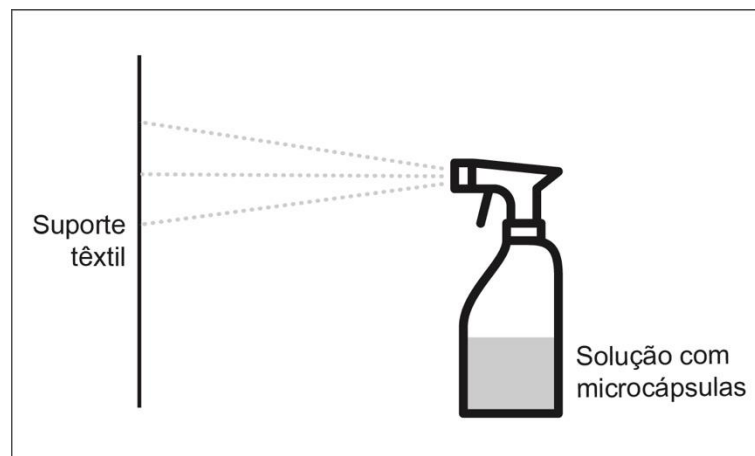
O método de pulverização utilizada para aplicação de microcápsulas em suportes têxteis consiste em utilizar equipamentos nos quais o líquido é bombeado sob pressão para um bico e parte-se ao ser lançado ao ar, por descompressão (AZEVEDO; FREIRE, 2006; BERETTA *et al.*, 2016).

²³ “[...] it can be concluded that the fixation of vitamin E microcapsules on dyed cotton knit by pad-dry-cure method was very reliable in terms of durability of microcapsules and color stability of the treated fabrics”.

A pistola tipo gravidade é um método comumente utilizado para pintura e aplicação de defensivos agrícolas, inclusive, nesses dois segmentos também são utilizados líquidos contendo microcápsulas (AZEVEDO; FREIRE, 2006; FERREIRA; VENDRAMIM; FORIM, 2012).

A válvula *spray* também tem sido utilizada para a aplicação de produtos contendo nanocápsulas em sua composição, como no caso de repelentes de insetos para aplicação em tecidos (FORGEARINI, 2014). As aplicações podem ser feitas utilizando-se diferentes equipamentos de pulverização. Uma das técnicas de pulverização consiste em colocar uma solução contendo as microcápsulas na pistola ou no recipiente com válvula *spray* e pulverizá-la sobre o tecido, conforme Figura 7.

Figura 7 – Método de pulverização



Fonte: Elaborado pelo autor.

- Serigrafia

A impressão por serigrafia é uma técnica versátil que pode ser aplicada em uma ampla gama de materiais, de superfícies, de tamanhos e de formas (FERRARA; BENGISU, 2014; ROSSI, 2012; XU *et al.*, 2019). Segundo Ocepek *et al.* (2012, p. 95, tradução nossa), “a serigrafia pode ser introduzida como um método alternativo de aplicação de microcápsulas às fibras têxteis”.²⁴

Caracterizado como um processo de impressão direta e permeográfica (Fernandes, 2003). A impressão ocorre pela transferência direta da pasta base com

²⁴ “screen printing can be introduced as an alternative method of applying microcapsules to textile fibres”.

microcápsulas²⁵ para o têxtil, papel ou outro material. Os princípios básicos da serigrafia estão ilustrados na Figura 8. Com a utilização de um rodo com tinta, pressionado em uma tela que contém uma matriz (estêncil) com áreas permeáveis à tinta (FERRARA; BENGISU, 2014).

Figura 8 – Princípios básicos da impressão por serigrafia: (A) Tinta, (B) Rodo de tinta, (C) Imagem (D) Matriz (E) Tela (F) Imagem impressa

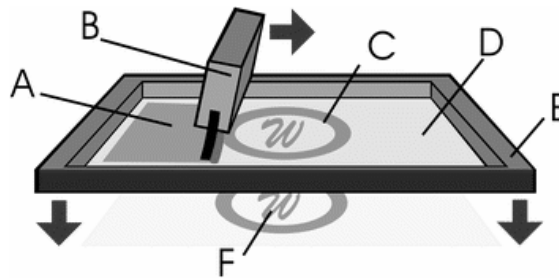


Imagem de Harry Wad, Fonte: WAD (2007).

Na preparação das telas para serigrafia os padrões a serem impressos também podem ser cortados manualmente em papel ou outro material para formar a matriz ou aplicados através de um processo fotoquímico que cobre com uma camada de polímero fotossensível da tela (FERRARA; BENGISU, 2014; FONSECA, 2008). Nesse processo, partes do estêncil expostas à luz não se aderem a tela e após lavagem com água deixam áreas permeáveis à tinta, adequadas à impressão, o resto do estêncil se torna duro e impermeável (FERRARA; BENGISU, 2014). A impressão pode ocorrer com a utilização de matrizes planas ou cilíndricas, segundo Ferrara e Bengisu (2014) a impressão rotativa utilizando cilindros ociosos pode fornecer altas velocidades de impressão.

Além da impressão em áreas determinadas por meio da utilização do estêncil, as microcápsulas podem ser aplicadas diretamente sobre a tela, entre as vantagens desse método de aplicação, conforme Kozicki *et al.* (2013), Ocepek *et al.* (2012) e Rossi (2012) aplicado como um método de impressão, as microcápsulas se distribuem de maneira uniforme sobre o tecido, resultando em superfícies resistentes a várias lavagens. “Aqueles com um diâmetro inferior a 10 μm comportam-se como pigmentos e são adequados para se ligarem a fios têxteis”. (OCEPEK *et al.*, 2012, p.

²⁵ Para aplicar microcápsulas em tecido por meio de serigrafia pode-se misturar as microcápsulas na tinta, no verniz ou na pasta base (JIAO *et al.*, 2019; MILOŠEVIĆ *et al.*, 2017; NELSON, 2002, ROSSI, 2012).

96, tradução nossa).²⁶ Além disso, Rossi (2012) salienta a versatilidade da aplicação, pois é um método fácil e acessível de realizar em pequena escala, mas que também pode ser utilizado em escala industrial. Por isso, a aplicação de microcápsulas por meio de serigrafia tem sido utilizada para o tratamento de tecidos (OCEPEK *et al.*, 2012; HU *et al.*, 2019; JIAO *et al.*, 2019; KOZICKI *et al.*, 2013; NELSON, 2002).

Nesse contexto, alguns estudos têm utilizado a serigrafia para aplicações de microcápsulas em têxteis: Hu *et al.* (2019) apresentaram um estudo com microcápsulas de membrana de MF para encapsular corante fluorescente e aplicar por serigrafia em tecido algodão; Jiao *et al.*, (2019) aplicou microcápsulas aromáticas com núcleo de capim limão (*citral*) sintetizadas por polimerização *in situ* com membrana de resina de MF, misturadas com pasta base e transferidas por serigrafia para papel, não tecidos e tecido de algodão; Kozicki *et al.* (2013) utilizaram a serigrafia para acabamento antimicrobiano em tecidos algodão usando uma pasta base para a aplicação contendo nitrato de prata. O trabalho de Kozicki *et al.* (2013) comprovou que o algodão com acabamento em prata aplicado por serigrafia é altamente resistente a pelo menos 50 lavagens; e Rossi (2012) aplicou por serigrafia microcápsulas com membrana polimérica e núcleo de óleo sintético de frutas vermelhas em tecido algodão que conseguiram resistir a 30 lavagens. Ocepek *et al.* (2012) aplicou por serigrafia um biocida microencapsulado, microcápsulas de membrana de MF com um núcleo de triclosano foram aplicadas a um tecido de algodão, para produzir um produto têxtil antimicrobiano e mostraram boa estabilidade à lavagem.

²⁶ “Those with a diameter below 10 μ m behave like pigments and are suitable to bind to textile”.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental utilizado levou em consideração a resolução do problema elencado na pesquisa: é possível isolar a substância instável e volátil, OEL, por meio de microencapsulação e otimizar a aplicação em tecido algodão por diferentes métodos e dotar ao tecido as propriedades do OEL?

O procedimento experimental foi desenvolvido de acordo com o esquema da Figura 9. Foi realizada a síntese das microcápsulas de OEL para posteriores aplicações em tecido 100 % algodão por três diferentes métodos (impregnação, pulverização e serigrafia). As aplicações foram submetidas a testes de resistência à fricção (ISO 105X12: 2016), de resistência à lavagem (ISO 105 C06: 2010) e de atividade antibacteriana (AATCC TM 100: 2012).

Figura 9 – Procedimento experimental.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.1 MATERIAIS EMPREGADOS

Os materiais utilizados neste trabalho para síntese, caracterização e aplicação de microcápsulas de óleo essencial de laranja (*Citrus sinensis*) - MOEL em tecido algodão foram:

- Síntese das microcápsulas: óleo essencial de laranja (*Citrus sinensis*), originário da Califórnia, adquirido da empresa Sigma-Aldrich®; tensoativo Tween® 80 (Polissorbatato 80), formaldeído e ácido acético glacial, da Panreac

Applichem ITW Companies; melamina, da Alfa Aesar, Johnson Matthey Company e trietanolamina, da VWR International.

- Aplicações das microcápsulas: tecido 100 % algodão fornecido pela Universidade Politécnica de Valência, Campus Alcoi, Espanha; resina acrílica a base d'água - Resina Center STK 100, da empresa Color Center e espessante Luxetal CSFN liq M1000, da Archroma.
- Testes de lavagem: detergente Kieralon DE ECO, da empresa BASF S.A.

3.2 MÉTODOS EMPREGADOS

3.2.1 Síntese das microcápsulas de óleo essencial de laranja

Foram realizados 15 testes²⁷ para verificar as condições da síntese de MOEL e posteriormente uma das formulações testadas foi selecionada, de acordo com a morfologia, analisadas por meio de MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura).

Sendo assim, foram realizados testes com objetivo de ajustar os parâmetros de síntese das MOEL. As microcápsulas foram sintetizadas pelo método de polimerização *in situ* baseado em Hwang *et al.* (2006a, 2006b) e Marcuzzo (2012). Foram realizados testes, utilizando 15 diferentes parâmetros, conforme Tabela 1.

Para o preparo da emulsão (Figura 10) foram adicionados em um béquer de 3 L, 5 g de surfactante Tween[®] 80 até se dissolver completamente em 1 L de água destilada utilizando um agitador mecânico (Heldolph ST1), após, foi adicionado 50 mL de OEL. A mistura foi agitada em um agitador mecânico com variações de tempo e velocidade de agitação, conforme Tabela 1. Posteriormente, o pH foi ajustado para 4,5 utilizando uma solução de ácido acético 90 %. Fitas medidoras de pH foram utilizadas na verificação da acidez da mistura. A emulsão foi reservada.

²⁷ Foram realizados testes preliminares utilizando Triglicerídeos de Cadeia Média (TCM) na tentativa de diminuir a volatilidade do OEL (Apêndice A). Sendo assim, foi testada a formulação para obtenção de microcápsulas acrescentando-se um novo reagente na emulsão. O acréscimo deste óleo fixo triglicérides do ácido cáprico e caprílico ou TCM (triglicerídeos de cadeia média); se deu na tentativa de melhorar a encapsulação.

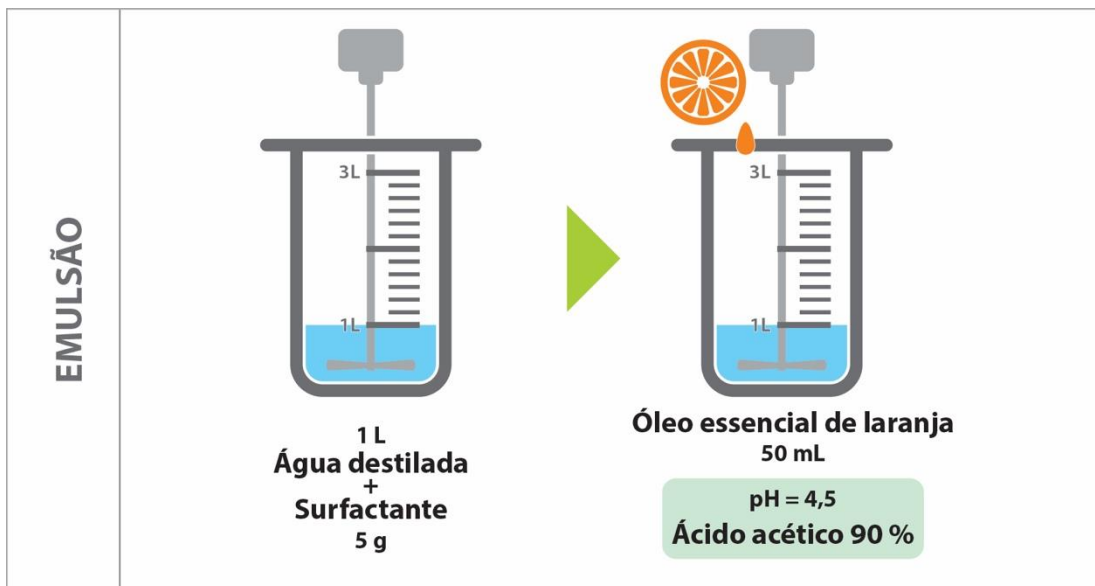
Tabela 1 – Variação dos parâmetros da síntese das MOEL

Teste	Parâmetros				
	Emulsão		Polimerização		
	Velocidade de agitação mecânica (rpm)	Tempo de agitação mecânica (min)	Velocidade de agitação mecânica (rpm)	Tempo de agitação mecânica (min)	Temperatura (°C)
1	2000	20	2000	90	70
2	1000	15	1000	90	70
3	3000	20	3000	105	70
4	2500	20	2500	110	70
5	1000	20	1000	30	50 - 55
6	1000	15	1000	40	50 - 55
7	1000	10	1000	40	55 - 60
8	500	15	500	40	55 - 60
9	1000	10	500	40	55 - 60
10	1000	15	500	40	55 - 60
11	2000	15	500	40	55 - 60
12	3000	15	500	40	55 - 60
13	500	40	500	40	55 - 60
14	700	40	700	40	55 - 60
15	700	40	500	40	55 - 60

Os diferentes parâmetros para a preparação da emulsão sofreram variações de acordo com o que foi relatado por Pan *et al.* (2012) e Zhou *et al.* (2013). Segundo Pan *et al.* (2012), a utilização do agitador mecânico é responsável pela geração das gotas de óleo na emulsificação, mas, a velocidade de agitação ideal é difícil prever teoricamente, sendo assim, se torna importante a sua determinação por meio de experimentos. A determinação da velocidade de agitação ideal é importante, pois segundo Zhou *et al.* (2013), ela é responsável por controlar o tamanho e a distribuição das gotículas de óleo, além de controlar a forma de deposição do material da parede. Por isso, para a síntese das MOEL neste trabalho

foram utilizadas variações de velocidade de agitação entre 500 rpm e 3000 rpm nos testes realizados (Tabela 1). Quanto ao tempo de emulsificação, segundo Zhou *et. al.* (2013) é responsável pelo tamanho e uniformidade das microcápsulas, por isso foram feitos testes com diferentes tempos de agitação mecânica variando entre 10 e 40 minutos (Tabela 1).

Figura 10 – Preparação da emulsão

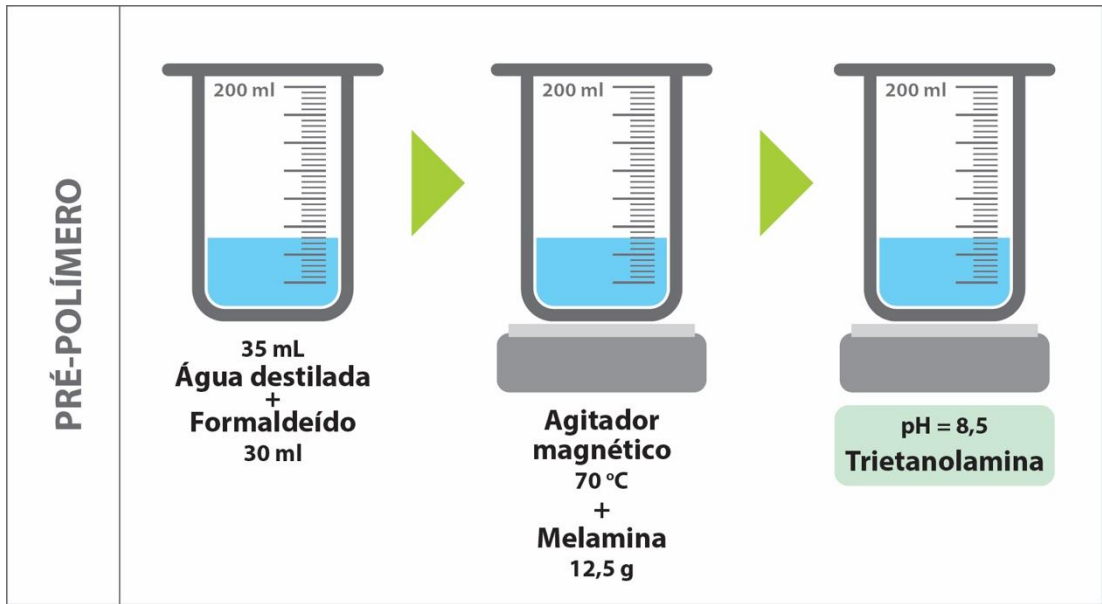


Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a preparação do pré-polímero (Figura 11) foi misturado, em um béquer de 200 mL, 35 mL de água destilada e 30 mL de formaldeído e levada para agitação branda em um agitador magnético (Bunsen Mc-8) até atingir a temperatura de 70 °C, medida com um termômetro de vidro para laboratório. Após atingida a temperatura, a agitação branda foi mantida e adicionada 12,5 g de melamina até obter uma solução transparente. O pH foi ajustado para 8,5 com uma solução de trietanolamina 60 %, para essa conferência foram utilizadas fitas medidoras de pH. O pré-polímero foi reservado.

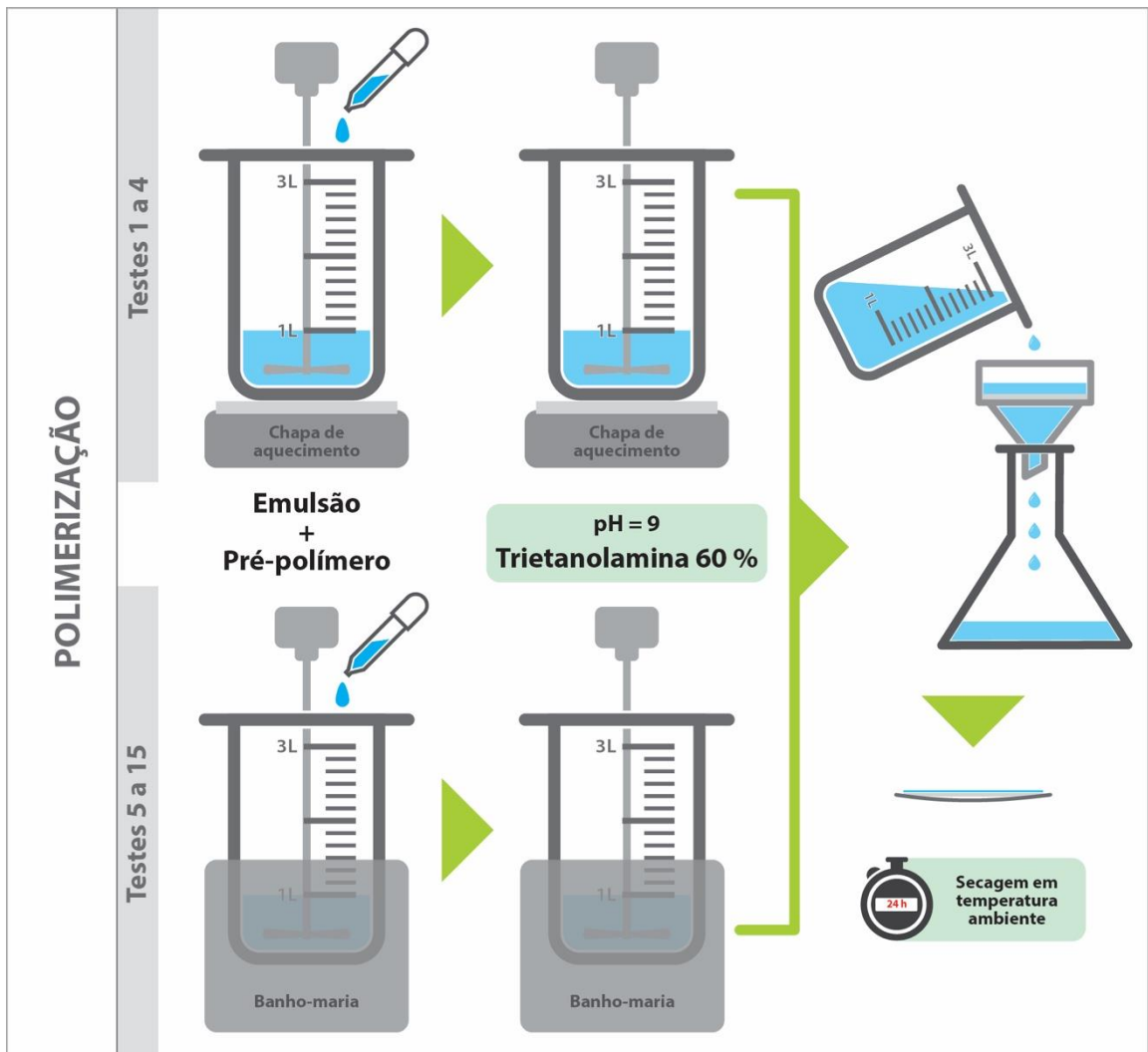
Foi utilizada a mesma formulação do pré-polímero para todos os 15 testes devido a utilização da mesma quantidade de OEL (50 mL) em todas as formulações para a síntese de microcápsulas.

Figura 11 – Preparação do pré-polímero



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 12 – Processo de polimerização



Fonte: Elaborado pelo autor.

Processo de polimerização, detalhado na Figura 12. Nos primeiros 4 testes (Tabela 1), o béquer contendo a emulsão foi colocado em um agitador mecânico diretamente na chapa de aquecimento. A partir do quinto teste (Tabela 1), para uniformizar o aquecimento da emulsão durante a polimerização o béquer foi colocado em banho-maria até atingir a temperatura entre 55 °C e 60° C. Com o auxílio de uma pipeta descartável o pré-polímero foi adicionado na emulsão, mantendo-se a agitação por diferentes variações de tempo de acordo com o teste. Ao final, o pH foi ajustado para 9,0 com uma solução de trietanolamina, para essa conferência foram utilizadas fitas medidoras de pH. As microcápsulas foram filtradas em um papel filtro e secas por 24 horas a temperatura ambiente.

3.2.2 Aplicações e Testes de durabilidade e atividade antibacteriana das microcápsulas em tecido algodão

- **Aplicações em tecido algodão**

No tecido 100 % algodão foram feitas aplicações de MOEL por impregnação, pulverização com válvula *spray* e serigrafia. Os tecidos aplicados com MOEL foram caracterizados por FTIR e MEV. As aplicações das MOEL ocorreram de acordo com os métodos utilizados no Laboratorio del departamento de Ingeniería Textil y Papelera do câmpus da UPV, Alcoi.

- Impregnação

A aplicação por impregnação mediante o uso do cilindro foulard ocorreu de acordo com o método utilizado no Laboratorio del departamento de Ingeniería Textil y Papelera do câmpus da UPV, Alcoi e descrito em Capablanca (2013), indica que para 1 L de água destilada são usados 10 g/L de resina acrílica a base d'água. Para as aplicações foram adicionadas nas soluções três variações de concentração de MOEL:

1. Solução 30 g/L de microcápsulas;
2. Solução 15 g/L de microcápsulas;
3. Solução 7,5 g/L de microcápsulas.

A quantidade de 500 mL de cada solução com MOEL foi colocada em um béquer e uma amostra de 20 cm de largura na trama e 1,3 m de comprimento aproximadamente foi colocada na solução e agitado manualmente por cerca de um

minuto, após foi retirado e espremido nos cilindros de Foulard uma vez. Após a impregnação as amostras foram secas a temperatura ambiente durante 24 horas.

- Pulverização com válvula *spray*

Do mesmo modo que na impregnação, para 1 L de água destilada, 10 g de resina acrílica a base d'água. Para as aplicações foram adicionadas nas soluções três variações de concentração de MOEL:

1. Solução 30 g/L de microcápsulas;
2. Solução 15 g/L; de microcápsulas;
3. Solução 7,5 g/L. de microcápsulas.

A quantidade de 70 g de cada solução com MOEL foi colocada em um recipiente com uma válvula *spray* e foi pulverizada em sua totalidade sobre uma amostra de 40 x 40 cm de tecido algodão.

- Serigrafia

Para a impressão em serigrafia, para a pasta base, 1 kg de água destilada, 30 g/kg de espessante e 10 g/kg de resina acrílica a base d'água. Foram preparadas três concentrações de pasta base cada e com diferentes variações de MOEL:

1. Pasta base 50 g/kg de microcápsulas;
2. Pasta base 25 g/kg de microcápsulas;
3. Pasta base 12,5 g/kg de microcápsulas

A quantidade de 300 g de cada pasta com MOEL foi colocada sobre uma tela plana de 43 fios/cm, com o auxílio de um rodo foram feitas 10 passadas sobre a tela. Para as impressões foram utilizadas amostras de tecido algodão de 75 x 58 cm.

- **Teste de fricção, teste de lavagem e teste de atividade antibacteriana**

- Teste de fricção

Para avaliar a resistência das microcápsulas em desprender-se do tecido devido a fricção, as amostras tratadas foram ensaiadas utilizando um A.A.T.C.C. Crockmeter, modelo CM1. Os testes tiveram como base a norma ISO 105X12: 2016 Têxteis, testes de solidez da cor parte X12: solidez da cor a fricção. As amostras foram esfregadas por 10 ciclos em uma amostra de tecido 100 % algodão como padrão (sem aplicação de microcápsulas). Os testes foram realizados com tecido seco e molhado. Os tecidos foram caracterizados no MEV.

- Teste de lavagem

Para avaliar a resistência à lavagem das microcápsulas aplicadas, foram realizados testes de lavagem nos tecidos baseados na norma ISO 105 C06: 2010 Têxteis, testes de solidez da cor parte C06: solidez da cor à lavagem doméstica e comercial. As lavagens foram realizadas utilizando uma máquina de tingimento de bancada de laboratório da marca Fong's National Engineering CO., LTD., modelo SDM2-12, utilizada para testes de solidez à lavagem e tingimento. As amostras foram submetidas a 15 ciclos de lavagem em uma solução contendo 5 g de detergente para 1 L de água. Cada amostra foi colocada em uma caneca de inox fechada com tampa contendo 100 mL da solução de detergente e água e encaixadas no eixo de suporte da máquina e lavadas a uma temperatura de 40 °C durante 30 minutos. Ao final de cada ciclo de lavagem as amostras foram secadas em um forno a aproximadamente 70 °C. Depois da secagem, as amostras foram caracterizadas no MEV após 1, 5, 10 e 15 ciclos de lavagem.

- Teste de atividade antibacteriana

Para testar a atividade antibacteriana do tecido algodão aplicado com MOEL foi realizado pelo Laboratório Químico-Microbiológico (LABOQUIM) localizado na cidade de Alcoi, na Espanha, de acordo com a normativa AATCC TM 100: 2012, da Associação Americana de Químicos e Coloristas Têxteis (AATCC, sigla do inglês, American Association of Textile Chemists and Colorists) que avalia de maneira quantitativa o grau de atividade antibacteriana antes e depois da aplicação das MOEL nos tecidos. O teste consistiu na exposição do tecido algodão por 24 h a uma temperatura de 37 °C ± 2 °C, a dois micro-organismos que comumente afetam as fibras do algodão, *Staphylococcus aureus* (CECT 240, ATCC 6538) e *Escherichia coli* (CECT 434, ATCC 25922). Posteriormente, após esse período, avaliou-se se há redução no número de microrganismos em relação aos inoculados.

3.3 TÉCNICAS INSTRUMENTAIS EMPREGADAS

Os procedimentos experimentais foram realizados no Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LDSM), no Laboratório de Desenvolvimento Galênico (LDG) da Faculdade de Farmácia, na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química, no Laboratório de Conformação Nanométrica do Instituto de Física da

Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS); e no Laboratório de Engenharia Têxtil da Universidade Politécnica de Valência (UPV), campus Alcoi, Espanha.

Na Tabela 2, as técnicas de caracterização utilizadas na pesquisa:

Tabela 2 – Técnicas de caracterização utilizadas na pesquisa

Material/Método	Técnica de caracterização				
	CG	FTIR	TGA	MEV	FIB/MEV
Óleo essencial de laranja	x	x	x		
Tecido algodão sem MOEL		x		x	
Microcápsulas		x	x	x	x
Algodão impregnado		x		x	
Algodão pulverizado		x		x	
Algodão serigrafado		x		x	
Algodão lavado				x	
Algodão friccionado				x	

3.3.1 Análise da composição química e da Estabilidade térmica

Como os óleos essenciais são compostos terpênicos de composição química intrincadas, precisam ser analisadas por diferentes técnicas (EL ASBAHANI *et al.*, 2015).

A técnica de cromatografia gasosa (CG) foi utilizada com o objetivo de proporcionar uma informação mais exata sobre a composição química do extrato e quantificar os compostos de interesse por meio de detectores universais ou específicos (DO *et al.*, 2015). Foi utilizado o equipamento de CG cromatógrafo a gás modelo 5975C da Agilent Technologies, EUA, acoplado a espectrômetro de massas da Agilent Technologies, EUA.

A FTIR (Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (do inglês, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) também foi utilizada para obter informação sobre a composição química e quantificar os compostos por meio de detectores universais ou específicos (DO *et al.*, 2015). Sendo assim, a FTIR foi utilizado para a caracterização do: OEL; do tecido algodão; das microcápsulas; dos

tecidos aplicados por impregnação, válvula *spray* e serigrafia, e espátula. O aparelho utilizado foi o modelo Spectrum 100 da marca Perkin-Elmer®.

A análise termogravimétrica (TGA, do inglês, *Thermogravimetric Analysis*) determinou as características e comportamento térmico do óleo (ABDELKADER *et al.*, 2018; FERRÁNDIZ *et al.*, 2015) e para investigar a estabilidade térmica e o comportamento térmico das microcápsulas (ABDELKADER *et al.*, 2018, FERRÁNDIZ *et al.*, 2015) na intenção de identificar a presença do óleo encapsulado. Segundo Abdelkader *et al.* (2018) as propriedades térmicas de microcápsulas são relevantes para a utilização em aplicações têxteis que requerem ser submetidos a altas temperaturas.

Foi utilizado o analisador termogravimétrico da marca TA Instruments, modelo SDT Q600 a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min na faixa de temperatura de 20-800 °C em uma atmosfera de oxigênio.

Para verificar a evaporação do OEL, foi feito um teste utilizando o analisador de umidade eletrônico KERN DAB. No prato para pesagem do analisador de umidade eletrônico foi colocado 1 g de OEL, a temperatura foi ajustada para 70 °C, o tempo para 90 min. O peso em gramas foi aferido a cada 5 min, com os dados da aferição foi feito um gráfico da perda de massa resultado da evaporação do OEL ao longo do tempo determinado.

3.3.2 Caracterização da morfologia

Para a caracterização das microcápsulas e das aplicações em tecido algodão e testes de lavagem e fricção foi utilizada como técnica de caracterização a microscopia eletrônica de varredura. O MEV foi utilizado para analisar a morfologia das microcápsulas e tem sido comumente utilizado para a caracterização de tecidos tratados com microcápsulas (NELSON, 2002; BONET *et al.*, 2015).

O MEV utilizado foi o modelo FEI Phenom (Fei, Oregon, Estados Unidos) da UPV e o modelo TM 3000, marca Hitachi®, do LDSM da UFRGS. A amostra de microcápsula foi montada em um suporte de amostra específico para o MEV, colocada em uma fita adesiva condutora e revestida com uma fina camada de paládio em sua superfície para melhorar sua condutividade e visualização.

As microcápsulas também foram caracterizadas por feixe de íons focalizados.²⁸ O feixe de íons focalizados (FIB, do inglês, *Focused Ion Beam*) é uma ferramenta acoplada ao MEV, com a técnica é possível fazer a inspeção, a caracterização e o manuseio de materiais com alta resolução espacial (GIANNUZZI, STEVIE, 2004; PORRAS-SAAVEDRA *et al.*, 2018). São feitos cortes precisos em uma seção da amostra com o FIB e o processo de desbaste da partícula é observado, monitorado e controlado com o MEV (GIANNUZZI, STEVIE, 2004). O FIB combinado com MEV pode ser usado para caracterizar a morfologia geral e interior (INA, *et al.*, 2016, RAVANFAR; COMUNIAN, 2018). O FIB combina vantagens da imagem MEV de alta resolução e corte transversal preciso do FIB (GRAY *et al.*, 2016).

A formulação de MOEL selecionada para as aplicações foi caracterizada por FIB/MEV, modelo JEOL JIB-4500 do Laboratório de Conformação Nanométrica do Instituto de Física da UFRGS.

²⁸ A utilização de feixe de íons focalizados para a caracterização da morfologia das microcápsulas se deu como alternativa ao Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET), pois, segundo Gray *et al.* (2016), trata-se de uma alternativa mais rápida e mais barata.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SÍNTESE DAS MICROCÁPSULAS DE ÓLEO ESSENCIAL DE LARANJA

4.1.1 Caracterização do óleo essencial de laranja

- **Cromatografia Gasosa**

Na caracterização do óleo de laranja (*Citrus sinensis*) por CG (Tabela 3), foram identificados seus principais componentes: α -pineno, sabineno/tujeno, β -pineno, limoneno e linalol. O limoneno, principal componente presente nos óleos cítricos (ALOUÍ *et. al.*, 2014, RUIZ; FLOTATS, 2014) foi detectado em concentração de 66,29 % no OEL. A presença desses componentes caracteriza a substância analisada como um óleo essencial cítrico, principalmente pela presença do limoneno (66,29 %), pois segundo Aloui *et. al.* (2014) e Ruiz e Flotats (2014), os óleos cítricos devem apresentar em sua composição principalmente o monoterpeneo limoneno entre 32 % e 98 %.

Tabela 3 – Cromatografia Gasosa do óleo essencial de laranja (*Citrus sinensis*)

Pico	T Retenção	Área	%	Componente
1	4,765	22703201	3,50	α -pineno
2	5,78	18272615	2,82	Sabineno/Tujeno
3	6,211	85783708	13,24	β -pineno
4	7,703	429410647	66,29	Limoneno
5	10,209	56401261	8,70	Linalol
6	14,441	35186070	5,43	NI*

* Não identificado

- **Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier**

A análise por FTIR do óleo essencial de laranja (Figura 13), também detectou a presença do limoneno na composição do óleo.

O espectro de FTIR do OEL (Figura 13) mostrou vibrações de alongamento nas bandas do grupo C = C na faixa de 1650 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} , para Boughendjioua e Djeddi (2017) os modos vibracionais entre 1600 cm^{-1} e 1680 cm^{-1} , são resultado da presença do limoneno. Conforme Shah (2006), o pico em 1622 cm^{-1} e 1555 cm^{-1} para C = C é característico de alongamento de anéis aromáticos.

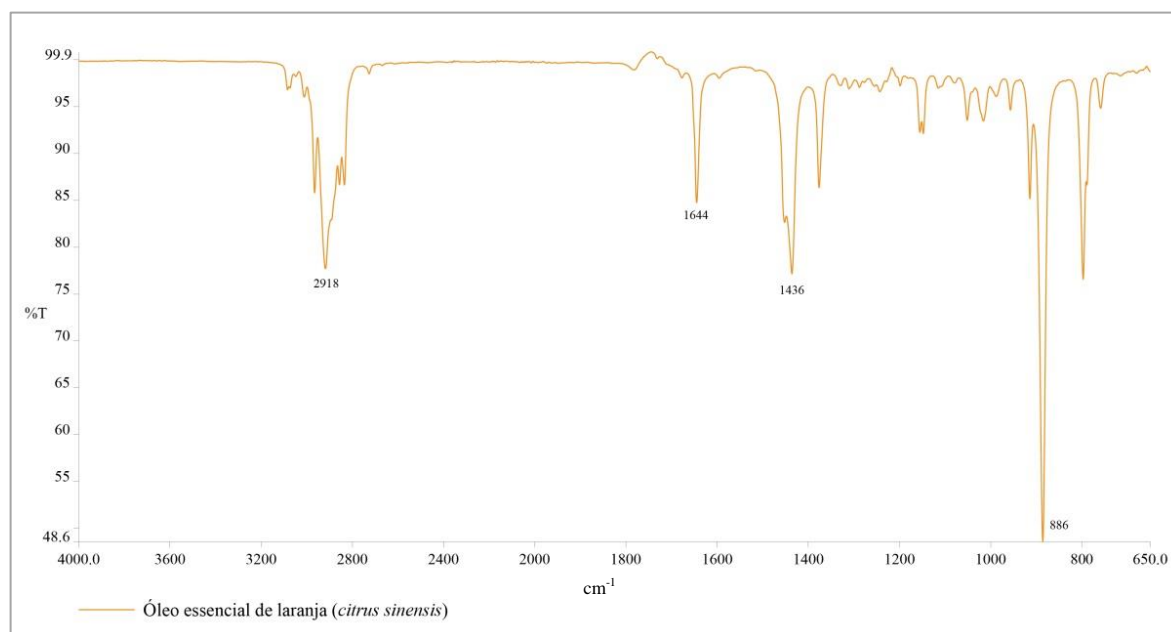
O limoneno foi identificado pelo espectro característico da substância, registrada nos modos vibracionais de 886 cm^{-1} , 1436 cm^{-1} e 1644 cm^{-1} (GALVÃO *et al.*, 2015; SCHULZ *et al.*, 2002).

Para Gonsalves *et al.* (2009), o que caracteriza o óleo essencial de laranja são as bandas 1658 cm^{-1} a 1645 cm^{-1} que caracterizam a deformação do carbono tri-substituído em alcenos, e as bandas na região 1450 cm^{-1} a 1370 cm^{-1} para a deformação angular C - H.

Para Manthey (2006) e Velmurugan, *et al.* (2017) as vibrações entre 2800 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} são dominados pelo metileno ν (C-H) assimétrico caracterizam o óleo essencial de laranja, o que corrobora a presença de grupos funcionais, como o grupo alceno, devido ao estiramento assimétrico de metil CH como o pico em 2918 cm^{-1} . Do mesmo modo para Galvão *et al.* (2015) os modos vibracionais na faixa CH estão entre 3100 cm^{-1} e 2800 cm^{-1} característicos de bandas de deformação angular na região de CH 1000 cm^{-1} e 650 cm^{-1} .

Por isso, conforme Figura 13, pode-se caracterizar a substância analisada como óleo essencial de laranja (*Citrus sinensis*) pelos picos 2918 cm^{-1} , 1644 cm^{-1} , 1436 cm^{-1} e 886 cm^{-1} .

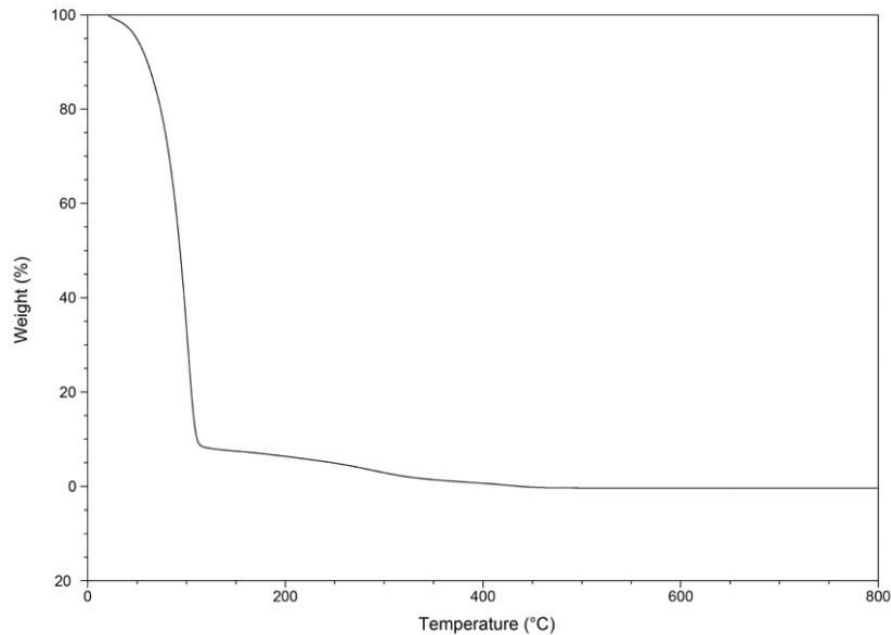
Figura 13 – FTIR do óleo essencial de laranja (*Citrus sinensis*)



- **Análise Termogravimétrica**

Na TGA (Figura 14) do OEL pode-se observar que o óleo essencial de laranja tem perda de massa a 112 °C. A evaporação do óleo começa em torno de 20 °C até atingir a evaporação completa em 112 °C.

Figura 14 – TGA do óleo essencial de laranja (*Citrus sinensis*)

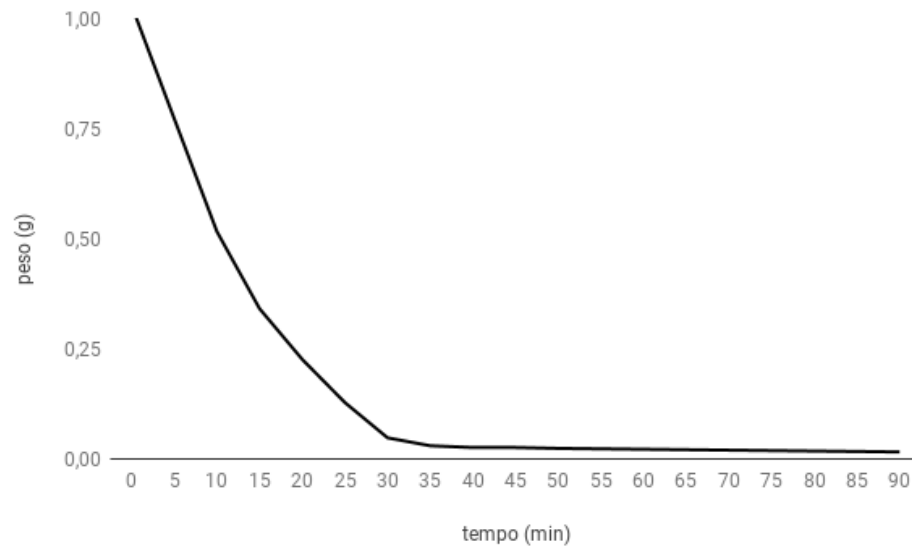


- **Analisador de umidade eletrônico**

Na Figura 15, o gráfico da evaporação OEL, resultado do analisador de umidade eletrônico, pode-se observar a perda de massa em função do tempo, a evaporação do OEL vai se dando gradativamente ao longo dos primeiros 30 minutos do teste, em que o peso do OEL residual é de 0,048 g, a partir desse ponto, a perda ocorre de maneira mais lenta, ao final dos 90 min, o peso do OEL restante é 0,016 g. Sendo assim, o óleo perde grande parte de sua massa (95,2 %) nos primeiros 30 minutos e ao final do experimento, quando exposto a uma temperatura de 70 °C, o resultado é a perda de 98,4 % de sua massa.

No OEL utilizado na pesquisa o limoneno foi detectado em 66,29 %. Sendo assim, essa perda de massa pode ser resultado da alta volatilidade dos compostos voláteis presentes no OEL, principalmente os monoterpenos como o limoneno (ALOUJ et al., 2014, RUIZ; FLOTATS, 2014; RAZZAGHI et al., 2019).

Figura 15 – Gráfico de evaporação do óleo essencial de laranja (*Citrus sinensis*)



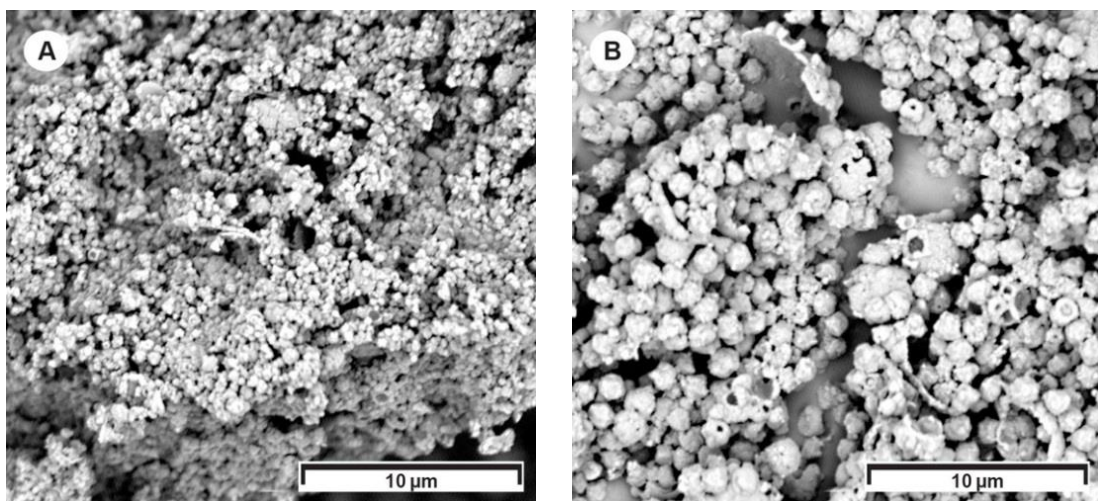
Fonte: Elaborado pelo autor

4.1.2 Caracterização da morfologia das microcápsulas

- **Microscopia Eletrônica de Varredura**

Ao final do teste 1 (Tabela 1), após análise de MEV (Figura 16A), considerou-se a formulação com uma formação de microcápsulas não satisfatória, pois as microcápsulas apresentaram morfologia irregular e formação de aglomerados, além de apresentar algumas esferas abertas e outras com pequenos buracos.

Figura 16 – Imagens de MEV: (A) teste 1 e (B) teste 2.

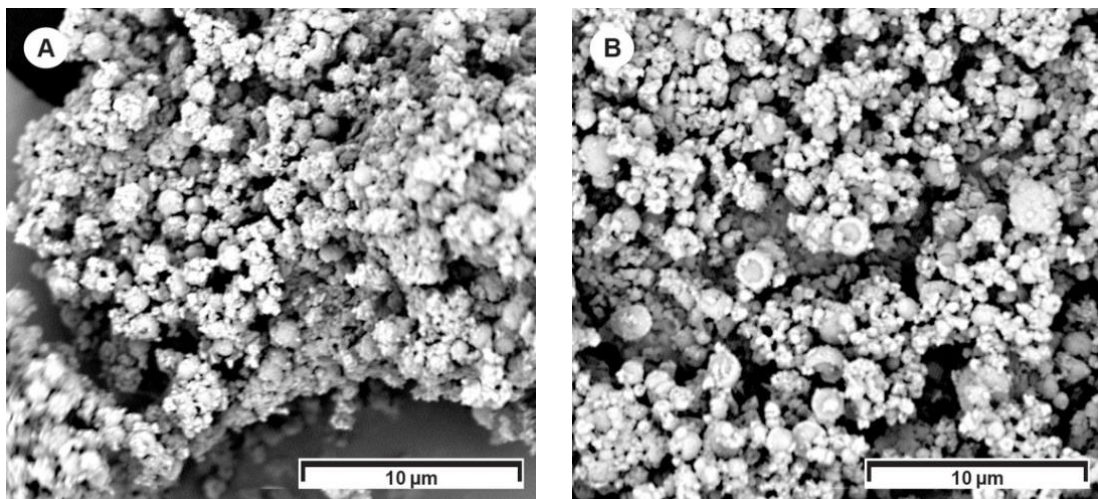


Fonte: Registro do autor.

Sendo assim, na tentativa de controlar o tamanho e obter uma distribuição mais uniforme no teste 2 (Figura 16B), foi ajustada na emulsão, a velocidade (1000 rpm) e o tempo da agitação mecânica (15 min.), conforme Tabela 1. Na polimerização, a velocidade de agitação mecânica também foi ajustada para 1000 rpm, conforme Tabela 1. Mas, mesmo com os ajustes nos parâmetros, do mesmo modo que o teste 1, o teste 2, também foi considerado com formação de microcápsulas não satisfatória de acordo com a sua morfologia.

Nos testes 3 (Figura 17A) e 4 (Figura 17B;), também foram feitas mudanças nas velocidades de agitação mecânica da emulsão, na polimerização foram feitas variações na velocidade e no tempo de agitação (ver Tabela 1). Após as análises de MEV, os testes 3 e 4, também não apresentaram a formação de microcápsulas satisfatória, apresentando morfologia irregular, aglomerados e membranas abertas.

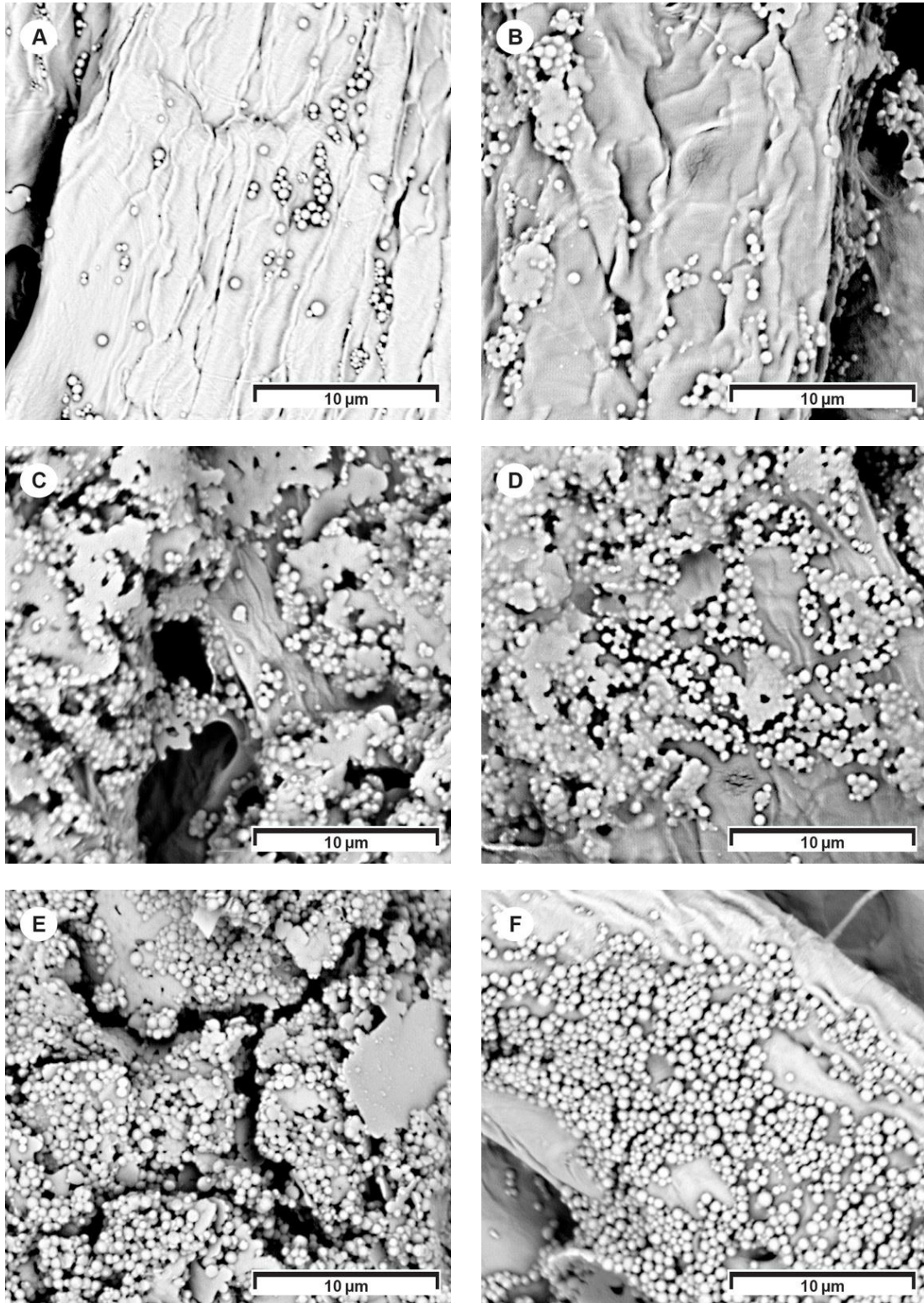
Figura 17 – Imagens de MEV: (A) teste 3 e (B) teste 4.



Fonte: Registro do autor.

Até o teste 4 as formulações foram feitas em uma chapa de aquecimento (70 °C). A partir do teste 5 (verificar Tabela 1), a formulação passou a ser preparada em banho-maria (50 °C – 55 °C), uniformizando o aquecimento da solução e as amostras foram coletadas com uma pipeta a cada 5 min, colocadas em um papel filtro, para depois serem levadas ao MEV para investigar em qual o tempo começavam a formar as microcápsulas (Figura 18). Pode-se observar que a diminuição da temperatura significa que as microcápsulas não apresentam mais orifícios na membrana. Isso mostra que a 70° C ocorre a evaporação do OEL, o que impede a polimerização total da membrana na interface.

Figura 18 – Imagens de MEV mostrando períodos determinados da coleta: (A) teste 5, 5min; (B) teste 5, 10 min; (C) teste 5, 15 min; (D) teste 5, 20 min; (E) teste 5, 25 min; (F) teste 5, 30 min.

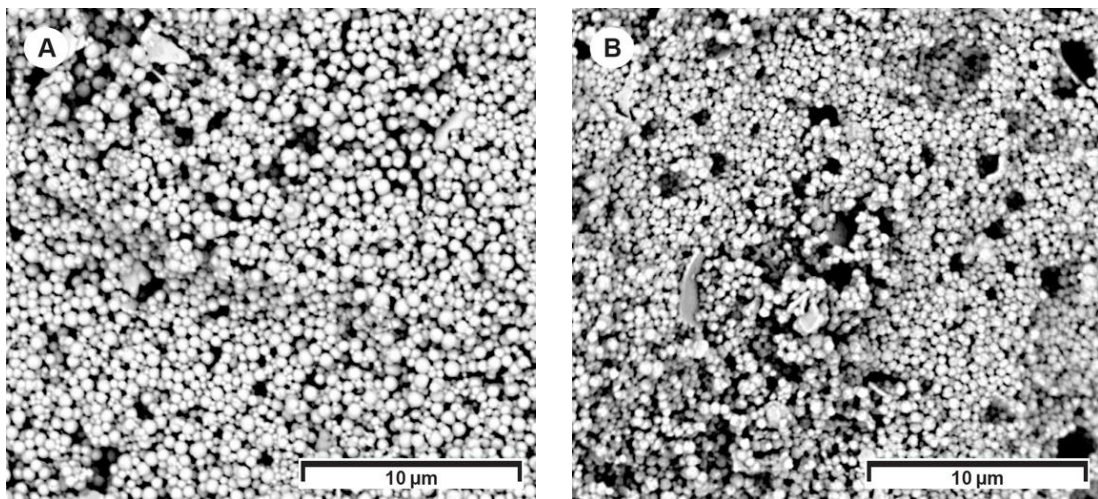


Fonte: Registro do autor.

Pode-se averiguar que o tempo de agitação mecânica usado anteriormente (entre 90 min e 105 min) e a temperatura poderiam ser ajustados. A diminuição do tempo de agitação mecânica e a temperatura foram realizados na tentativa controlar

o tamanho e a obter uma distribuição de microcápsulas mais uniforme. Além da diminuição da temperatura e a mudança para o banho-maria, o tempo de agitação mecânica foi inicialmente ajustado para 30 min - teste 5 (Figura 19A) e posteriormente para 40 min - teste 6 (Figura 19B) na tentativa de melhorar a formação das microcápsulas. A velocidade de agitação mecânica da emulsão e da polimerização foi diminuída para 1000 rpm (teste 5 e teste 6). Ao final, conforme as análises ao MEV, Figura 19, esses ajustes melhoraram a morfologia das microcápsulas, que passaram a apresentar formato mais esférico, principalmente no teste 5 (Figura 19A). Mas, mesmo assim, os aglomerados ainda persistiram, além de resquícios de melamina-formaldeído. Por isso, os testes 5 e 6 (Tabela 1) ainda não foram considerados satisfatórios, principalmente em relação aos aglomerados, distribuição na amostra e resíduos.

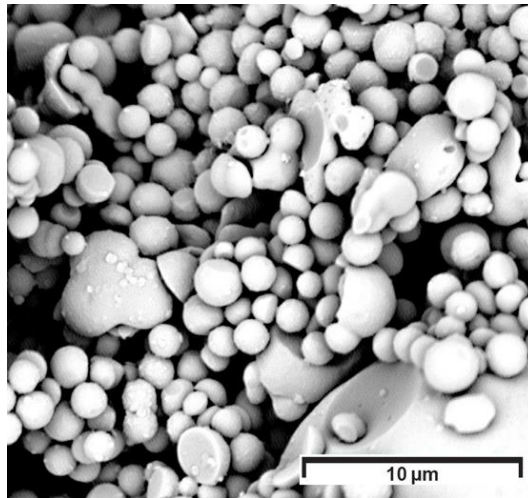
Figura 19 – Imagens de MEV: (A) teste 5 e (B) teste 6.



Fonte: Registro do autor.

Para o teste 7 (Figura 20), foi diminuído o tempo de agitação da emulsão (verificar Tabela 1). Esse ajuste resultou em uma formulação com tamanhos irregulares de microcápsulas. Pela irregularidade das microcápsulas na formulação, o teste não foi considerado satisfatório.

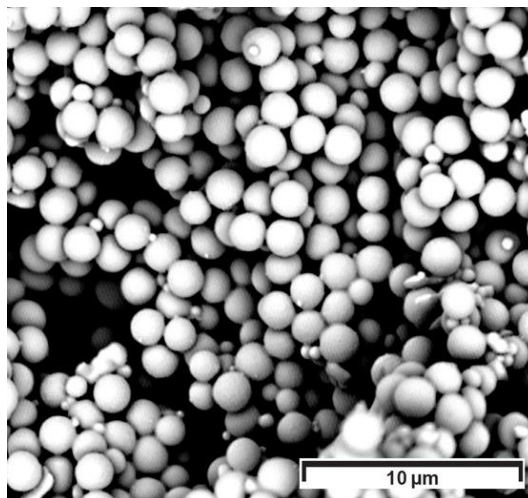
Figura 20 – Imagem de MEV do teste 7.



Fonte: Registro do autor.

No teste 8 (Figura 21), na emulsão, a velocidade de agitação mecânica foi diminuída e o tempo de agitação foi aumentado. Inclusive, na polimerização, a velocidade de agitação mecânica também foi diminuída (verificar Tabela 1). Na polimerização, o tempo (40 min) e a temperatura (55 °C – 60 °C) foram mantidos os mesmos, desde o teste 7, pois foi observado que essa era a combinação necessária para a polimerização da MF. Esses ajustes resultaram uma formulação com morfologia regular (capsulas esféricas, fechadas e relativamente lisas) e uma melhoria na regularidade dos tamanhos de microcápsulas. Por isso, esse teste foi considerado satisfatório.

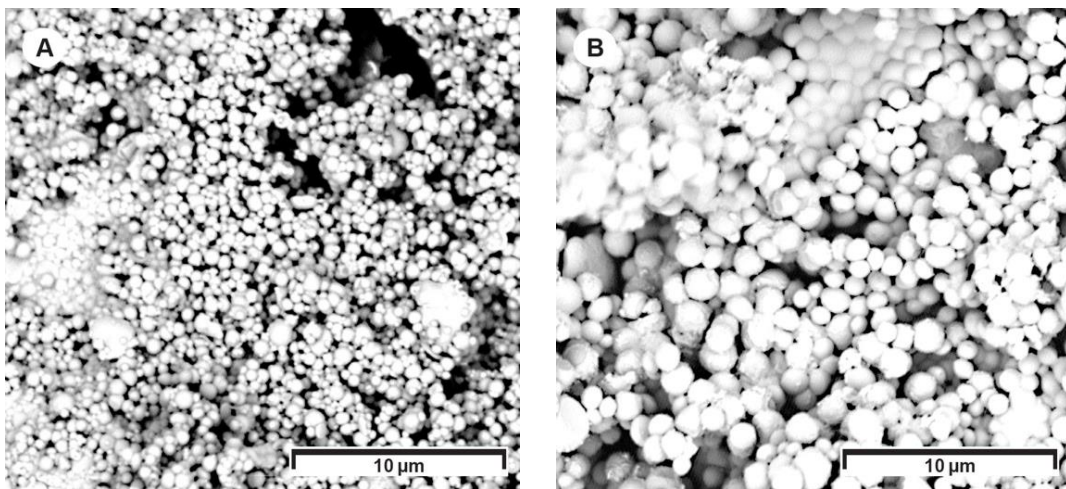
Figura 21 – Imagem de MEV do teste 8.



Fonte: Registro do autor.

Do teste 9 ao 15, foram feitas variações na emulsão, de velocidade e tempo de agitação e no teste 14, foi feita variação na agitação mecânica da polimerização na tentativa de aumentar o tamanho das microcápsulas (verificar Tabela 1). Contudo, esses ajustes não resultaram no aumento do tamanho das microcápsulas, como pode ser observado na Figura 22 e na Figura 23, ou seja, não conseguiram melhorar a formulação. Além disso, as microcápsulas dos testes 9 e 10 se apresentaram dispostas em aglomerados e morfologia regular (Figura 22A, 22B).

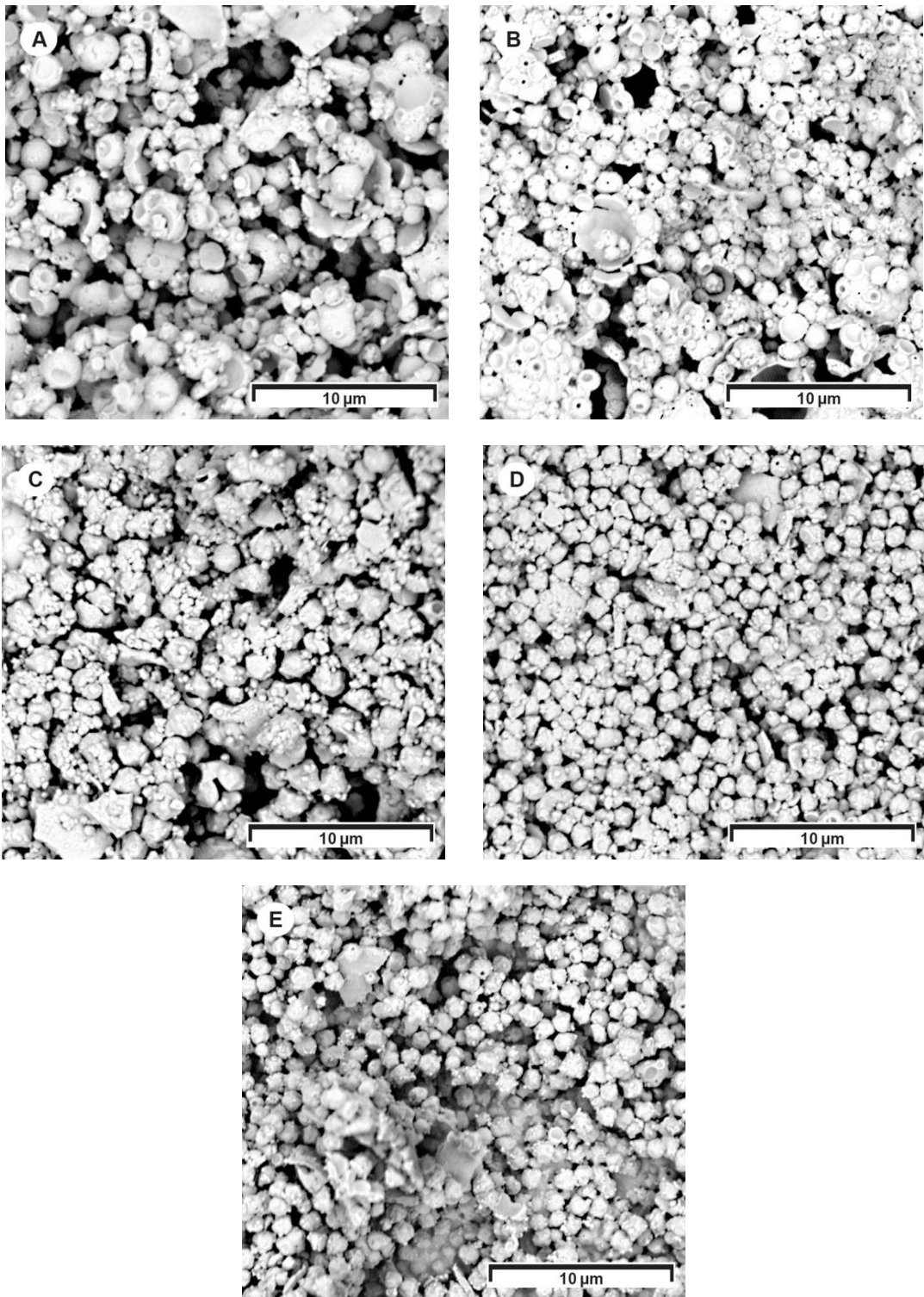
Figura 22 – Imagens de MEV: (A) teste 9 e (B) teste 10.



Fonte: Registro do autor.

A microcápsulas dos testes 11 ao 15 - verificar Tabela 1 (Figura 23) apresentaram morfologia irregular (buracos, poros, aberturas e esferas incompletas), além de distribuição irregular. Por isso essas formulações não foram consideradas satisfatórias.

Figura 23 – Imagens de MEV: (A) teste 11; (B) teste 12; (C) teste 13; (D) teste 14; (E) teste 15.



Fonte: Registro do autor.

Foram realizados 15 testes para ajustar os parâmetros de síntese das MOEL. Na Tabela 4 são apresentados os parâmetros utilizados e a análise das formações de MOEL após análise ao MEV.

Tabela 4 – Variação dos parâmetros da síntese das MOEL e análises ao MEV

Teste	Parâmetros					Análise ao MEV
	Emulsão		Polimerização			
	Velocidade de agitação mecânica (rpm)	Tempo de agitação mecânica (min)	Velocidade de agitação mecânica (rpm)	Tempo de agitação mecânica (min)	Temperatura (°C)	
1	2000	20	2000	90	70	Morfologia irregular
2	1000	15	1000	90	70	Aglomerados
3	3000	20	3000	105	70	Esferas abertas
4	2500	20	2500	110	70	
5	1000	20	1000	30	50 - 55	Morfologia regular
6	1000	15	1000	40	50 - 55	Aglomerados Resíduos de MF
7	1000	10	1000	40	55 - 60	Morfologia irregular Aglomerados Esferas abertas
8	500	15	500	40	55 - 60	Morfologia regular Tamanhos regulares
9	1000	10	500	40	55 - 60	Morfologia regular
10	1000	15	500	40	55 - 60	Aglomerados
11	2000	15	500	40	55 - 60	
12	3000	15	500	40	55 - 60	
13	500	40	500	40	55 - 60	Morfologia e distribuição irregulares
14	700	40	700	40	55 - 60	
15	700	40	500	40	55 - 60	

De acordo com a Tabela 4, para a obtenção da emulsão, variou-se a velocidade da agitação mecânica (500 rpm a 3000 rpm) e o tempo da agitação

mecânica (15 min a 40 min). Na polimerização, foram variados: a velocidade de agitação mecânica (de 500 rpm a 3000 rpm), o tempo de agitação mecânica (40 min a 110 min) e a temperatura (50 °C a 70 °C). Ao final dos testes a formulação obtida no teste 8 foi selecionada, os parâmetros adotados foram: para a emulsão, a velocidade de agitação mecânica ideal é de 500 rpm e o tempo de agitação mecânica de 15 min. Para a polimerização a velocidade adequada de agitação mecânica 500 rpm, tempo de agitação mecânica 40 min e temperatura entre 55 °C e 60 °C.

Por meio de análises de MEV concluiu-se que os parâmetros do teste 8 (Tabela 1) resultaram em MOEL com morfologia regular (cápsulas esféricas, fechadas e lisas) e um tamanho regular de microcápsulas que variaram entre 1,4 μm e 1,8 μm , tamanho adequado para aplicação em têxteis (SOARES-LATOUR *et al.*, 2017).

A formulação selecionada foi repetida 9 vezes para se obter quantidade necessária para as aplicações, após as MOEL foram caracterizadas por: FTIR, TGA e FIB/MEV.

• Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

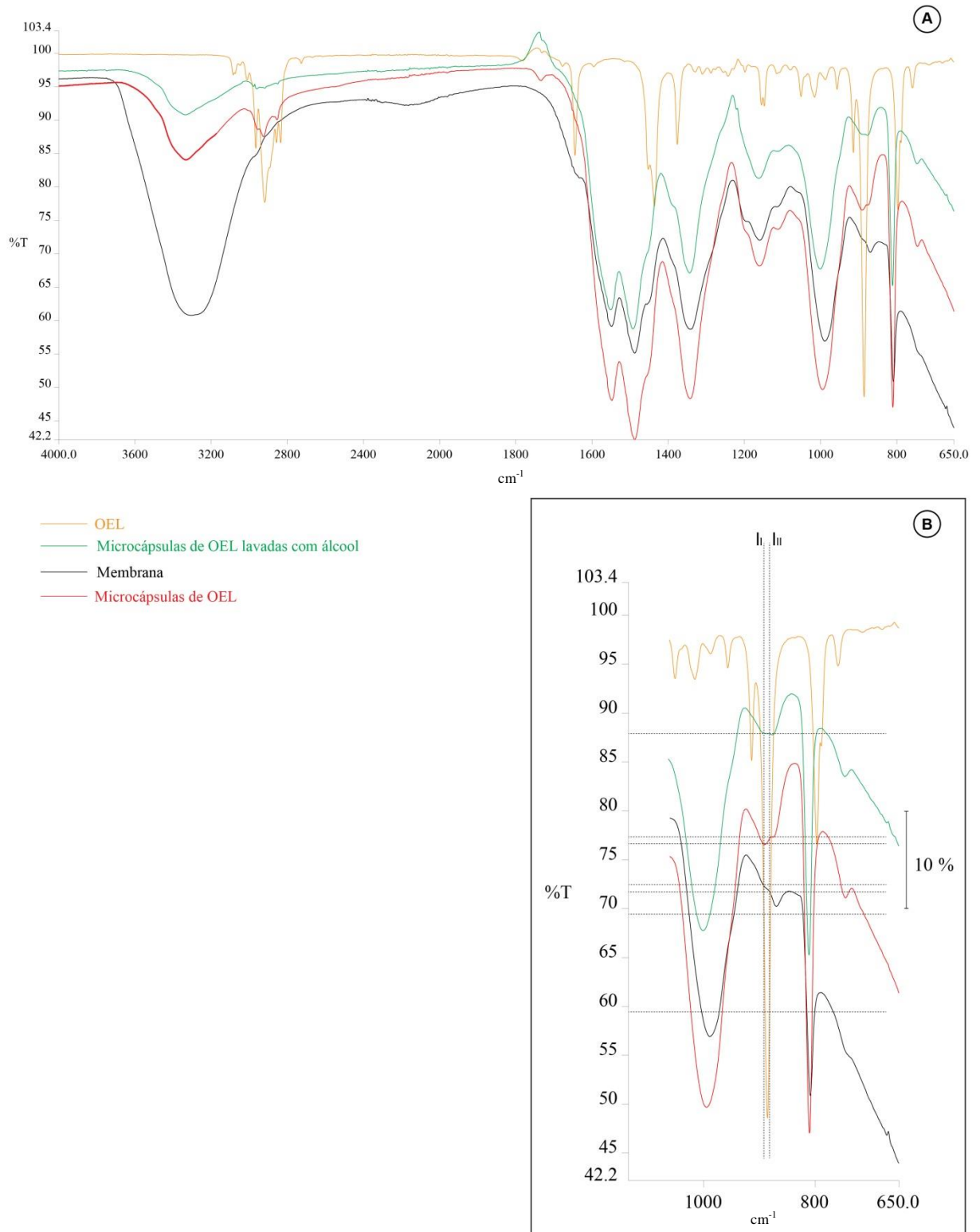
Na Figura 24(A) podem ser observados os espectros de FTIR da membrana de MF, do OEL, das MOEL, das MOEL lavadas com álcool.²⁹

Com relação a membrana, como pode ser visualizado na Figura 24, segundo Merline, Vukusic e Abdala (2013), os espectros entre 3464 cm^{-1} e 3125 cm^{-1} , correspondem aos grupos amina primários de melamina. As bandas de absorção do anel triazina (1504 cm^{-1} e 1462 cm^{-1}) e dos grupos amina primários (3304 cm^{-1}) que aparecem nos espectros indicam que os efluentes da amina vêm da evaporação de a melamina (DEVALLEN COURT *et al.*, 1995). O espectro do material do revestimento de parede de MF indica picos de vibração do alongamento N – H e OH em torno de 3304 cm^{-1} , o pico de vibração de alongamento de C – N e o pico de vibração de flexão de N – H em torno de 1347 cm^{-1} e 1599 cm^{-1} e o pico de vibração de C – O – C em torno de 1011 cm^{-1} (HWANG, *et al.*, 2006; YUAN *et al.*, 2007). A presença do OEL nas microcápsulas é caracterizada pelo alargamento dos

²⁹ As MOEL foram lavadas com álcool com o objetivo de limpar resíduos de OEL que possam ter ficado fora da membrana.

espectros entre 3200 cm^{-1} e 2800 cm^{-1} ; e também entre 800 cm^{-1} e 900 cm^{-1} , tanto as MOEL não lavadas com álcool, como nas que passaram pela lavagem.

Figura 24 – (A) FTIR do OEL, das MOEL lavadas com álcool, da membrana de MF e das microcápsulas de OEL e (B) Detalhe de FTIR



Esses resultados representam a MF, e as bandas de absorção específicas para o óleo essencial de laranja e a resina de MF foram também detectadas nas microcápsulas. De acordo com os resultados espectrais da FTIR, pode deduzir-se que o material do núcleo e o material da parede das microcápsulas são OEL e resina MF, respectivamente.

Na região $800\text{ cm}^{-1} - 1000\text{ cm}^{-1}$, ver Figura 24(B), pode-se observar uma variação no comportamento da banda dependendo do material a ser estudado. Pode-se ver que o OEL tem uma banda de alta intensidade em 886 cm^{-1} (Figura 13). Quando o OEL está encapsulado, o pico está em torno de 890 cm^{-1} , se torna menos intenso que o de 886 cm^{-1} .

A Tabela 5 oferece a intensidade da banda para cada pico da Figura 24(B). Para evitar a influência da intensidade da amostra, foi calculada uma razão entre as intensidades. Quando a membrana e o OEL são estudados o espectro de FTIR apresenta a razão $I_I / I_{II} > 1$. Quando as microcápsulas são avaliadas, uma inversão na relação de intensidade é observada, I_I / I_{II} , apresentado a razão $I_I / I_{II} < 1$, ver Tabela 5. Isso demonstra que a FTIR é capaz de detectar não só a membrana da microcápsula, mas que a membrana é influenciada pela presença do óleo na microcápsula. Isso demonstra a presença do OEL na microcápsula.

Tabela 5 – Variação no comportamento da banda dependendo do material.

	I_I	I_{II}	I_I / I_{II}
OEL	69,4	59,5	1,1663
Microcápsulas de OEL lavadas com álcool	88	88	0
Membrana	73,5	71,7	1,0251
Microcápsulas de OEL	76,5	77,4	0,9883

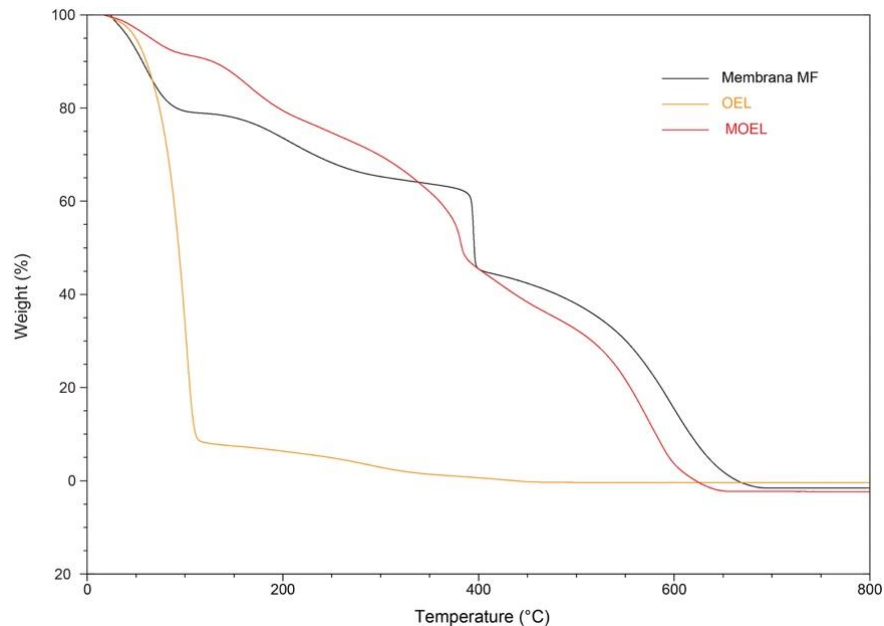
• Análise Termogravimétrica

Pode-se observar na Figura 25 a TGA do OEL, da membrana de MF e das MOEL.

A TGA da membrana de MF teve três estágios de perda de massa; o que está de acordo com Fei *et al.* (2015): em que a primeira etapa de perda de massa, na faixa de 0 a $125\text{ }^\circ\text{C}$, é causada pela evaporação da água livre; o segundo estágio de perda de massa, na faixa entre 125 e $400\text{ }^\circ\text{C}$, é devido à água ligada e pequenas

moléculas do pré-polímero de resina de MF e o terceiro estágio, com taxa máxima de perda de massa na faixa de 338 a 612 ° C, foi causado pela degradação térmica da resina MF.

Figura 25 – TGA do OEL, da membrana de MF e das MOEL.



Na TGA das MOEL (Figura 25) pode-se observar três estágios de perda de massa. A primeira perda de umidade em torno de 90 °C, considerada devido a evaporação e difusão do OEL em combinação com a membrana de MF. A segunda, entre 370 °C e 400 °C, e a terceira, entre 600 °C e 650 °C são atribuídas a decomposição térmica do material da membrana de MF. Conforme apontaram Soares-Latour *et al.* (2017), a estabilidade térmica da membrana, ideal para aplicação em têxteis deve ser superior a 150 °C. Nesse caso a decomposição da membrana de MF inicia a temperatura de 125 °C.

A comparação das temperaturas de perda de massa do OEL puro e das MOEL está de acordo com Fei *et al.* (2015), pois segundo os autores, a proteção do óleo por meio da microencapsulação proporciona uma taxa de perda de peso mais lenta e em uma faixa de temperatura mais ampla. Desse modo, é possível verificar que pelas temperaturas de degradação do OEL e das MOEL apresentadas na Figura 25, que o encapsulamento propiciou uma melhora na estabilidade térmica do OEL protegendo-o da evaporação, permite a liberação gradual quando se deposita sobre o tecido, pois, a primeira perda de umidade com a proteção da membrana

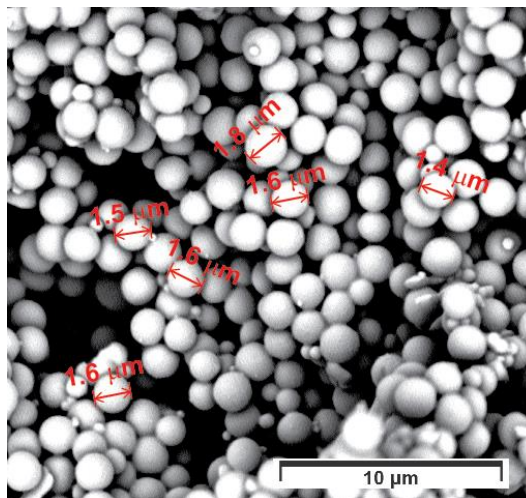
inicia em torno de 90 °C e sua degradação sem a proteção da membrana começa em torno de 20 °C até atingir a evaporação completa em 112 °C, o resultado sugere que a membrana de MF, encapsulou o OEL.

- **Microscopia Eletrônica de Varredura**

Na Figura 26, pode se visualizar na imagem de MEV das MOEL selecionadas do teste 8 com medições do diâmetro de diferentes microcápsulas para verificar o tamanho.

Pode-se observar pelas medições das imagens de MEV e FIB das MOEL (Figura 26 e 27) que o seu diâmetro médio varia entre 1,4 e 1,8 μm . Segundo Gosh (2006) e Salaün; Vroman; Elmaji (2012), podem ser consideradas microcápsulas e de acordo com Soares-Latour *et al.* (2017) está entre a faixa de 1 e 40 μm , tamanho adequado para a aplicação em têxteis.

Figura 26 – Imagem de MEV, medições do diâmetro das microcápsulas das MOEL selecionadas (teste 8).



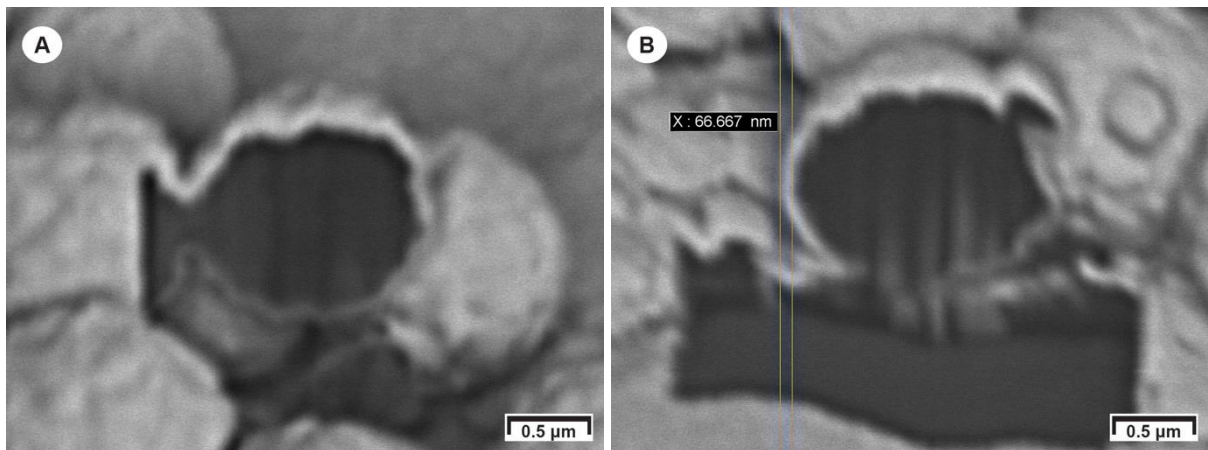
Fonte: Registro do autor.

- **Feixe de íons focalizados**

Uma combinação de FIB e MEV foi usada para caracterizar a morfologia geral e interior da microcápsula, desse modo, pode-se visualizar a estrutura do núcleo-membrana da MOEL (INA, *et al.*, 2016, RAVANFAR; COMUNIAN, 2018), conforme Figura 27. Segundo Saifullah *et al.* (2019) sua morfologia pode ser classificada como mononuclear ou simples.

Na Figura 27, pode-se visualizar a superfície rugosa da membrana da microcápsula e o espaço vazio, parte interna da microcápsula destinada ao depósito da substância ativa (núcleo), que está oca. Esse espaço vazio pode sugerir que o OEL foi encapsulado. Também foi possível verificar a espessura da membrana da microcápsula (Figura 27B), que possui cerca de 66,6 nm.

Figura 27 – (A) Imagem de FIB/MEV da estrutura do núcleo-membrana da MOEL e (B) Medição da espessura da membrana.



Fonte: Registro do autor.

Ao final, após as análises de FTIR, TGA, FIB e MEV pode-se determinar que ocorreu a formação de MOEL no teste 8. A FTIR (Figura 24) detectou o material do núcleo: o OEL (alargamento dos espectros entre 3200 cm^{-1} e 2800 cm^{-1} e entre 800 cm^{-1} e 900 cm^{-1}) e o material da membrana das microcápsulas, resina MF (os espectros entre 3464 cm^{-1} e 3125 cm^{-1} , entre 1504 cm^{-1} e 1462 cm^{-1} , em torno de 3304 cm^{-1} , em torno de 1347 cm^{-1} e 1599 cm^{-1} e o pico de vibração em torno de 1011 cm^{-1}).

A TGA (Figura 25) possibilitou a comparação das temperaturas de perda de massa do OEL puro e das MOEL, o resultado também sugeriu que a membrana de MF encapsulou o OEL, pois foi identificada uma taxa de perda de peso mais lenta e em uma faixa de temperatura mais ampla, o que indicou a proteção do OEL da evaporação, ao invés da primeira perda de umidade iniciar em torno de 20 °C , com a proteção da membrana ela começa em torno de 90 °C , o resultado também sugere que a membrana de MF, encapsulou o OEL.

Ao final, após as análises de FIB (Figura 27) e MEV (Figura 26) pode-se determinar que também ocorreu a formação de MOEL no teste 8, pois o diâmetro

médio das microcápsulas sintetizadas variou entre 1,4 e 1,8 μm , além disso, apresentaram um tamanho adequado para a aplicação em têxteis. Quanto a estrutura geral da microcápsulas foi possível observar a estrutura do núcleo-membrana das MOEL, para isso a análise do FIB (Figura 27) foi essencial, pois, foi possível visualizar a membrana da microcápsula e o espaço vazio, destinado ao depósito da substância ativa. Em resumo, a estrutura oca apresentada na Figura 27, pode sugerir que o OEL foi encapsulado.

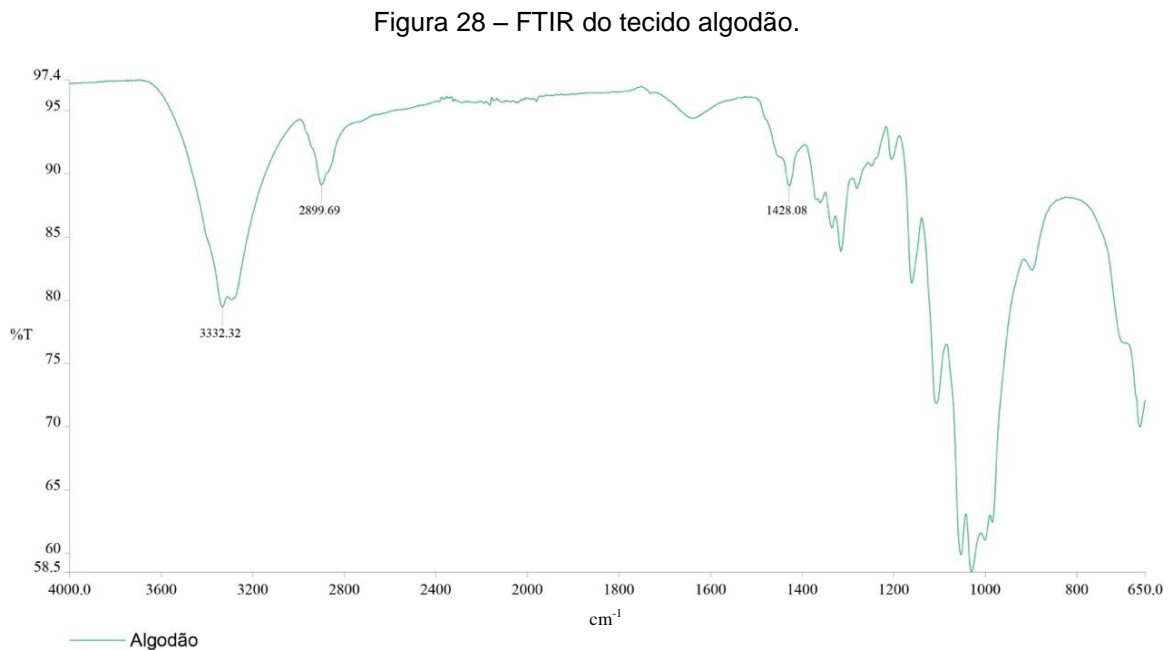
Sendo assim, por meio da caracterização dos materiais que compõem a microcápsula e da formulação selecionada, teste 8 (Tabela 1), foi possível determinar a formação de microcápsulas para aplicação em tecido 100 % algodão.

4.2 APLICAÇÕES DAS MICROCÁPSULAS EM ALGODÃO

4.2.1 Caracterização do tecido algodão

- **Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier**

Na Figura 28, a FTIR do tecido 100 % algodão.



O tecido 100 % algodão é caracterizado pelas bandas 3332 cm^{-1} , 2899 cm^{-1} e 1428 cm^{-1} . Segundo Chung, Lee e Choe (2014), os picos característicos típicos para

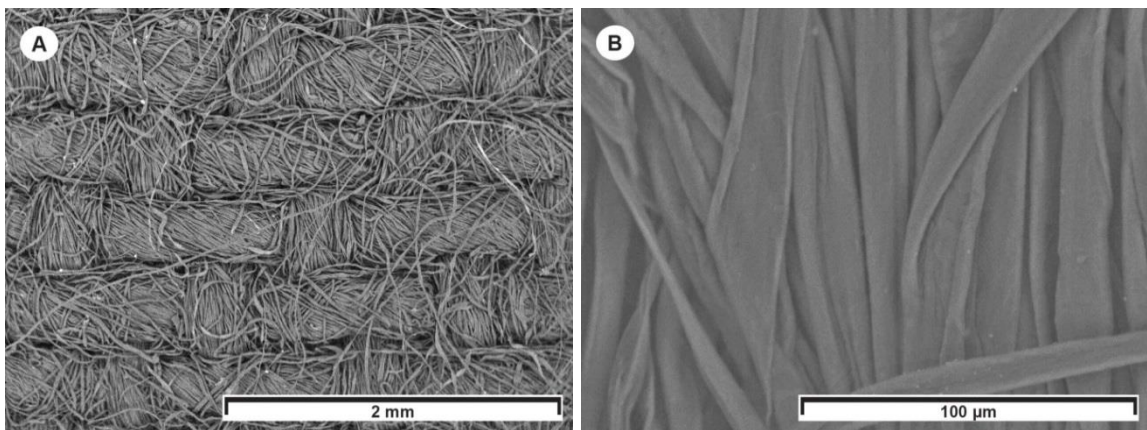
celulose pura estão na faixa de alongamento C – H presentes na região entre 2800 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} . As bandas entre 3100 cm^{-1} e 3700 cm^{-1} centradas em torno de 3332 cm^{-1} são atribuídas as características dos grupos funcionais OH na celulose e a banda de absorção a 1428 cm^{-1} pode ser atribuída a uma vibração simétrica de curvatura CH_2 (KALITA *et al.*, 2013; UGUR; SARIİŞIK; AKTAŞ, 2010).

- **Microscopia Eletrônica de Varredura**

O tecido algodão utilizado para a pesquisa foi selecionado por ser uma fibra natural hidrofílica e sujeita a ação de micro-organismos (ALCÂNTARA; DALTIM, 1996; DONG *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2013).

A Figura 29 apresenta as imagens de MEV do tecido algodão. Na Figura 29 observa-se a forma das fibras do tecido, achatadas e irregulares, ou seja, os fios de trama (fios da largura) e de urdume (fios do comprimento), pela forma com que são entrelaçados formam, o assim denominado, tecido plano, conforme já relatado por Jones (2005), característica do tecido 100 % algodão.

Figura 29 – Imagens de MEV do tecido algodão: (A) distribuição da trama e do urdume e (B) detalhe da fibra achatada do algodão.



Fonte: Registro do autor.

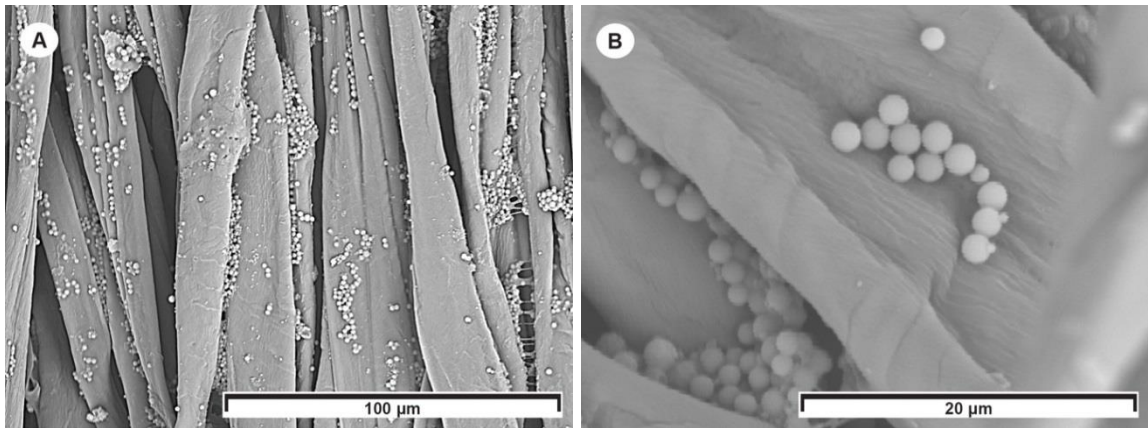
4.2.2 Aplicações por impregnação, teste de fricção e de lavagem

- **Aplicações por impregnação**

- Microscopia Eletrônica de Varredura

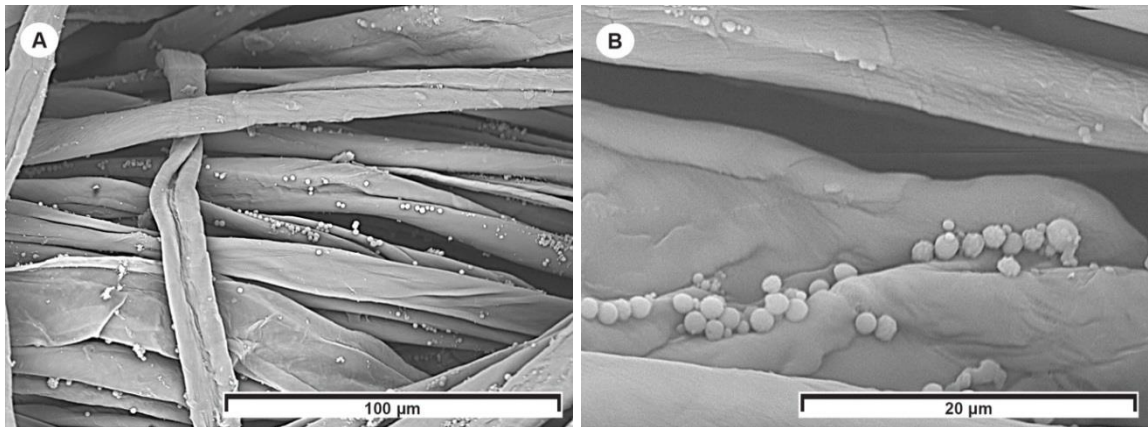
Nas Figuras 30, 31 e 32 são apresentados os resultados da impregnação por banho aquoso com MOEL. Pode-se observar pelas imagens ao MEV (Figuras 31, 32 e 33) a presença das microcápsulas localizadas na superfície da fibra do tecido.

Figura 30 – Imagens de MEV: (A) e (B) Impregnação 30 g/L.



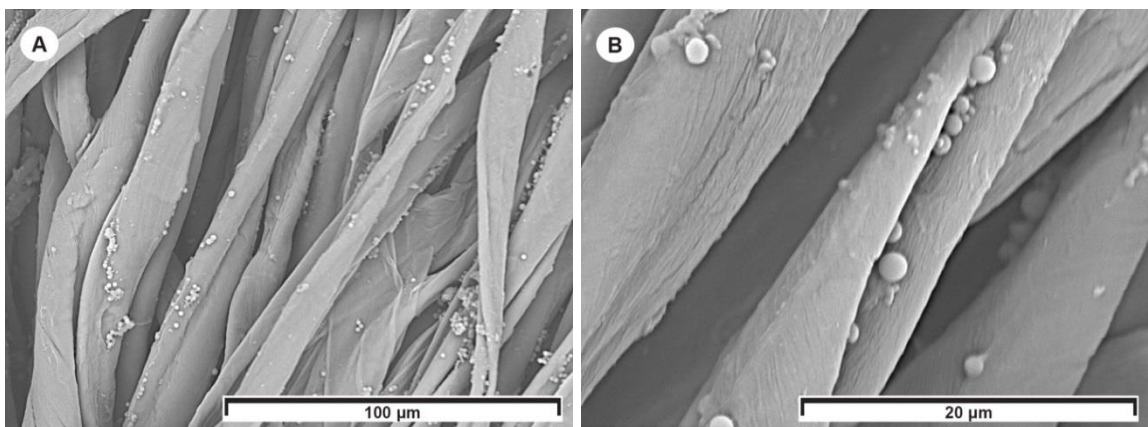
Fonte: Registro do autor.

Figura 31 – Imagens de MEV: (A) e (B) Impregnação 15 g/L.



Fonte: Registro do autor.

Figura 32 – Imagens de MEV: (A) e (B) Impregnação 7,5 g/L.



Fonte: Registro do autor.

Nas Figuras 30B, 31B e 32B pode-se visualizar a morfologia esférica das microcápsulas com diferentes tamanhos. Sua morfologia pode ser classificada como mononuclear ou simples (SAIFULLAH *et al.*, 2019), conforme apresentado anteriormente na Figura 27. Do mesmo modo que foi relatado no estudo de Azizi, Chevalier e Majdoub, (2014, p. 155, tradução nossa) “[...] durante o processo de impregnação, as microcápsulas tenderam a aglomerar-se”,³⁰ conforme Figuras 31A, 32A e 33A, apresentam-se depositadas no tecido formando alguns aglomerados de microcápsulas. Os aglomerados também podem dificultar a liberação do aroma, pois, segundo Zhao *et al.* (2019) e Pan *et al.* (2012) uma distribuição uniforme na fibra do tecido contribui para a liberação controlada do aroma.

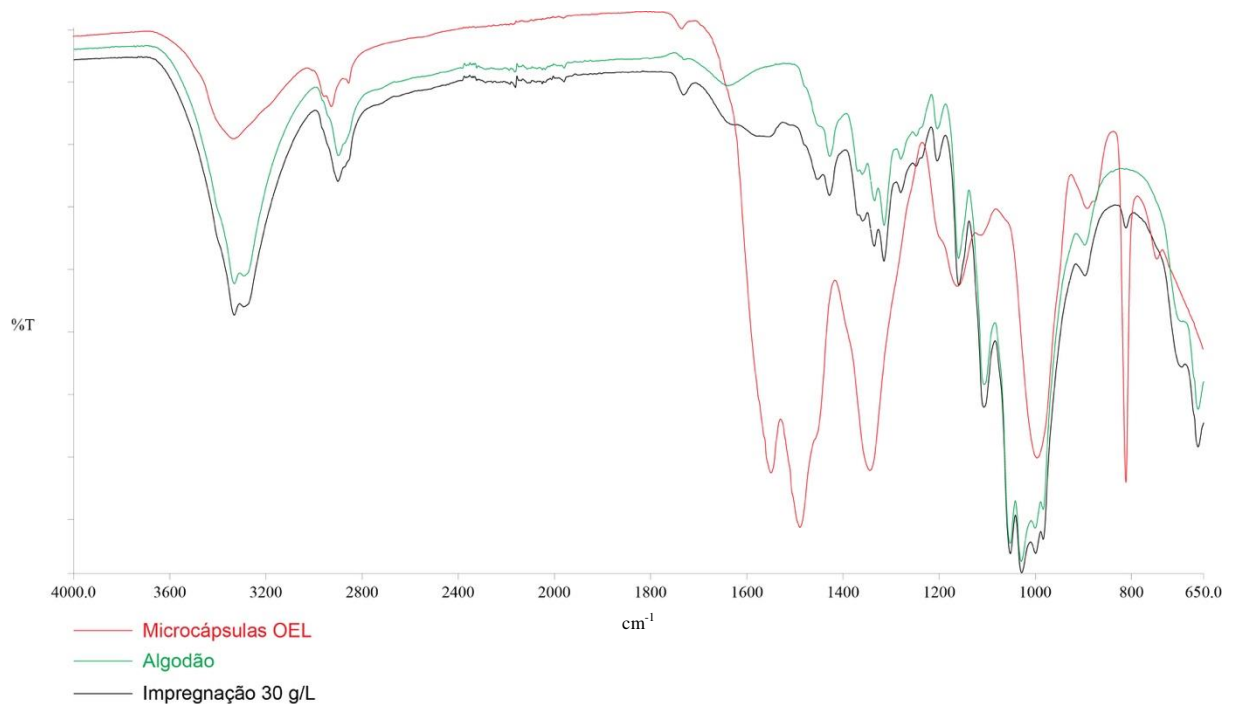
Em relação a eficiência da impregnação, ao fazer a comparação por meio das Imagens de MEV da impregnação de 7,5 g/L, de 15 g/L e de 30 g/L, pode-se observar que em relação a presença de microcápsulas impregnadas nas amostras de algodão analisadas, a Impregnação 30 g/L (Figura 31), aconteceu de forma mais eficiente.

- Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

Na Figura 33, são apresentadas as comparações dos espectros de FTIR das MOEL, do tecido algodão e da Impregnação 30 g/L de microcápsulas. A semelhança dos espectros pode ser observada entre as bandas 1800 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} e em torno de 800 cm^{-1} , isso pode ser resultado da interação das MOEL com o tecido algodão. Entre as bandas 2800 cm^{-1} e 3200 cm^{-1} existe uma semelhança entre os espectros, dificultando a identificação dos componentes analisados.

³⁰ “[...] during the impregnation process microcapsules tended to agglomerate”.

Figura 33 – Espectros de FTIR das MOEL e do tecido algodão e da Impregnação 30 g/L.



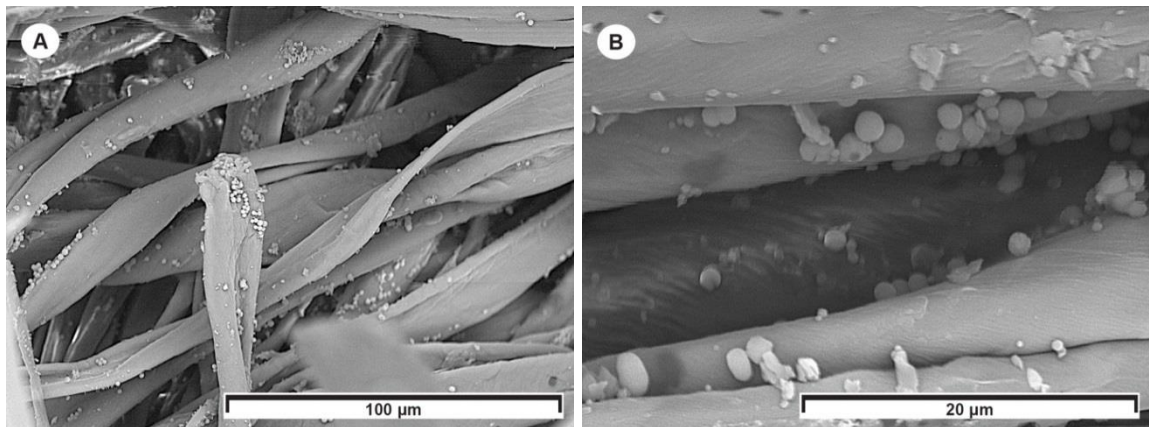
Ao final por meio das análises de MEV e FTIR das aplicações por impregnação de MOEL em tecido algodão pode-se selecionar a formulação de 30 g/L (Figura 31), pois, a análise de MEV propiciou melhor visualização da presença de microcápsulas impregnadas nas amostras de algodão analisadas em relação as demais concentrações. Isso pode ser resultado de uma maior concentração de MOEL na solução impregnada no tecido. O resultado da FTIR da formulação selecionada (Figura 33) propiciou por meio das comparações dos espectros de FTIR das MOEL, do tecido algodão e da Impregnação 30 g/L a comparação da semelhança dos espectros resultado da interação das MOEL com o tecido algodão, confirmando a impregnação das MOEL no tecido 100 % algodão.

• Teste de fricção

- Microscopia Eletrônica de Varredura

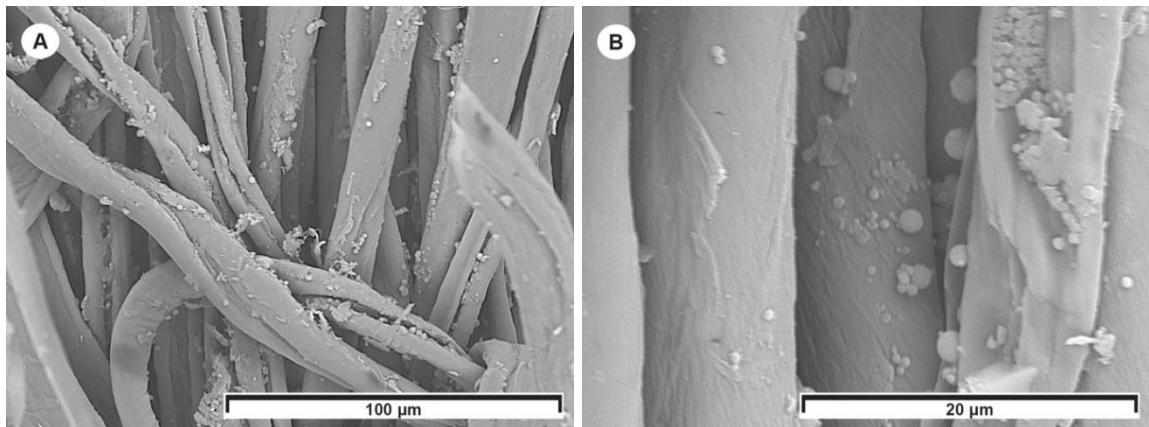
Nas Figuras 34 e 35 são apresentados os resultados dos tecidos friccionados da impregnação 30 g/L por banho aquoso com MOEL. Na Figura 34 e 35 é possível visualizar a morfologia esférica das microcápsulas. Na Figura 34(B), é possível visualizar o rompimento de algumas microcápsulas, resultado da fricção com tecido seco, do mesmo modo, na Figura 35(B), também se observa microcápsulas rompidas, na fricção do tecido molhado.

Figura 34 – Imagens de MEV: (A) e (B) Teste de Fricção Seco - Impregnação 30 g/L.



Fonte: Registro do autor.

Figura 35 – Imagens de MEV: (A) e (B) Teste de Fricção Molhado - Impregnação 30 g/L.

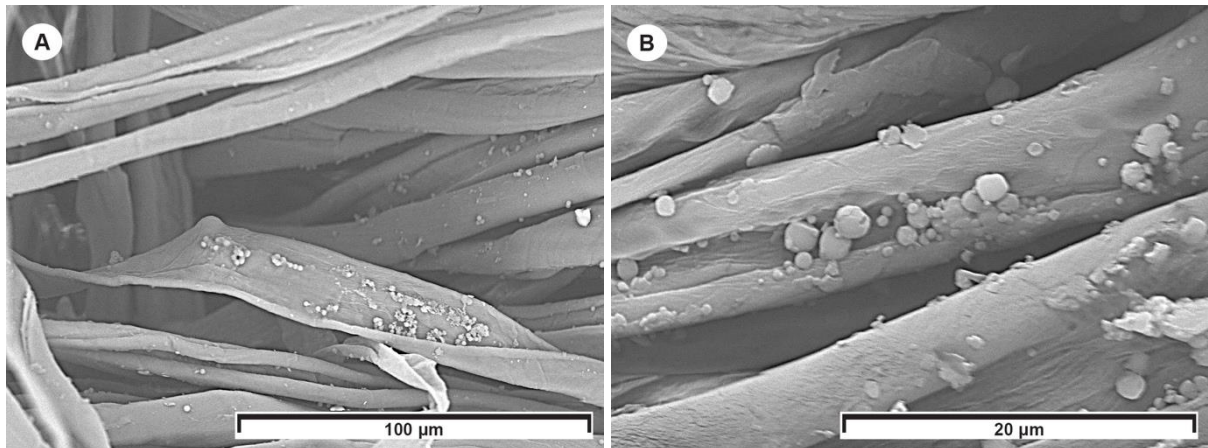


Fonte: Registro do autor.

Nas Figuras 36 e 37 são apresentados os resultados do teste de fricção da impregnação 15 g/L por banho aquoso com MOEL.

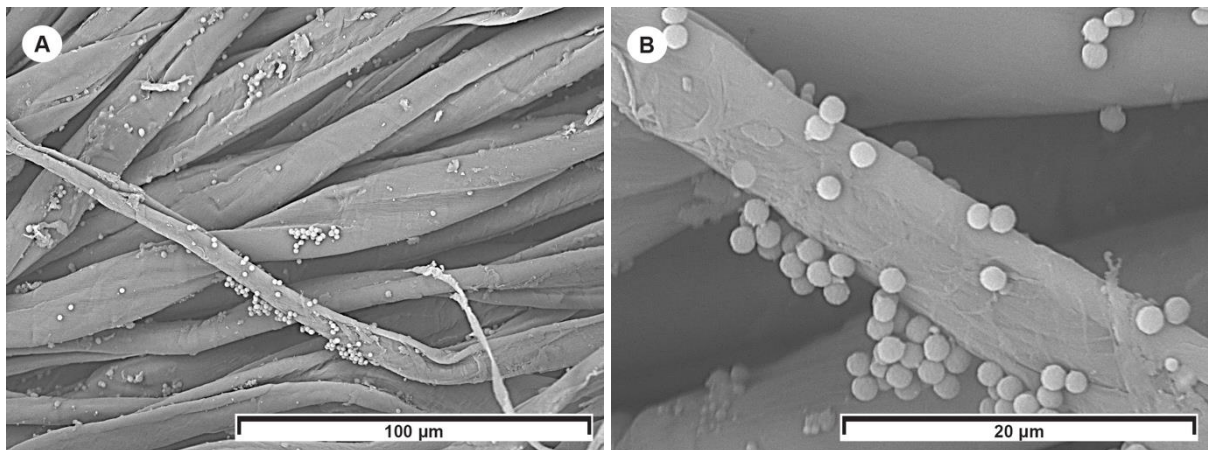
Na Figura 36 e 37 é possível visualizar a morfologia esférica das microcápsulas. Também se pode observar pelas imagens ao MEV algumas microcápsulas achatadas pela ação da fricção no tecido e outras rompidas. Na Figura 36(B), é possível visualizar além do achatamento, alguns pedaços de microcápsulas que parecem membranas rompidas. Na Figura 37(A), é possível observar áreas de microcápsulas achatadas.

Figura 36 – Imagens de MEV: (A) e (B) Teste de Fricção Seco – Impregnação 15 g/L.



Fonte: Registro do autor.

Figura 37 – Imagens de MEV: (A) e (B) Teste de Fricção Molhado – Impregnação 15 g/L.

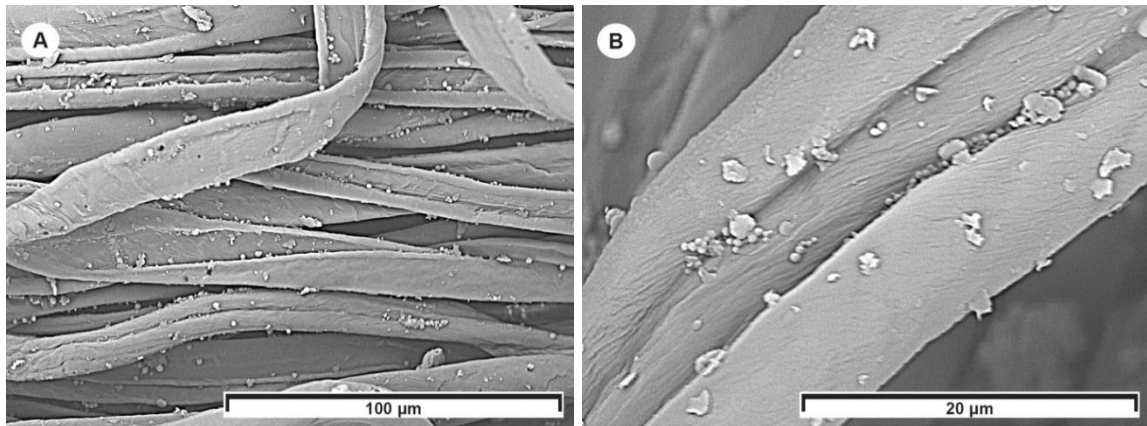


Fonte: Registro do autor.

Nas Figuras 38 e 39 são apresentados os resultados do teste de fricção da impregnação de 7,5 g/L de microcápsulas por banho aquoso com MOEL. Nas imagens ao MEV observam-se também algumas microcápsulas rompidas pela ação da fricção. Na Figura 38 (A, B) pode-se visualizar, partes de microcápsulas rompidas aderidas na fibra de algodão.

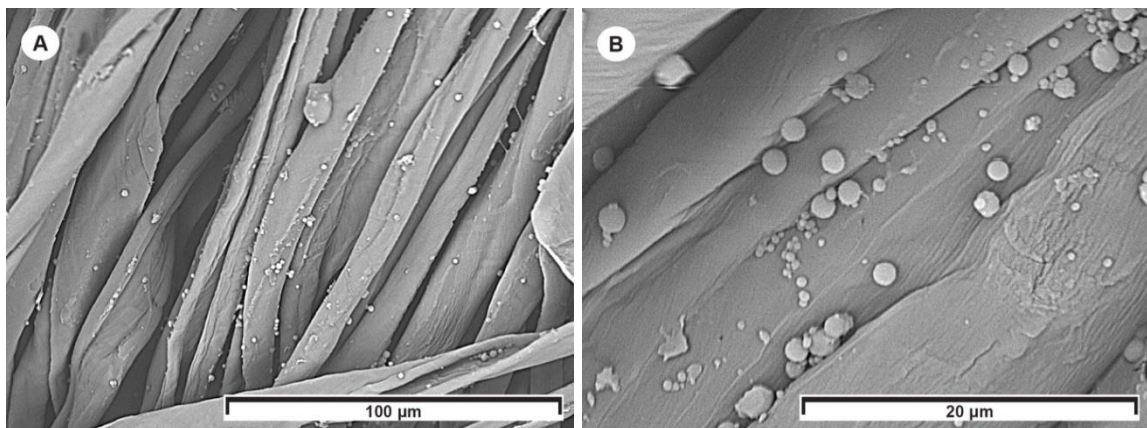
Do mesmo modo, na Figura 39(A, B), algumas microcápsulas apresentaram mudanças em sua morfologia, ou seja, foram achatadas e rompidas durante a fricção com tecido molhado.

Figura 38 – Imagens de MEV: (A) e (B) Teste de Fricção Seco – Impregnação 7,5 g/L.



Fonte: Registro do autor.

Figura 39 – Imagens de MEV: (A) e (B) Teste de Fricção Molhado – Impregnação 7,5 g/L.



Fonte: Registro do autor.

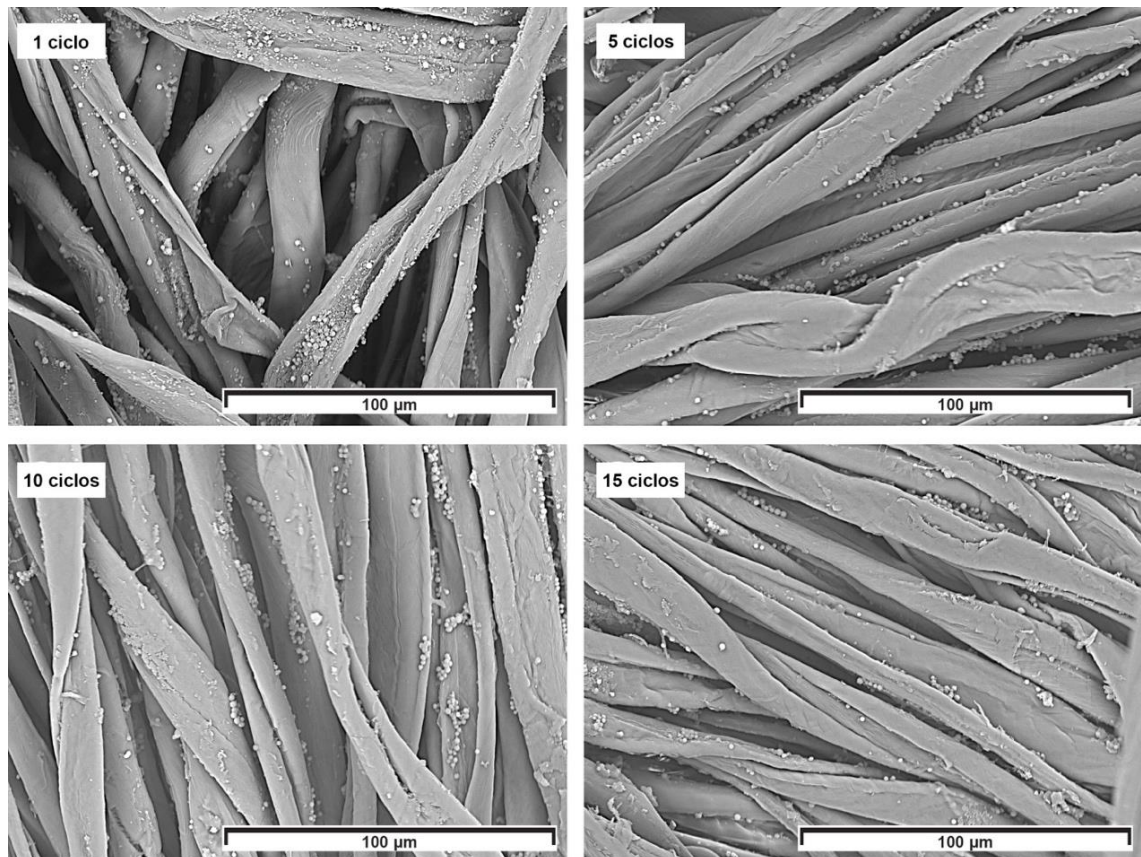
Os resultados dos testes de fricção da impregnação por banho aquoso com MOEL observou-se, pelas imagens ao MEV que independente da quantidade impregnada nos tecidos não ocorreu modificação da morfologia em grande parte das microcápsulas pela ação da fricção no tecido, independente de estar seco ou molhado, de acordo com Son, Yoo e Shin (2014) o resultado indica que as microcápsulas estão estáveis nos tecidos, pois, a forma das MOEL observada na fibra do tecido friccionado a seco ou molhado é semelhante a imagem de MEV antes da fricção.

- **Teste de lavagem - Impregnação**

- Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 40 são apresentados os resultados do teste de lavagem da impregnação realizado em uma concentração de microcápsula de 30 g/L. De acordo com as imagens de MEV pode-se observar que ocorreu uma diminuição da presença de microcápsulas nas fibras do tecido do primeiro ao décimo quinto ciclo de lavagem, mas ainda, pode-se observar microcápsulas presentes nas fibras do tecido mesmo após 15 ciclos de lavagem. Isso indica que se perde uma quantidade de microcápsulas, mas o OEL ainda permanece no tecido após 15 ciclos de lavagem.

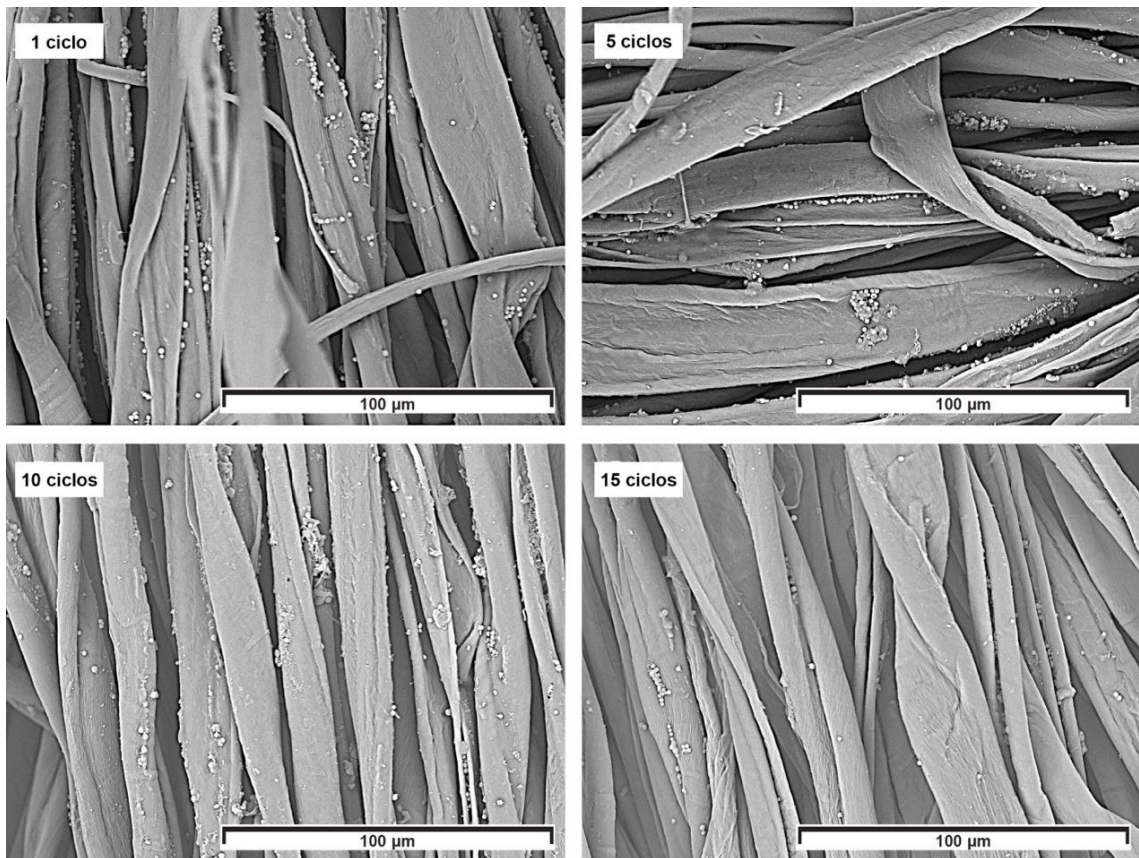
Figura 40 – Imagens de MEV - Teste de lavagem – Impregnação 30 g/L.



Fonte: Registro do autor.

Na Figura 41 são apresentados os resultados do teste de lavagem da impregnação 15 g/L. De acordo com as imagens de MEV pode-se observar uma diminuição da presença de microcápsulas nas fibras do tecido do primeiro ao décimo quinto ciclo de lavagem, como ocorreu com a impregnação a 30 g/L, ainda permanecem microcápsulas aderidas na superfície das fibras do tecido após 15 ciclos de lavagem.

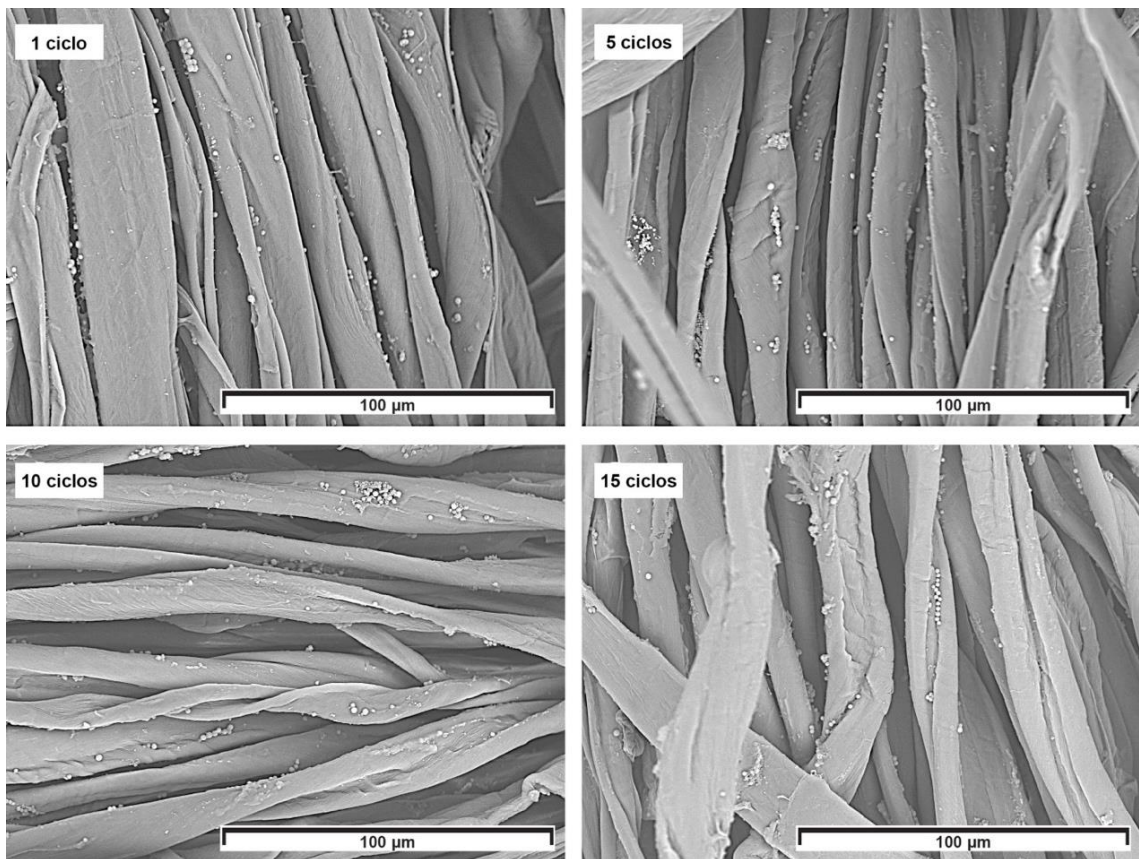
Figura 41 – Imagens de MEV - Teste de lavagem – Impregnação 15 g/L.



Fonte: Registro do autor.

Na Figura 42 são apresentados os resultados do teste de lavagem da impregnação de 7,5 g/L de microcápsulas. De acordo com as imagens de MEV também pode-se observar a diminuição da presença de microcápsulas nas fibras do tecido do primeiro ao décimo quinto ciclo de lavagem e que um número significativo de microcápsulas ainda está presente no tecido mesmo após 15 ciclos de lavagem.

Figura 42 – Imagens de MEV - Teste de lavagem – Impregnação 7,5 g/L.



Fonte: Registro do autor.

Nas imagens de MEV do teste de lavagem da impregnação 30 g/L, 15g/L e 7,5 g/L ocorreu uma diminuição da presença de microcápsulas nas fibras do tecido do primeiro ao décimo quinto ciclo de lavagem, mas ainda pode-se observar microcápsulas presentes nas fibras do tecido mesmo após 15 ciclos de lavagem. Sendo assim, ao final dos testes de lavagem, do mesmo modo que nos testes de fricção, todas as aplicações apresentaram resistência a lavagem.

Ao final dos testes de fricção e lavagem da impregnação das MOEL foi possível averiguar do mesmo modo como Pan *et al.* (2012) que as MOEL sintetizadas na pesquisa possuem um característica importante, a resistência a

lavagem, pois continuam dispostas na superfície do tecido mesmo após a lavagem até que sejam rompidas por pressão mecânica e atrito com o tecido.

4.2.3 Aplicações por pulverização e teste de fricção e de lavagem

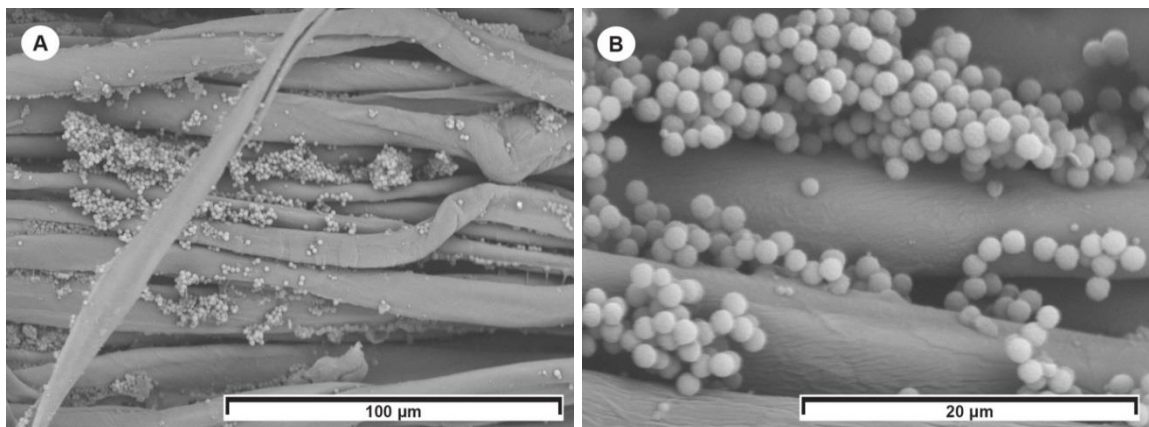
- **Aplicações por pulverização**

- Microscopia Eletrônica de Varredura

Nas Figuras 43, 44 e 45 são apresentados os resultados da pulverização com MOEL. Observa-se nas imagens ao MEV a presença das microcápsulas nas fibras do tecido, do mesmo modo que a impregnação.

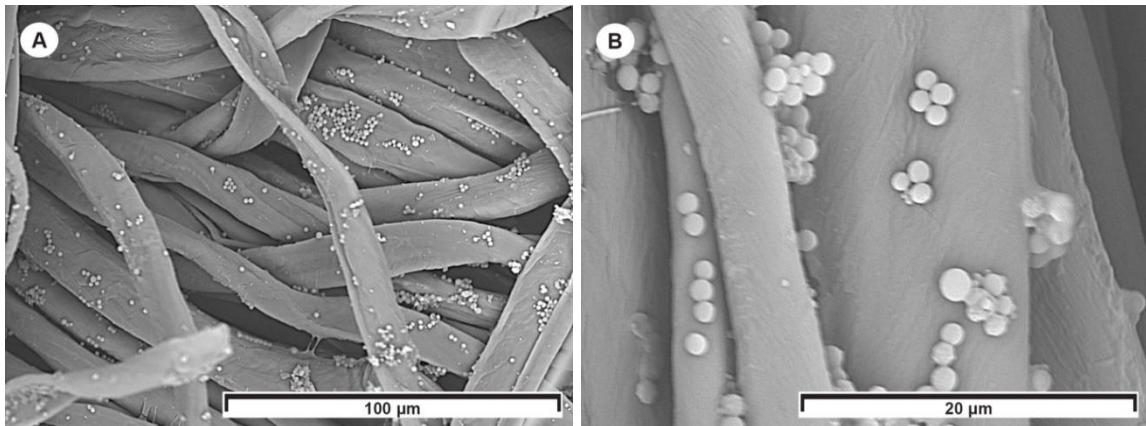
Nas imagens de MEV das Figuras 43B, 44B e 45B também é possível observar a morfologia esférica com diferentes tamanhos das microcápsulas fixadas na superfície das fibras do tecido. Do mesmo modo que na impregnação, as microcápsulas aplicadas por pulverização tenderam a aglomerar-se, conforme Figuras 43A, 44A e 45A.

Figura 43 – Imagens de MEV: (A) e (B) Pulverização 30 g/L.



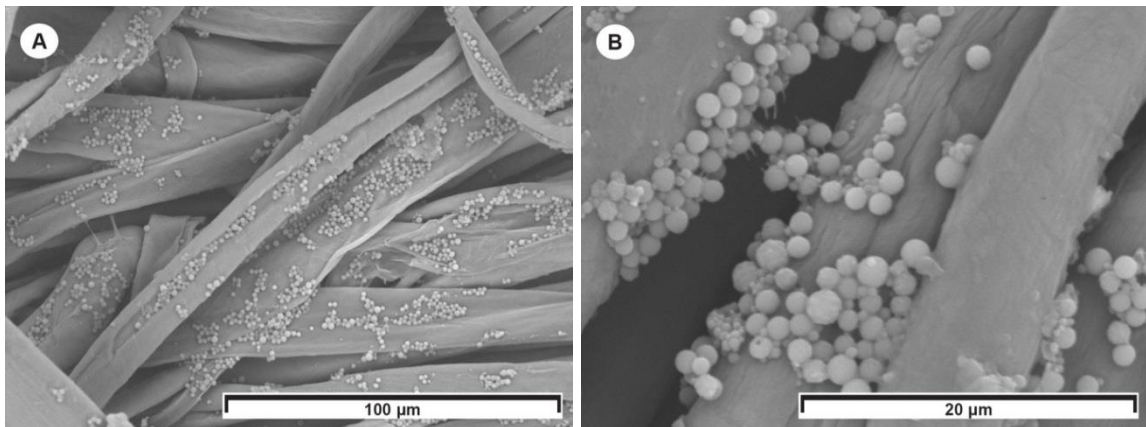
Fonte: Registro do autor.

Figura 44 – Imagens de MEV: (A) e (B) Pulverização 15 g/L.



Fonte: Registro do autor.

Figura 45 – Imagens de MEV: (A) e (B) Pulverização 7,5 g/L.



Fonte: Registro do autor.

Em relação a eficiência da pulverização, ao fazer a comparação por meio das Imagens de MEV, pode-se observar que em relação a presença de microcápsulas pulverizadas nas amostras de algodão analisadas, não houve diferença significativa nas aplicações independente da concentração.

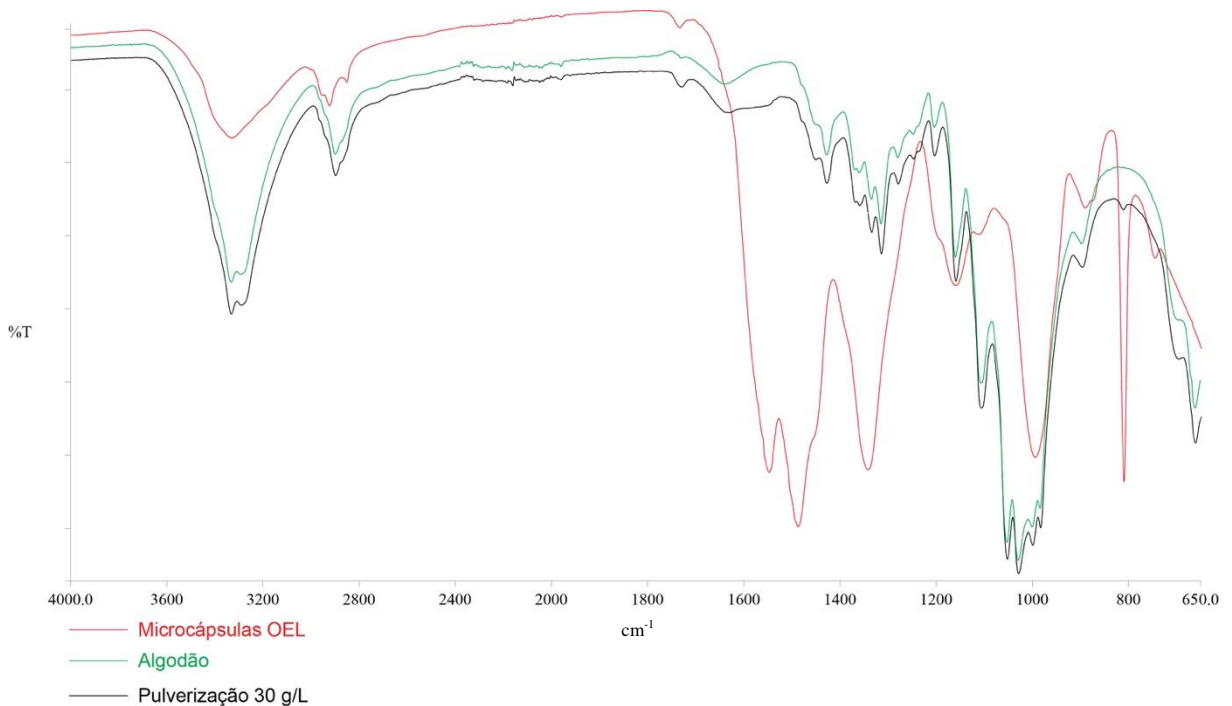
- Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

Na Figura 46, são apresentadas as comparações de FTIR das MOEL, do tecido algodão e da pulverização 30 g/L. Da mesma forma que na impregnação a semelhança dos espectros da pulverização pode ser observada entre as bandas 1800 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} e em torno de 800 cm^{-1} , isso pode ser resultado da interação das MOEL com o tecido algodão. Também existe a semelhança nos espectros entre as bandas 2800 cm^{-1} e 3200 cm^{-1} , dificultando a identificação dos componentes.

Na aplicação por pulverização por válvula *spray* com MOEL, por meio das imagens de MEV, conseguiu-se identificar a presença das microcápsulas nas fibras

do tecido, do mesmo modo que a impregnação em banho aquoso. Também foi possível observar a morfologia esférica das microcápsulas fixadas na superfície das fibras do tecido, ocorreu também, assim como na impregnação, a tendência das microcápsulas aplicadas por pulverização aglomeram-se nas fibras do tecido. Quanto a eficiência da aplicação por pulverização, por meio da análise das Imagens de MEV, pode-se observar que em relação a presença de microcápsulas pulverizadas nas amostras que não houve diferença significativa nas aplicações, independente da concentração. O resultado da FTIR das MOEL aplicadas por pulverização do mesmo modo que na impregnação apresentou semelhança nos espectros entre as bandas 1800 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} e em torno de 800 cm^{-1} , isso pode ser resultado da interação das MOEL com o tecido algodão.

Figura 46 – Espectros de FTIR das MOEL e do tecido algodão e da Pulverização 30 g/L.

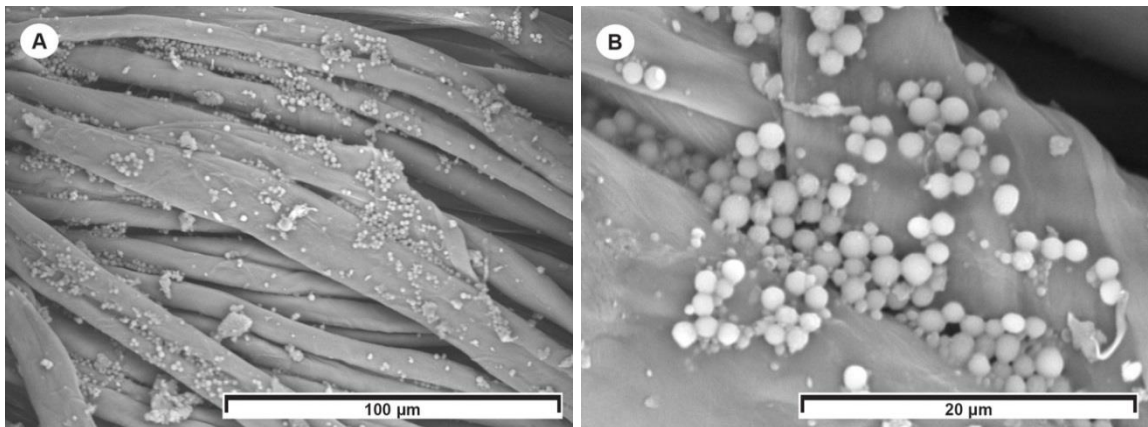


- **Teste de fricção – pulverização**

- Microscopia Eletrônica de Varredura

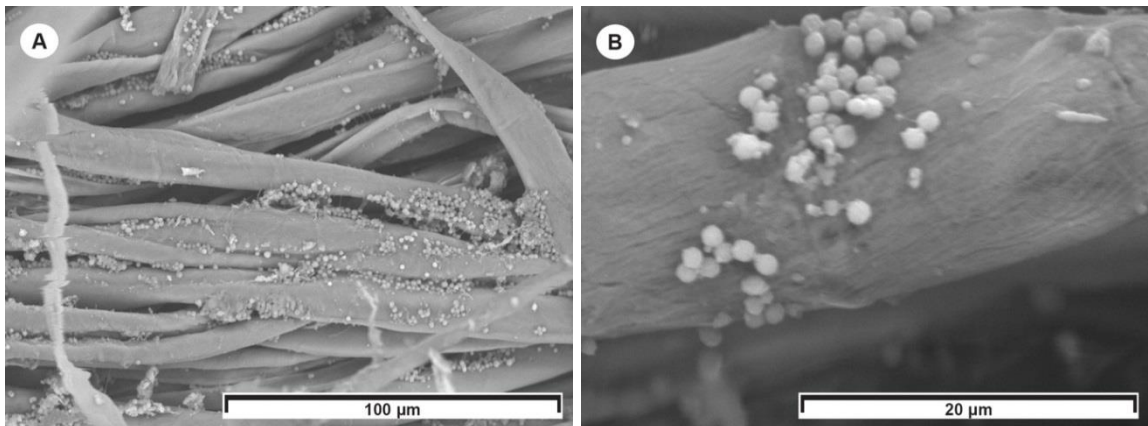
Nas Figuras 47 e 48, os resultados do teste de fricção da aplicação com pulverização 30 g/L com MOEL. Pode-se observar pelas imagens de MEV que independente da ação da fricção no tecido, tanto seco como molhado, não houve modificação significativa da morfologia das microcápsulas (Figuras 47 e 48).

Figura 47 – Imagens de MEV: (A) e (B) Teste de Fricção Seco – Pulverização 30 g/L.



Fonte: Registro do autor.

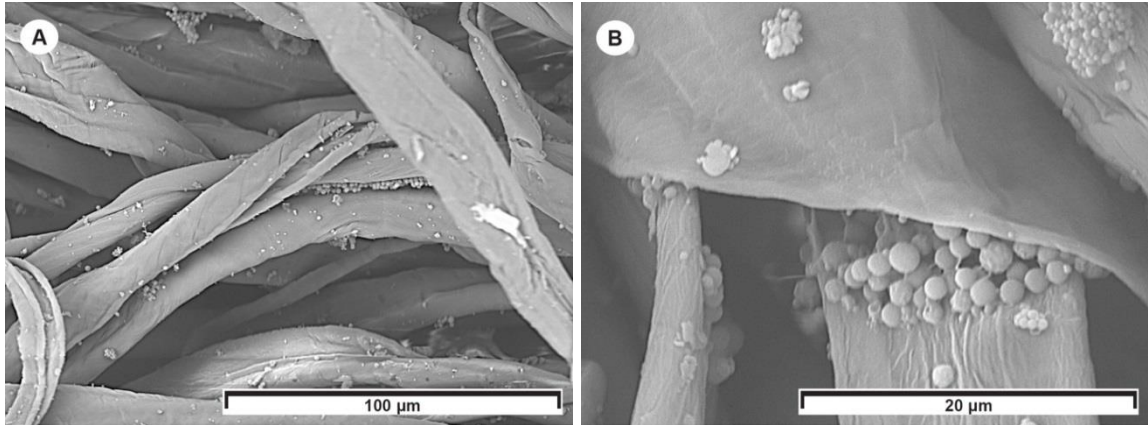
Figura 48 – Imagens de MEV: (A) e (B) Teste de Fricção Molhado – Pulverização 30 g/L



Fonte: Registro do autor.

Nas Figuras 49 e 50 são apresentados os resultados do teste de fricção da aplicação com pulverização 15 g/L com MOEL. Na Figura 49(B) pode-se visualizar algumas microcápsulas achatadas que podem ser resultado da fricção com o tecido seco, mas, a morfologia das microcápsulas ainda permanece preservada na maior parte da imagem analisada.

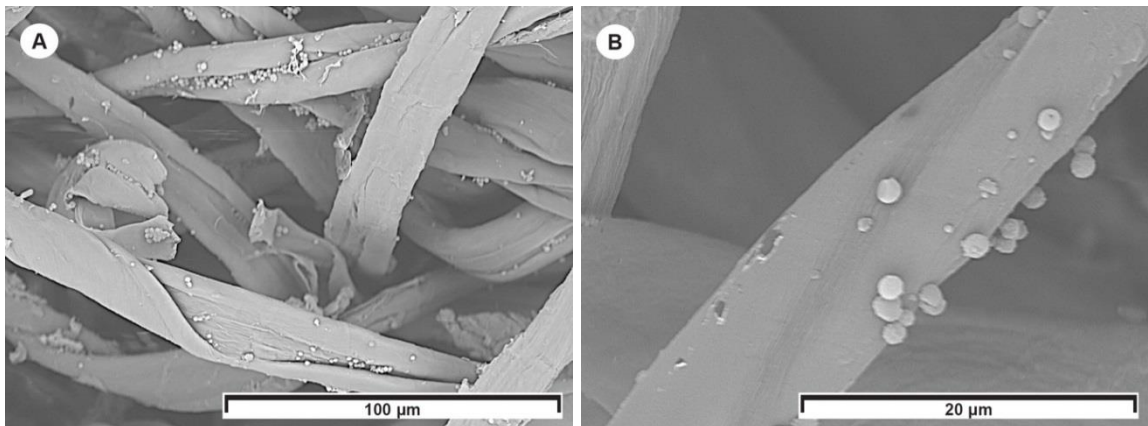
Figura 49 – Imagens de MEV: (A) e (B) Teste de Fricção Seco Pulverização 15 g/L.



Fonte: Registro do autor.

Na Figura 50(A, B), não é possível observar mudanças na morfologia das microcápsulas. Na Figura 50 (B), pode-se perceber também algumas marcas escuras na fibra que podem indicar desprendimento de MOEL que estavam aderidas na fibra devido a fricção.

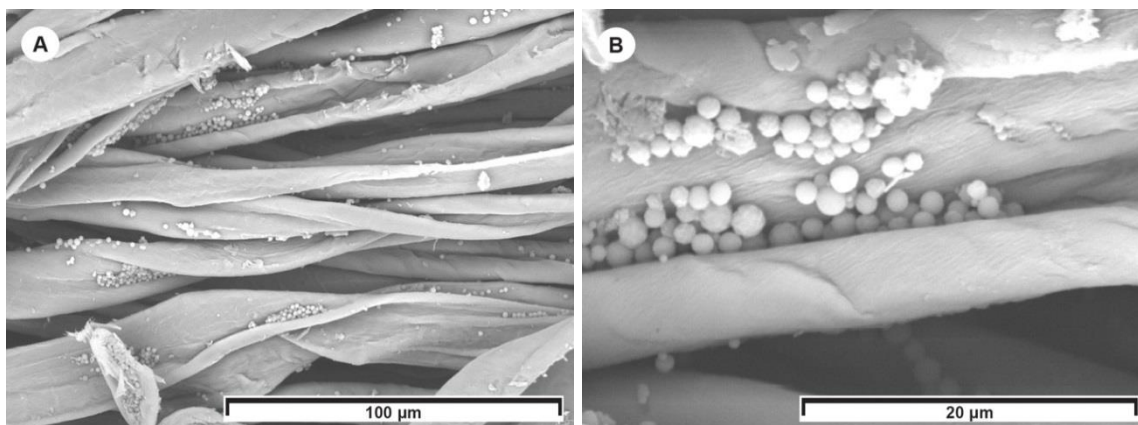
Figura 50 – Imagens de MEV: (A) e (B) Teste de Fricção Molhado – Pulverização 15 g/L.



Fonte: Registro do autor.

Nas Figuras 51 e 52 são apresentados os resultados do teste de fricção da aplicação com pulverização 7,5 g/L com MOEL. Na Figura 51(B) na parte superior da imagem pode-se visualizar algumas microcápsulas achatadas que podem ser resultado da fricção com o tecido seco.

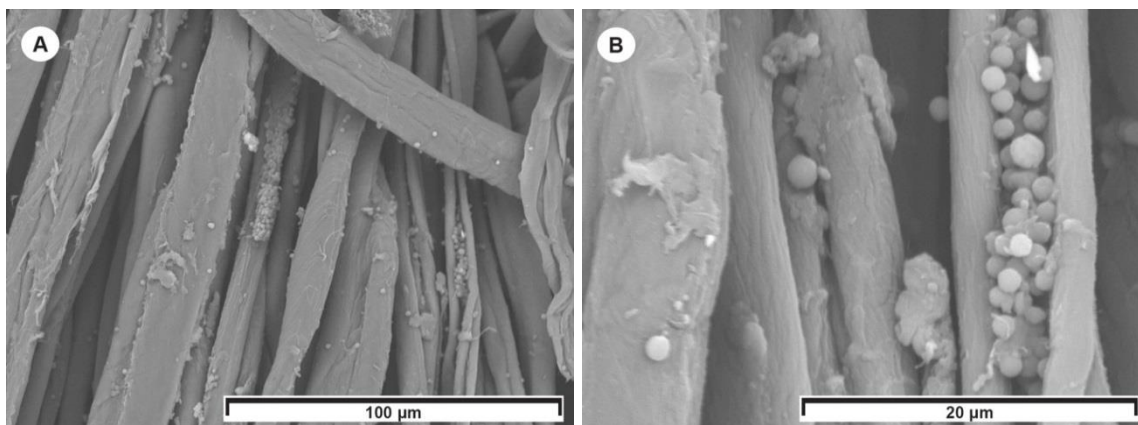
Figura 51 – Imagens de MEV: (A) e (B) Teste de Fricção Seco – Pulverização 7,5 g/L.



Fonte: Registro do autor.

Na Figura 52(A, B), do mesmo modo, pode-se observar áreas de microcápsulas esmagadas que podem ser devido a ação da fricção do tecido molhado.

Figura 52 – Imagens de MEV: (A) e (B) Teste de Fricção Molhado – Pulverização 7,5 g/L.



Fonte: Registro do autor.

Do mesmo modo que os resultados dos testes de fricção da impregnação por banho aquoso com MOEL observou-se nos testes de fricção da aplicação por pulverização, pelas imagens ao MEV que não ocorreu modificação da morfologia em grande parte das microcápsulas pela ação da fricção no tecido, independente de estar seco ou molhado nas aplicações de 15 g/L e 7,5 g/L.

Somente no teste de fricção da aplicação com pulverização 30 g/L com MOEL, por meio das análises das imagens de MEV, independente da ação da fricção no tecido, tanto seco como molhado, não houve modificação da morfologia das microcápsulas. Esse resultado pode representar que o método de aplicação por

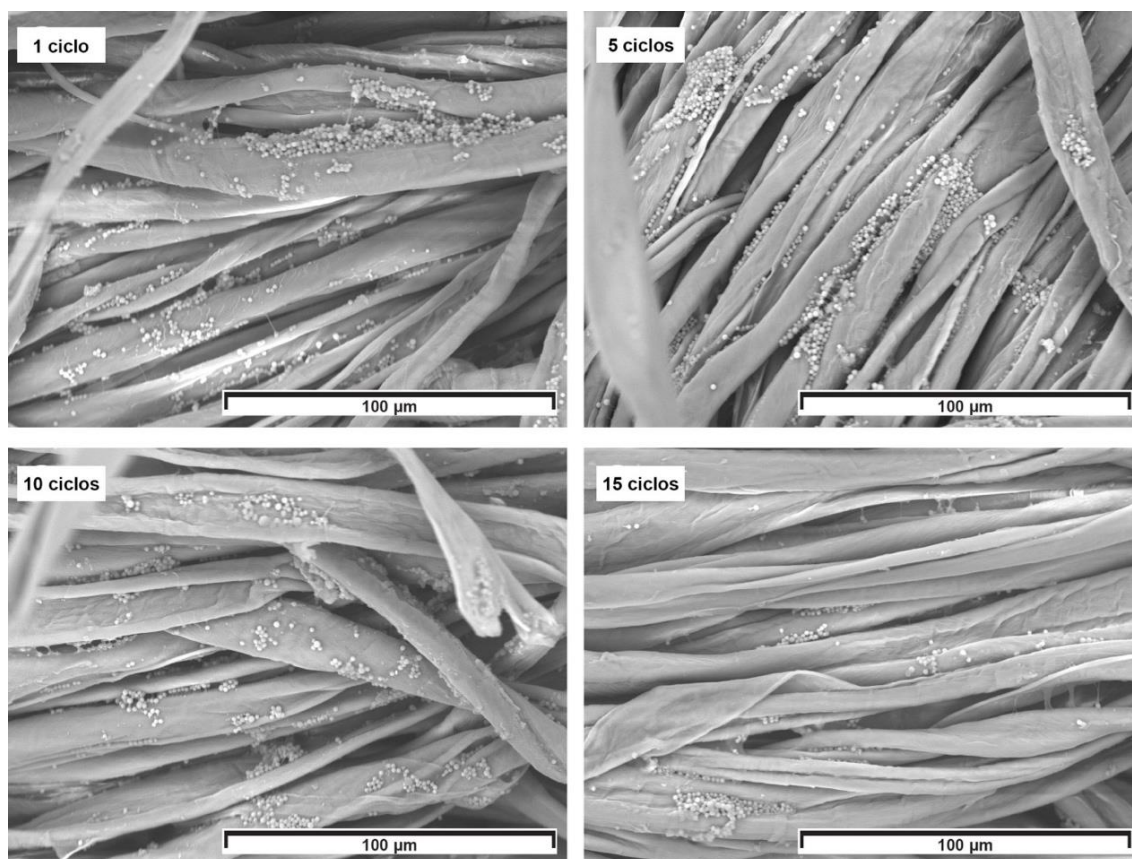
pulverização pode proporcionar uma melhor disposição e aderência das microcápsulas no tecido protegendo-as melhor da fricção quando aplicadas em maior concentração no tecido 100 % algodão, isso pode resultar em microcápsulas estáveis, pois, a forma das MOEL observada na fibra do tecido friccionado a seco ou molhado é semelhante a imagem de MEV antes da fricção.

- **Teste de lavagem - pulverização**

- Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 53, os resultados do teste de lavagem da pulverização 30 g/L. Pode-se observar nas imagens de MEV, a diminuição da presença de microcápsulas nas fibras do tecido, principalmente as que se depositaram na superfície da área analisada, do primeiro ao décimo quinto ciclo de lavagem. Mesmo assim, um número significativo de microcápsulas está presente no tecido após 15 ciclos de lavagem.

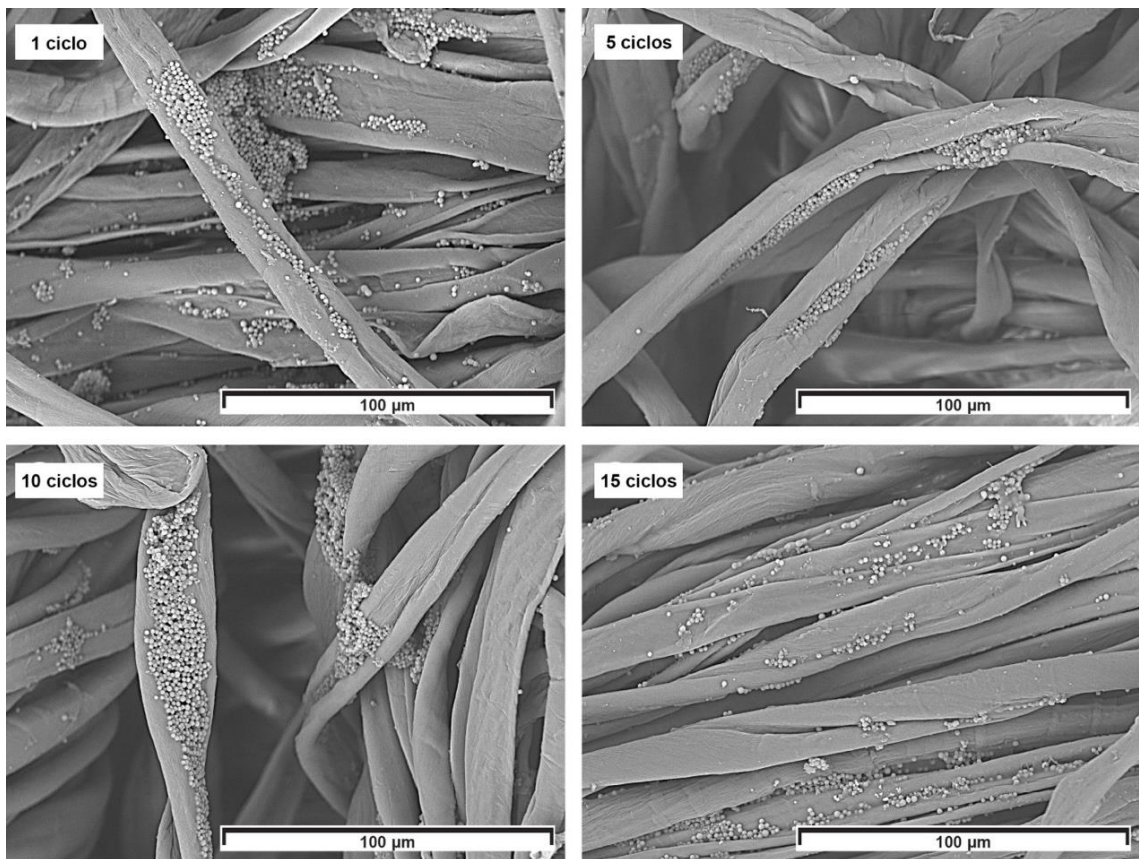
Figura 53 – Imagens de MEV - Teste de lavagem – Pulverização 30 g/L.



Fonte: Registro do autor.

Na Figura 54, os resultados do teste de lavagem da pulverização 15 g/L. Pode-se observar nas imagens de MEV que não houve a diminuição da presença de microcápsulas nas fibras do tecido do primeiro ao décimo quinto ciclo de lavagem. Sendo assim, um número significativo de microcápsulas está presente na amostra de tecido analisada, mesmo após 15 ciclos de lavagem.

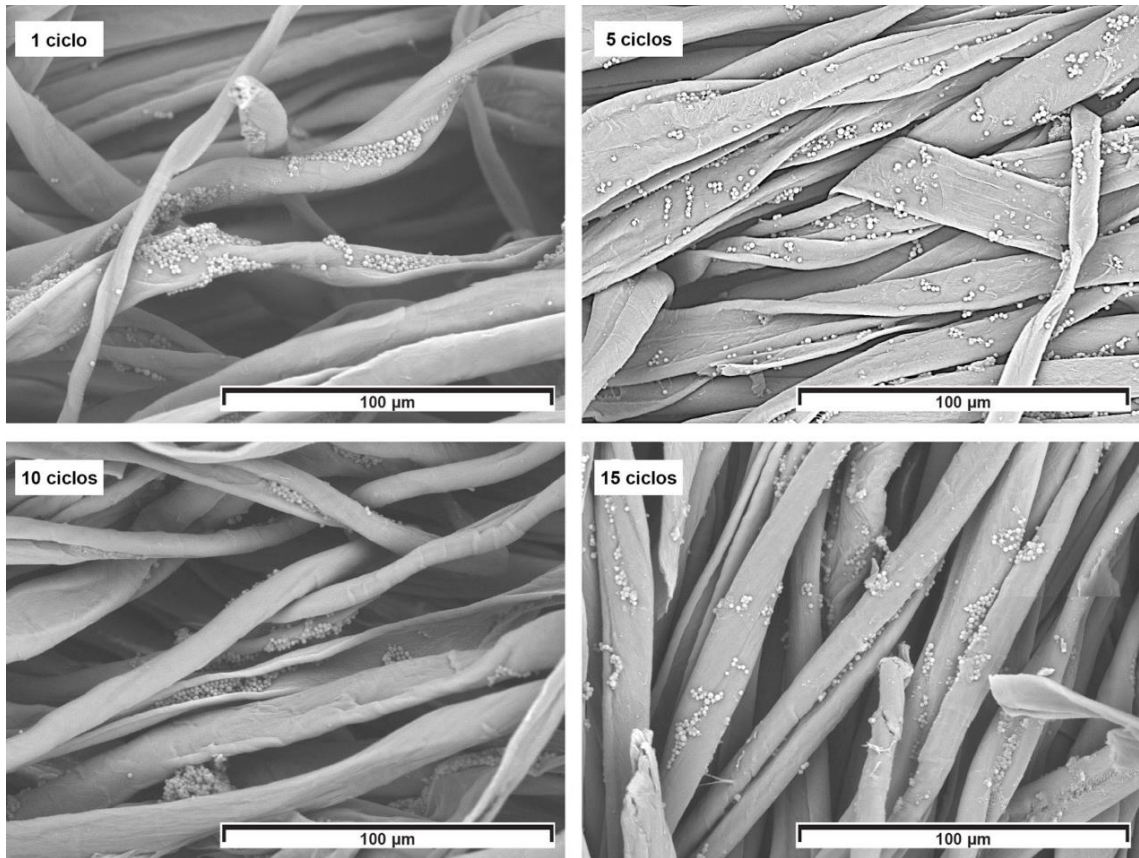
Figura 54 – Imagens de MEV - Teste de lavagem – Pulverização 15 g/L.



Fonte: Registro do autor.

Na Figura 55, os resultados do teste de lavagem da pulverização 7,5 g/L. Pode-se observar nas imagens de MEV, a presença das microcápsulas nas fibras nas amostras de tecido analisadas, do primeiro ao décimo ciclo de lavagem. No décimo ciclo, observa-se a diminuição das MOEL depositadas na superfície da área analisada, as MOEL estão localizadas nas dobras das fibras. No décimo quinto ciclo, as microcápsulas estão presentes na superfície da amostra analisada. Sendo assim, um número significativo de microcápsulas está presente após as lavagens.

Figura 55 – Imagens de MEV - Teste de lavagem – Pulverização 7,5 g/L.



Fonte: Registro do autor.

Por meio das análises das imagens de MEV do teste de lavagem da pulverização 30 g/L, 15 g/L e 7,5 g/L observou-se a diminuição da presença de microcápsulas nas fibras do tecido, principalmente as depositadas na superfície da área analisada ao longo dos ciclos. Mas, ao final do décimo quinto ciclo, um número significativo de microcápsulas ainda estava presente no tecido após os 15 ciclos de lavagem. Do mesmo modo que na impregnação, quanto a resistência a lavagem, todas as aplicações por meio da pulverização apresentaram resistência a lavagem.

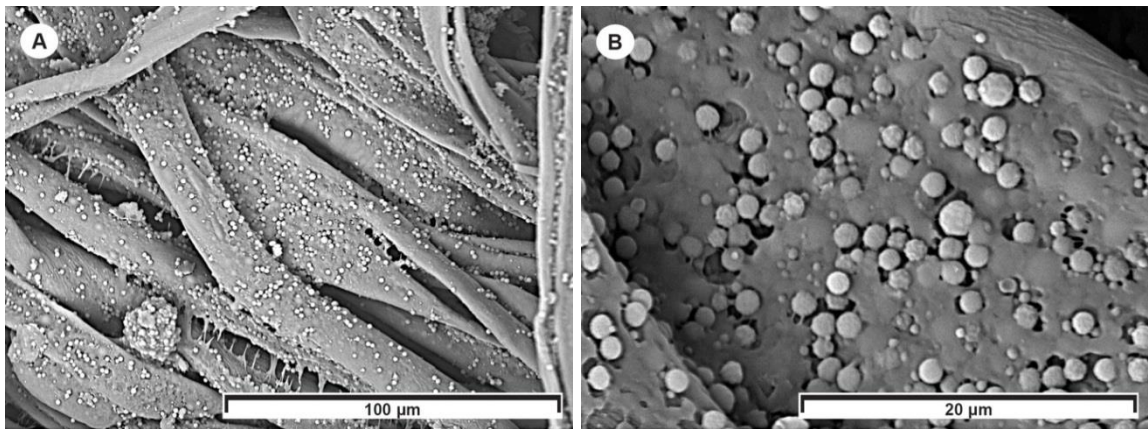
4.2.4 Aplicações por Serigrafia, teste de fricção e de lavagem

- **Aplicações por serigrafia**

- Microscopia Eletrônica de Varredura

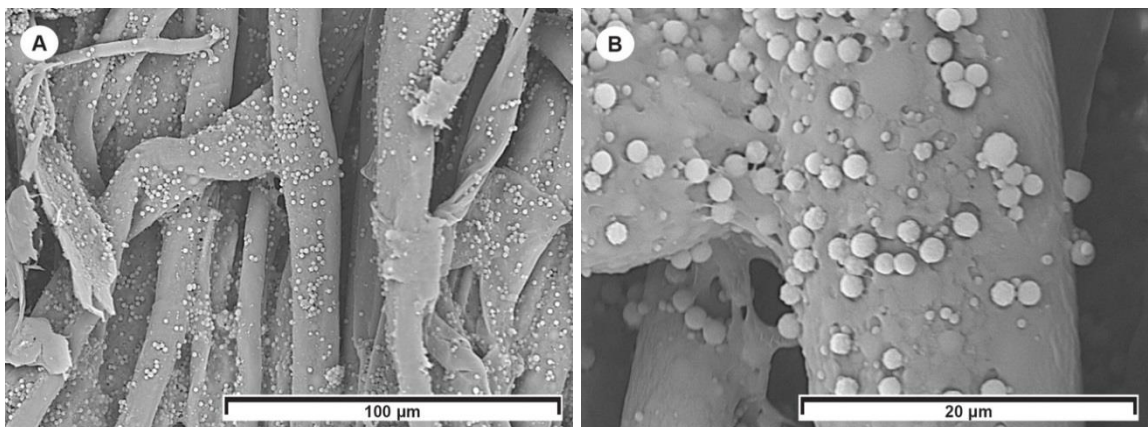
Nas Figuras 56, 57 e 58 são apresentados os resultados das aplicações por serigrafia com MOEL. Podemos observar nas imagens ao MEV nas diferentes ampliações a presença das microcápsulas fixadas com a pasta base para serigrafia nas fibras do tecido (56B, 57B e 58B).

Figura 56 – Imagens de MEV: (A) e (B) - Serigrafia 50 g/kg.



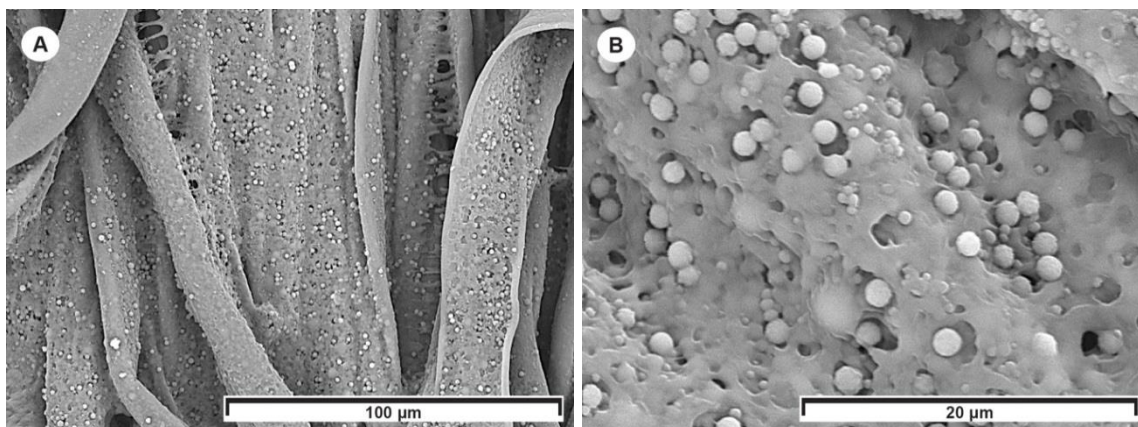
Fonte: Registro do autor.

Figura 57 – Imagens de MEV: (A) e (B) - Serigrafia 25 g/kg.



Fonte: Registro do autor.

Figura 58 – Imagens de MEV: (A) e (B) - Serigrafia 12,5 g/kg.



Fonte: Registro do autor.

Diferente da impregnação e da pulverização, as microcápsulas aplicadas por serigrafia não se aglomeram na superfície da fibra, se depositando de maneira uniforme, conforme Figuras 57A, 58A e 59A. Isso pode ter ocorrido por causa da aplicação das MOEL com a pasta base para serigrafia.

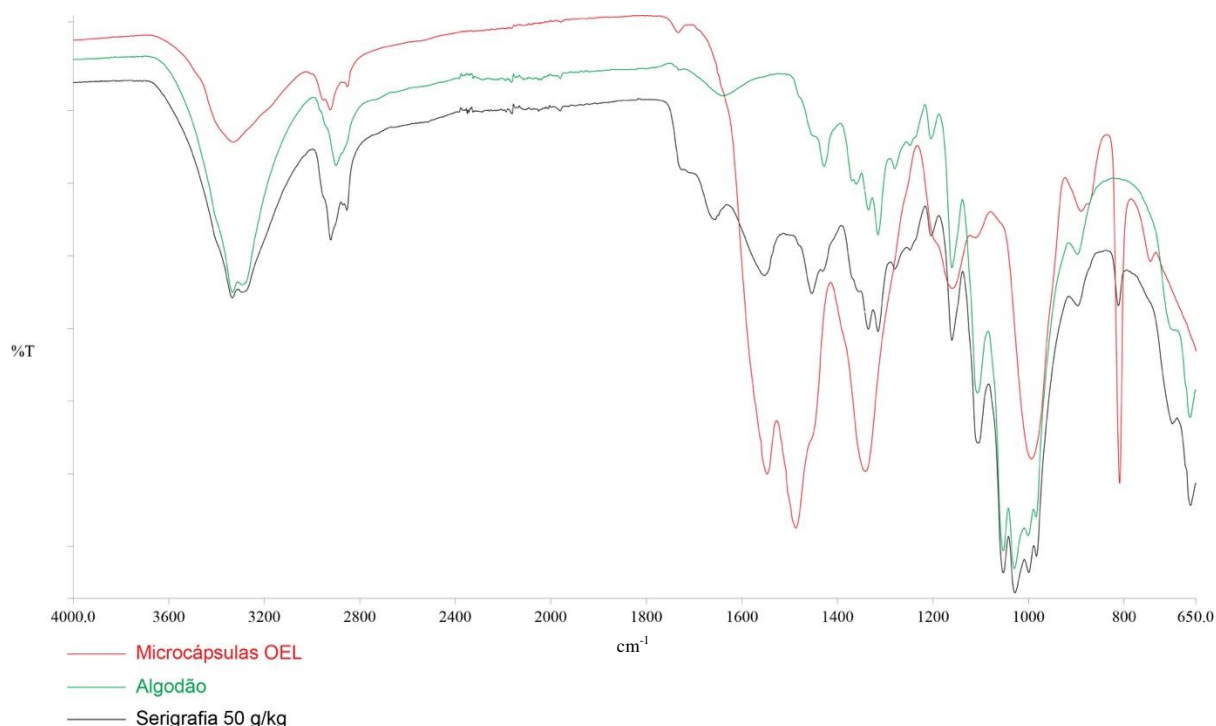
Com relação a eficiência da aplicação por serigrafia, ao fazer a comparação por meio das Imagens de MEV, pode-se observar que em relação a presença de microcápsulas nas amostras de algodão analisadas, não houve diferença significativa nas aplicações das diferentes concentrações, ou seja, as três se mostraram eficientes.

- Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

Na Figura 59, são apresentadas as comparações da FTIR das MOEL, do tecido algodão e da serigrafia 50 g/kg. A semelhança dos espectros da serigrafia pode ser observada entre as bandas 2800 cm^{-1} e 3200 cm^{-1} e em torno de 800 cm^{-1} , isso pode ser resultado da interação das MOEL com o tecido algodão.

Existe também uma diferença nos espectros em relação as aplicações por impregnação e pulverização entre as bandas 1800 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} , isso pode ser resultado da interação entre as microcápsulas e a pasta base utilizada para a serigrafia.

Figura 59 – FTIR das MOEL e do tecido algodão e da Serigrafia 50 g/kg.



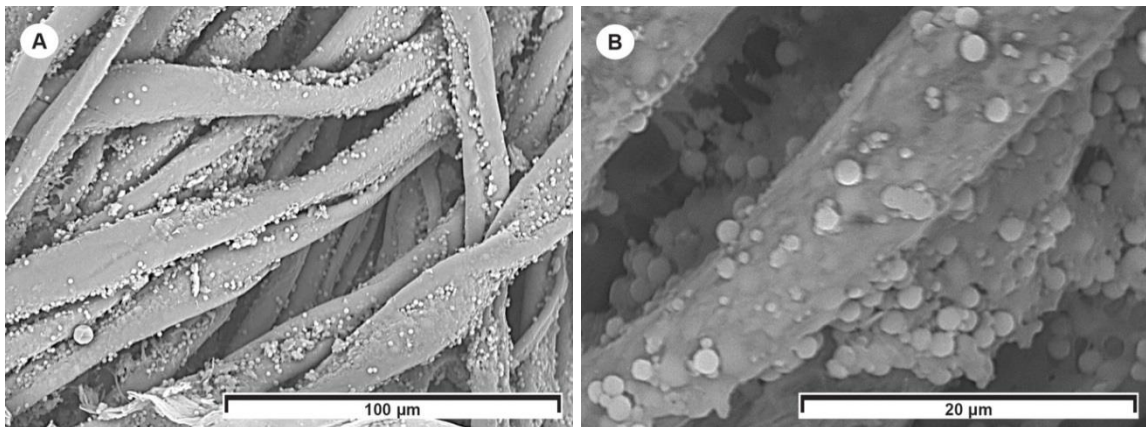
Nas aplicações por serigrafia com MOEL, por meio de imagens ao MEV nas diferentes formulações aplicadas, foi identificada a presença das microcápsulas fixadas com a pasta base para serigrafia nas fibras do tecido. A utilização da pasta base modificou o modo como as microcápsulas se distribuíram na fibra do tecido, diferente da impregnação e da pulverização, as microcápsulas aplicadas por serigrafia não se aglomeram na superfície da fibra, se depositando de maneira uniforme. Ao fazer a comparação por meio das imagens de MEV para identificar a aplicação por serigrafia mais eficiente quanto a presença de microcápsulas na fibra do tecido nas amostras de algodão analisadas, não houve diferença significativa nas aplicações das diferentes concentrações, ou seja, as três se mostraram eficientes. Para a comparação com as análises anteriores, a FTIR foi realizado na amostra com maior concentração de microcápsulas em g/kg, 50 g/kg. As comparações da FTIR das MOEL, do tecido algodão e da serigrafia 50 g/kg, observou-se a semelhança dos espectros do tecido aplicado por serigrafia entre as bandas 2800 cm^{-1} e 3200 cm^{-1} e em torno de 800 cm^{-1} , isso pode ser resultado da interação das MOEL com o tecido algodão. Observou-se também uma diferença nos espectros em relação às aplicações por impregnação e pulverização entre as bandas 1800 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} , isso pode ser resultado da interação entre as microcápsulas e a pasta base utilizada para a serigrafia.

- **Teste de fricção - serigrafia**

- Microscopia Eletrônica de Varredura

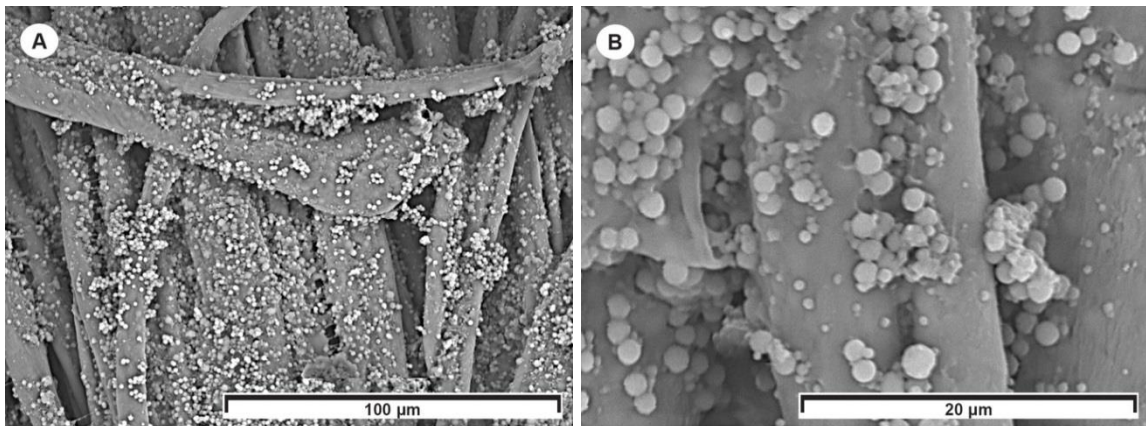
Nas Figuras 60 e 61, os resultados do teste de fricção da aplicação com serigrafia 50 g/kg com MOEL. Pode-se observar pelas imagens ao MEV que independente da ação da fricção no tecido, tanto seco como molhado, não houve modificação da morfologia das microcápsulas.

Figura 60 – Imagens de MEV: (A) e (B) - Teste de Fricção Seco – Serigrafia 50 g/kg.



Fonte: Registro do autor.

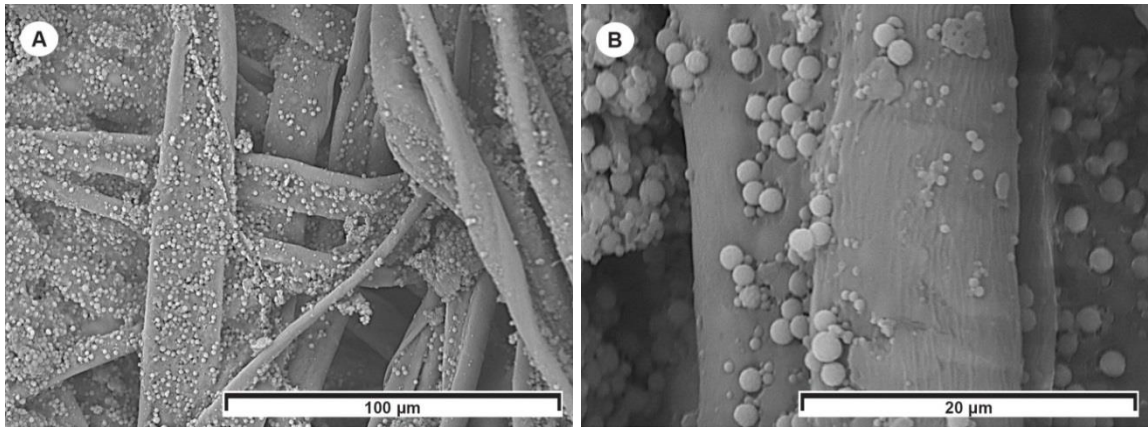
Figura 61 – Imagens de MEV: (A) e (B) - Teste de Fricção Molhado – Serigrafia 50 g/kg.



Fonte: Registro do autor.

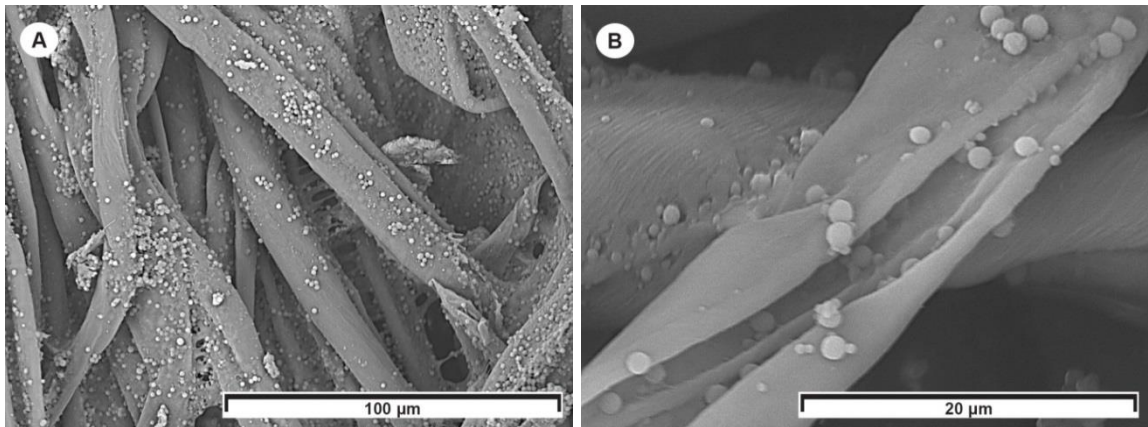
Nas Figuras 62 e 63, os resultados do teste de fricção da aplicação com serigrafia 25 g/kg com MOEL. Pode-se observar pelas imagens ao MEV da Figura 62(B), que algumas MOEL depositadas na superfície da fibra do tecido estão esmagadas, isso pode ser resultado da ação da fricção. Na Figura 63 não se observou na amostra analisada mudanças na morfologia das microcápsulas devido a fricção.

Figura 62 – Imagens de MEV: (A) e (B) - Teste de Fricção Seco – Serigrafia 25 g/kg.



Fonte: Registro do autor.

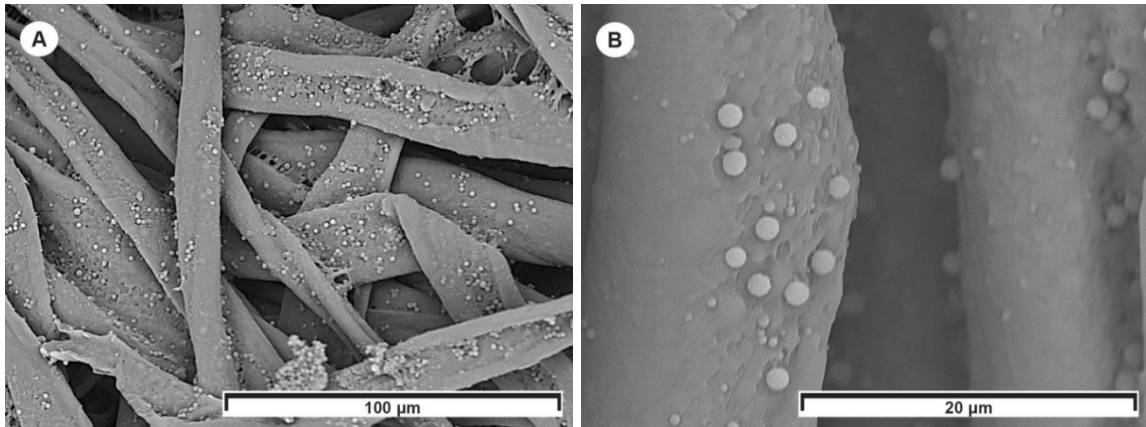
Figura 63 – Imagens de MEV: (A) e (B) - Teste de Fricção Molhado – Serigrafia 25 g/kg.



Fonte: Registro do autor.

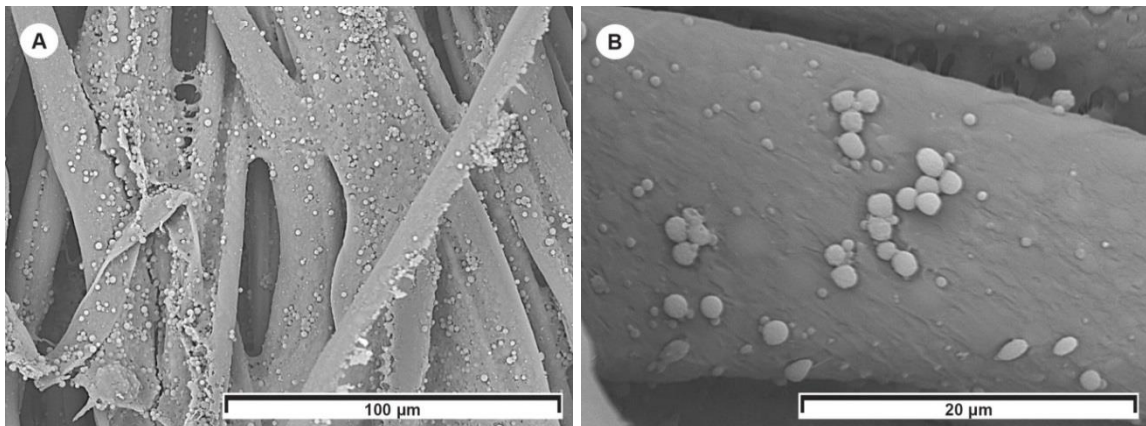
Nas Figuras 64 e 65, os resultados do teste de fricção da aplicação com serigrafia 12,5 g/kg com MOEL. Pode-se observar pelas imagens ao MEV que não ocorreram mudanças na morfologia das microcápsulas devido a fricção nas amostras analisadas, tanto na fricção com o tecido seco quanto molhado.

Figura 64 – Imagens de MEV: (A) e (B) - Teste de Fricção Seco – Serigrafia 12,5 g/kg.



Fonte: Registro do autor.

Figura 65 – Imagens de MEV: (A) e (B) - Teste de Fricção Molhado – Serigrafia 12,5 g/kg.



Fonte: Registro do autor.

Nos resultados do teste de fricção da aplicação com serigrafia 50 g/kg com MOEL, as imagens ao MEV demonstraram que, independente da ação da fricção no tecido, seco ou molhado, não houve modificação da morfologia das microcápsulas. Os resultados do teste de fricção da aplicação com serigrafia 25 g/kg com MOEL, nas imagens ao MEV pode-se observar algumas MOEL depositadas na superfície da fibra do tecido esmagadas, resultado da ação da fricção no tecido seco. No tecido molhado, não se observou na amostra analisada mudanças na morfologia das microcápsulas devido a fricção. No teste de fricção da aplicação com serigrafia 12,5

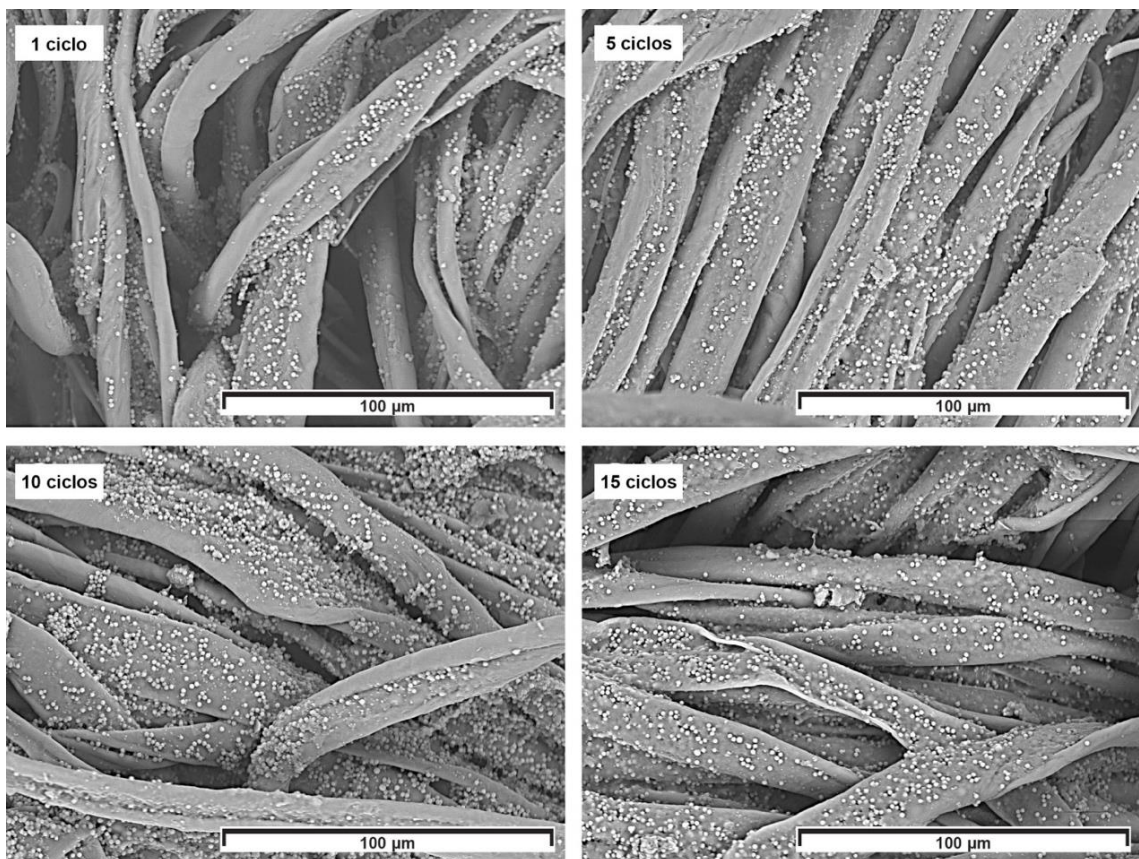
g/kg com MOEL, por meio das imagens ao MEV, não foram observadas mudanças na morfologia das microcápsulas devido a fricção, tanto na fricção com o tecido seco quanto molhado.

- **Teste de lavagem - serigrafia**

- Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 66 são apresentados os resultados do teste de lavagem da serigrafia 50 g/kg. De acordo com as imagens de MEV pode-se observar que as MOEL continuam aderidas a fibra do tecido misturadas com a pasta base para serigrafia. Sendo assim, do primeiro ao décimo quinto ciclo de lavagem, as microcápsulas continuam aderidas as fibras dos tecidos nas amostras analisadas.

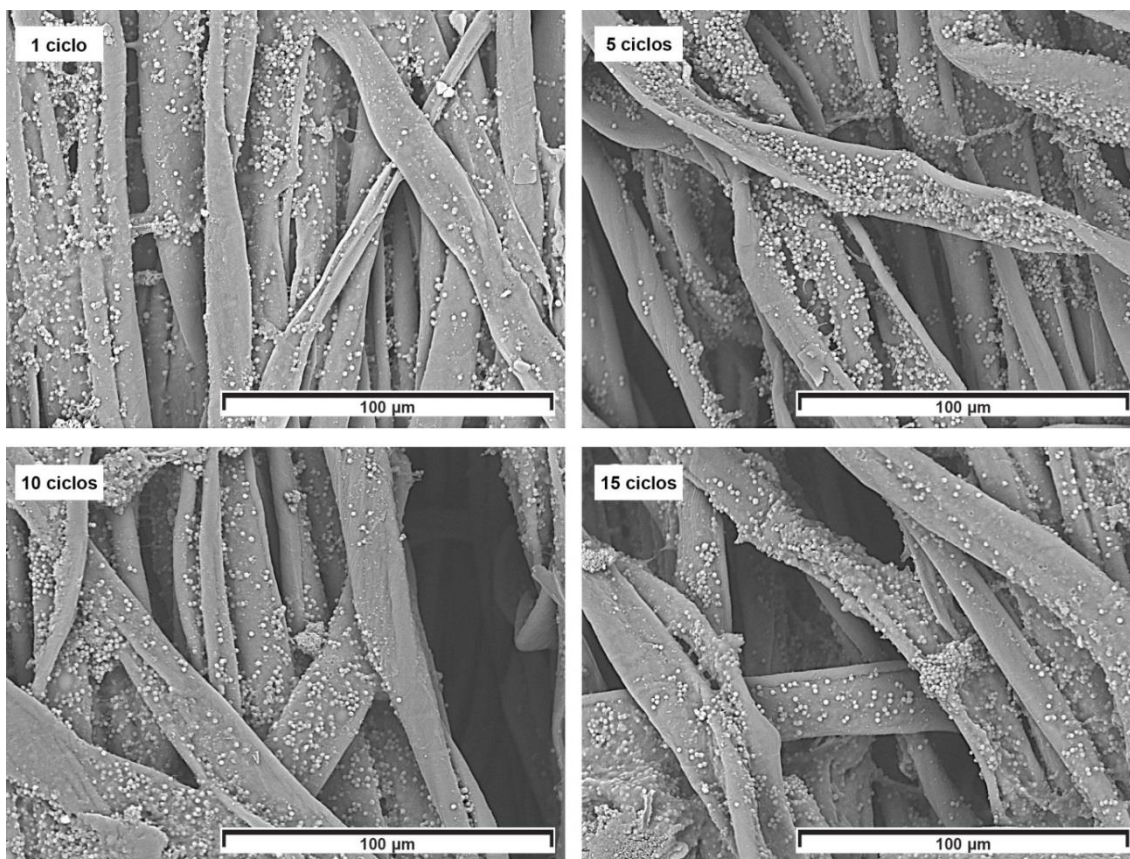
Figura 66 – Imagens de MEV - Teste de lavagem – Serigrafia 50 g/kg.



Fonte: Registro do autor.

Na Figura 67 são apresentados os resultados do teste de lavagem da serigrafia 25 g/kg. De acordo com as imagens de MEV pode-se observar, do mesmo modo que a aplicação de MOEL por serigrafia 50 g/kg que as MOEL continuam aderidas a fibra do tecido misturadas com a pasta base para serigrafia do primeiro ao décimo quinto ciclo de lavagem nas amostras analisadas.

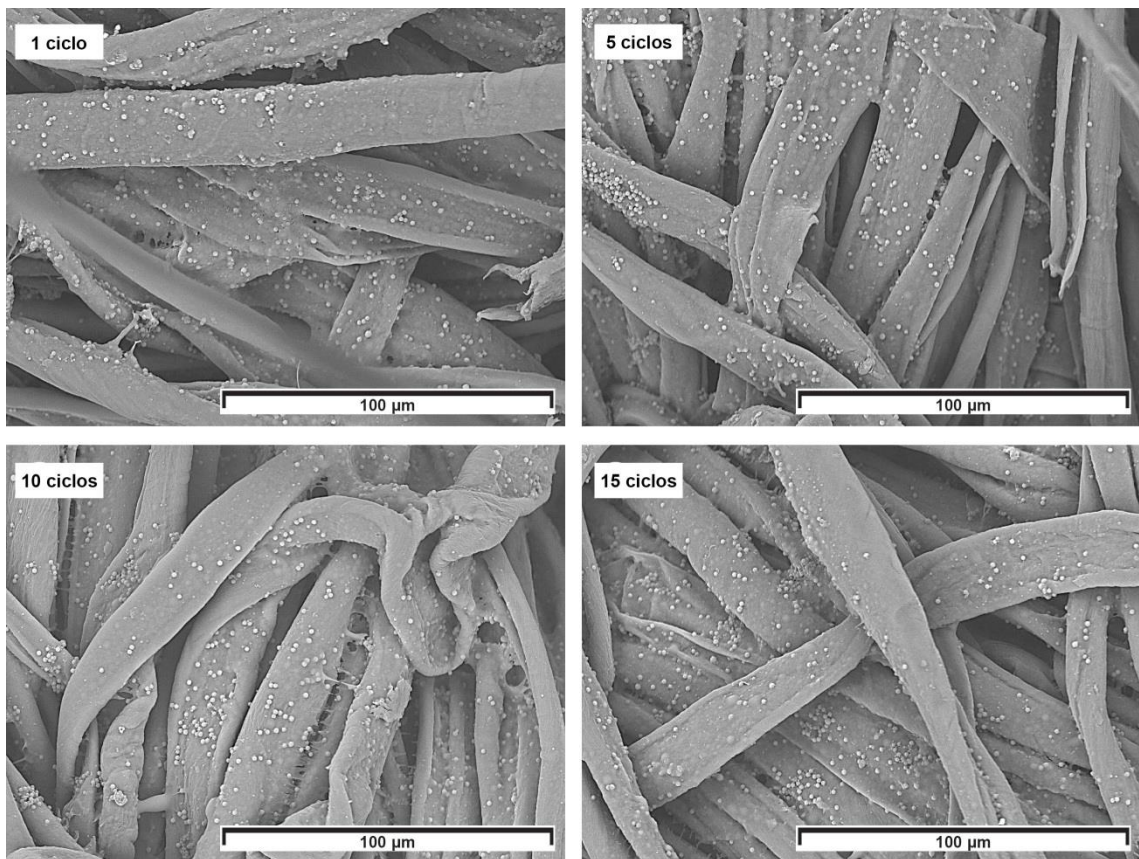
Figura 67 – Imagens de MEV - Teste de lavagem – Serigrafia 25 g/kg.



Fonte: Registro do autor.

Na Figura 68 são apresentados os resultados do teste de lavagem da serigrafia 12,5 g/kg. De acordo com as imagens de MEV pode-se observar que as MOEL também continuam aderidas a fibra do tecido misturadas com a pasta base para serigrafia do primeiro ao décimo quinto ciclo de lavagem nas amostras analisadas.

Figura 68 – Imagens de MEV - Teste de lavagem – Serigrafia 12,5 g/kg.



Fonte: Registro do autor.

Os resultados do teste de lavagem da serigrafia 50 g/kg, 25 g/Kg e 12,5 g/Kg apresentaram, de acordo com as imagens de MEV que as MOEL continuam aderidas a fibra do tecido misturadas com a pasta base para serigrafia ao longo dos ciclos de lavagem. Mesmo que na impregnação e na pulverização ocorreu uma diminuição das microcápsulas presentes na amostra, quanto a resistência a lavagem, todas as aplicações apresentaram resistência a lavagem ao longo dos 15 ciclos, conforme sugerido pela norma ISO 105 C06: 2010.

Na Tabela 6 são apresentados os resultados das aplicações em tecido algodão das MOEL. Na Tabela 6 salientou-se aspectos analisados nas aplicações e testes de durabilidade das microcápsulas em tecido algodão.

Tabela 6 – Resultados das aplicações

Método	Quantidade de microcápsulas	Aplicação	Encapsulação do OEL	Teste de Fricção		Teste de Lavagem
				Seco	Molhado	
Impregnação	30 g/L	MOEL e Aglomerados de MOEL	FTIR e TGA: sugerem que o OEL foi encapsulado. MEV e FIB: diâmetro e estrutura núcleo-membrana das MOEL.	MOEL rompidas	MOEL rompidas	Diminuição das MOEL ao longo dos 15 ciclos
	15 g/L			MOEL achatadas e rompidas	MOEL achatadas	
	7,5 g/L			MOEL achatadas e rompidas	MOEL achatadas e rompidas	
Pulverização	30 g/L	MOEL e Aglomerados de MOEL		Sem mudanças	Sem mudanças	Diminuição das MOEL ao longo dos 15 ciclos
	15 g/L			MOEL achatadas	Sem mudanças	
	7,5 g/L			MOEL achatadas	MOEL achatadas	
Serigrafia	50 g/kg	MOEL depositadas de maneira uniforme		Sem mudanças	Sem mudanças	Não houve Diminuição aparente das MOEL ao longo dos 15 ciclos
	25 g/kg			MOEL esmagadas	Sem mudanças	
	12,5 g/kg			Sem mudanças	Sem mudanças	

São apresentadas a seguir, as análises: da aplicação, da encapsulação do OEL, do teste de fricção (seco e molhado) e do teste de lavagem de acordo com o método de aplicação e a quantidade de MOEL aplicadas nas amostras.

- Aplicações

Independentemente da quantidade de MOEL aplicadas, todas as aplicações apresentaram, por meio das análises de MEV, MOEL aderidas na fibra do tecido. Mas, as aplicações por meio de impregnação e pulverização, independentemente da quantidade de MOEL apresentaram microcápsulas aglomeradas na amostra. Por isso, foi necessário selecionar formulações para as análises de FTIR. Sendo assim, tanto na impregnação quanto na pulverização foi selecionada a formulação com mais concentração de microcápsulas na solução aplicada, 30 g/L, pois, as imagens de MEV apresentaram melhor visualização da presença de microcápsulas

impregnadas nas amostras de algodão em relação as demais concentrações. A FTIR das amostras selecionadas de tecido aplicados por impregnação e pulverização propiciaram por meio da comparação a detecção da semelhança dos espectros o que indicou a interação das MOEL com o tecido algodão, confirmando a aplicação das MOEL no tecido 100 % algodão pelos dois métodos.

Nas aplicações por serigrafia com MOEL, as imagens ao MEV propiciaram a identificação da presença das microcápsulas fixadas com a pasta base para serigrafia nas fibras do tecido. Por isso a pasta base pode ter sido fator importante para a distribuição das microcápsulas na fibra do tecido, evitando os aglomerados presentes na impregnação e na pulverização. Do mesmo modo que as aplicações anteriores, a FTIR foi realizado na amostra com maior concentração de microcápsulas em 50 g/kg. Na FTIR das MOEL, aplicadas por serigrafia 50 g/kg, observou-se também a semelhança dos espectros, resultado da interação das MOEL com o tecido algodão. É importante também ressaltar a diferença nos espectros em relação às aplicações por impregnação e pulverização entre as bandas 1800 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} , acredita-se que possa ser resultado da interação entre as microcápsulas e a pasta base utilizada para a serigrafia.

- Encapsulação do OEL

As análises dos espectros da FTIR conseguiram identificar o material da membrana, MF (espectros entre 3464 cm^{-1} e 3125 cm^{-1} , entre 1504 cm^{-1} e 1462 cm^{-1} , em torno de 3304 cm^{-1} , em torno de 1347 cm^{-1} e 1599 cm^{-1} e o pico de vibração em torno de 1011 cm^{-1}), e as bandas de absorção específicas para o material do núcleo, OEL (alargamento dos espectros entre 3200 cm^{-1} e 2800 cm^{-1} e entre 800 cm^{-1} e 900 cm^{-1}), por isso, pode-se deduzir que o material do núcleo e o material da membrana das microcápsulas são OEL e resina MF, ou seja, o OEL foi encapsulado pela membrana de MF. Do mesmo modo, o resultado da TGA também sugeriu que a membrana de MF encapsulou o OEL, pois, identificou uma taxa de perda de peso mais lenta e em uma faixa de temperatura mais ampla, em relação o OEL antes de ser encapsulado. Por meio das análises de MEV e FIB também pode-se determinar a formação de MOEL, isso se deu devido a dois aspectos relacionados a morfologia das MOEL, o primeiro, o diâmetro médio das microcápsulas; segundo, a estrutura do núcleo-membrana das MOEL, ou seja, o espaço vazio no interior da MOEL pode sugerir que o OEL foi encapsulado.

- Teste de fricção

Por meio das análises de MEV, dos testes de fricção da impregnação, pulverização e serigrafia observou-se que independente da quantidade impregnada nos tecidos não ocorreu modificação da morfologia na maioria das microcápsulas pela ação da fricção no tecido, independente de estar seco ou molhado, o resultado pode indicar que as microcápsulas estão estáveis nos tecidos, pois, a forma das MOEL observada na fibra do tecido friccionado a seco ou molhado é semelhante a imagem de MEV antes da fricção. O que se pode observar em algumas imagens de MEV é a presença de microcápsulas rompidas, pedaços de microcápsulas presas na fibra e marcas remanescentes de microcápsulas aderidas antes da fricção.

- Teste de lavagem

Na impregnação e na pulverização, foi observado por meio do MEV uma diminuição das MOEL nas amostras analisadas, mas, ao final do décimo quinto ciclo, ainda se observou a presença de microcápsulas nas amostras. Na serigrafia, não houve essa diminuição, ou seja, as MOEL foram observadas na fibra do tecido ao longo dos ciclos, isso pode ser resultado da adição de pasta base para a aplicação de microcápsulas. Devido à presença das MOEL independentemente do método de aplicação e da quantidade de MOEL aplicadas nas amostras de tecido, até o décimo quinto ciclo, pode-se considerar que as MOEL apresentaram resistência às lavagens.

4.2.5 Teste de atividade antibacteriana

Para o teste de atividade antibacteriana foi aplicado por impregnação 10 g/L, no tecido algodão. Os resultados dos testes de atividade antibacteriana (Tabela 7) da aplicação por impregnação 10 g/L, não se observou redução da atividade antibacteriana para os dois micro-organismos (*Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*). Sendo assim, foi aumentada a concentração de MOEL para 50 g/L na aplicação por impregnação, com objetivo de aumentar a presença do OEL no tecido.

Do mesmo modo que na impregnação 10 g/L, nos resultados dos testes de atividade antibacteriana também não se observou para a concentração de 50g/L a redução da atividade antibacteriana para os dois micro-organismos. Em virtude

disso, a concentração foi novamente aumentada para 100 g/L de MOEL e aplicada por impregnação no tecido algodão.

Para a aplicação por impregnação 100 g/L, no resultado do teste de atividade antibacteriana, não se observou redução da atividade antibacteriana para os dois micro-organismos. Foram feitas fricções manuais por dez vezes, tecido contra tecido, na amostra antes da inoculação dos micro-organismos. Segundo o resultado do teste feito na amostra 100 g/L friccionada foi observada uma redução da atividade antibacteriana de 5,9 % para *Staphylococcus aureus* e de 26,7 % para *Escherichia coli*. A atividade antibacteriana do OEL também foi relatada para esses dois micro-organismos por Ambrosio *et al.* (2017) e por Goulart *et al.* (2018). Este mesmo teste de fricção foi aplicado à amostra impregnada com 50 g/L de MOEL e nenhum aumento na atividade antimicrobiana foi observado como consequência da fricção.

Na Tabela 7 os resultados dos testes de atividade antibacteriana:

Tabela 7 – Resultados dos testes de atividade antibacteriana

Método	Quantidade de microcápsulas	Fricção	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>
Impregnação	10 g/L	Não	Não se observou redução	Não se observou redução
	50 g/L	Não	Não se observou redução	Não se observou redução
	50 g/L	Sim	Não se observou redução	Não se observou redução
	100 g/L	Não	Não se observou redução	Não se observou redução
	100 g/L	Sim	5,9 % de redução	26,7 % de redução

O resultado para a atividade antimicrobiana na impregnação 100 g/L pode estar relacionado a três fatores: o diâmetro médio das microcápsulas (1,4 e μm 1,8 μm), a quantidade de MOEL aplicadas no tecido e a fricção. O diâmetro médio pode indicar pouca quantidade de OEL no interior de seu núcleo e por consequência é necessário uma maior quantidade de MOEL aplicada no tecido para a liberação do OEL. É importante mencionar que a redução da atividade antibacteriana só foi observada no tecido algodão depois da fricção, o que pode indicar a liberação do OEL mediante a fricção.

5 CONCLUSÃO

Conseguiu-se realizar o processo de síntese de microcápsulas de óleo essencial de laranja (*Citrus sinensis*) e estudar seu comportamento quando aplicadas em tecido algodão. Dessa forma, foram verificadas as condições para o processo de síntese de microcápsulas de óleo essencial de laranja com membrana de MF obtidas por polimerização *in situ* e seu comportamento foi analisado para a otimização das aplicações por impregnação, pulverização com válvula spray e serigrafia em tecido 100 % algodão.

Utilizou-se o óleo essencial de laranja (*Citrus sinensis*) como ingrediente ativo das microcápsulas, pois, trata-se de um óleo que possui características funcionais e propriedades sensoriais. Como características funcionais, destaca-se sua função antimicrobiana (AMBROSIO *et al.*, 2017; DEEPIKA, *et al.*, 2018; FISHER; PHILLIPS, 2006; GOULART *et al.*, 2018). A característica funcional de proteção contra micro-organismos do óleo essencial de laranja também foi importante para a sua seleção para a aplicação em tecido 100 % algodão, pois, trata-se de uma fibra natural hidrofílica, mais sensível a proliferação de micro-organismos (ALCÂNTARA; DALTIM, 1996; DONG *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2013). Além disso, trata-se de uma alternativa sustentável para aproveitar o resíduo da produção de laranjas (ODUNTAN; ARUEYA, 2019).

O óleo essencial de laranja (*Citrus sinensis*) selecionado para a pesquisa foi adquirido da empresa Sigma-Aldrich®, extraído pelo processo mecânico de prensagem a frio. Para a sua caracterização foram utilizadas as técnicas de CG, FTIR, TGA e analisador de umidade eletrônico. Por meio da CG foi identificado 66,29 % de limoneno, principal componente presente nos óleos cítricos, caracterizando a substância analisada como um óleo essencial cítrico. A análise por FTIR do óleo essencial de laranja (*Citrus sinensis*), também detectou a presença do limoneno na composição do óleo. Ao final, conseguiu-se caracterizar a óleo essencial de laranja (*Citrus sinensis*) pelos picos 2918 cm^{-1} , 1644 cm^{-1} , 1436 cm^{-1} e 886 cm^{-1} . O resultado da TGA mostrou que a evaporação do óleo essencial de laranja começou em torno de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ até atingir a evaporação completa em $112\text{ }^{\circ}\text{C}$. Por meio do gráfico da evaporação, obtido pelo analisador de umidade eletrônico, concluiu-se que quando exposto a uma temperatura de $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, o óleo perde grande

parte de sua massa nos primeiros 30 minutos, resultado da alta volatilidade dos compostos presentes no OEL.

Quanto ao processo de síntese das microcápsulas foi selecionada a membrana polimérica de melamina-formaldeído para envolver o núcleo de OEL por meio do método de polimerização *in situ* baseado em Hwang *et al.* (2006a, 2006b) e Marcuzzo (2012). A seleção da resina de melamina-formaldeído (MF) para a membrana das MOEL levou em consideração os seguintes fatores: dureza elevada e robustez mecânica, excelente resistência térmica, resistência à água, resistência às intempéries e ao ar livre e possibilidade ilimitada de coloração (FEI *et al.*, 2015; HE, *et al.*, 2018). Fatores que quando utilizados para proteger óleos aromáticos aumenta a durabilidade do perfume (HONG; PARK, 1999; HWANG *et al.*, 2006b).

Com a utilização do método foram feitos 15 experimentos com diferentes variações de velocidade da agitação mecânica (500 rpm a 3000 rpm) e tempo da agitação mecânica (15 min a 40 min) na emulsão. Na polimerização, foram variados: a velocidade de agitação mecânica (de 500 rpm a 3000 rpm), o tempo de agitação mecânica (40 min a 110 min) e a temperatura (50 °C a 70 °C). Ao final dos testes por meio das análises de MEV e FTIR foi selecionada a formulação resultante do teste 8, conforme seguintes parâmetros delimitados na pesquisa: emulsão, velocidade de agitação de 500 rpm e tempo de agitação mecânica de 15 min; polimerização, velocidade de agitação mecânica, 500 rpm, tempo de agitação mecânica, 40 min e temperatura entre 55 °C e 60 °C.

As microcápsulas do teste 8 (Tabela 1) foram caracterizadas por FTIR, TGA, MEV e FIB, as análises sugeriram que o OEL foi encapsulado. As análises de FTIR conseguiram identificar o material da membrana, MF e as bandas de absorção específicas para o material do núcleo, OEL. A TGA também sugeriu que a membrana de MF encapsulou o OEL, pois, identificou uma taxa de perda de peso mais lenta e em uma faixa de temperatura mais ampla, em relação o OEL antes de ser encapsulado. Em consonância, a análises de MEV e FIB indicaram a formação de MOEL, pois conseguiu-se visualizar a morfologia das MOEL por meio do diâmetro médio das microcápsulas (1,4 e 1,8 μm) e da visualização de sua estrutura do núcleo-membrana. Sendo assim, pode-se deduzir que o material do núcleo e o material da membrana das microcápsulas são OEL e resina MF, ou seja, o OEL foi encapsulado pela membrana de MF.

Com relação às aplicações, testes de fricção e lavagem, as análises das imagens de MEV mostraram a presença de MOEL aderidas na fibra do tecido em todos os métodos testados, independente da quantidade. Mas, comparando as aplicações por meio de impregnação e pulverização com a serigrafia, independentemente da quantidade de MOEL as imagens de MEV apresentaram algumas microcápsulas aglomeradas.

Quanto a seleção para as análises de FTIR, devido as imagens de MEV apresentarem melhor visualização de microcápsulas impregnadas nas amostras de tecido 100 % algodão em relação as demais concentrações na impregnação e na pulverização foi selecionada a formulação de 30 g/L, ou seja, com mais concentração de microcápsulas na solução. A análise de FTIR das amostras selecionadas propiciou a detecção da semelhança dos espectros, o que indicou a interação das MOEL com o tecido algodão.

As imagens de MEV das aplicações por serigrafia também identificaram a presença das microcápsulas nas amostras analisadas, acredita-se que um aspecto importante para a distribuição uniforme das MOEL nas amostras foi a presença da pasta base para serigrafia, que pode ter auxiliado a evitar os aglomerados identificados nos outros dois métodos. Também foi realizado a FTIR na amostra com maior concentração de microcápsulas (50 g/kg). Do mesmo modo que nas aplicações anteriores, a FTIR das MOEL, aplicadas por serigrafia 50 g/kg, apresentou uma semelhança dos espectros, resultado da interação das MOEL com o tecido algodão. A interação com a pasta base também foi detectada na FTIR, pois, o gráfico apresentou diferença nos espectros em relação às aplicações por impregnação e pulverização, resultado da interação entre as microcápsulas e a pasta base utilizada para a serigrafia.

Os testes de fricção e lavagem confirmaram a estabilidade das MOEL aderidas ao tecido, pois, nos testes de fricção, a forma das MOEL observada na fibra do tecido friccionado a seco ou molhado é semelhante à imagem de MEV antes da fricção mesmo que em algumas imagens de MEV exista a presença de microcápsulas rompidas, pedaços de microcápsulas presas na fibra e marcas remanescentes de microcápsulas aderidas antes da fricção. Nos testes de lavagem pode-se verificar do mesmo modo que nas aplicações a diferença entre os métodos de aplicação. Na impregnação e na pulverização, mesmo sendo observado por meio do MEV uma diminuição das MOEL nas amostras, ao final do décimo quinto ciclo de

lavagem, ainda existe a presença de microcápsulas nas amostras. Com relação à serigrafia, essa diminuição não ocorreu de maneira significativa, acredita-se que isso também pode ser resultado da adição de pasta base para a aplicação de microcápsulas. Ao final, pode-se considerar que as MOEL apresentaram resistência as lavagem, pois, independentemente do método de aplicação e da quantidade de MOEL aplicadas nas amostras as MOEL resistiram até o décimo quinto ciclo de lavagem.

No teste de atividade antimicrobiana no tecido com impregnação 100 g/L foi observado uma redução de 5,9 % para *Staphylococcus aureus* e de 26,7 % para *Escherichia coli.* , indicando a ação antibacteriana do OEL que pode estar relacionada ao diâmetro médio das microcápsulas, a quantidade de MOEL aplicadas no tecido e a fricção.

Cabe salientar que o OEL é um composto volátil e que esse fato fez com que mesmo após a fricção do tecido não foi possível perceber o odor característico do OEL. Essa não percepção do odor do OEL, do mesmo modo que o comportamento da ação antibacteriana pode ser resultado do tamanho médio das microcápsulas (1,4 e 1,8 μm) que por consequência possuem um núcleo com pouca quantidade de OEL bem como da quantidade de microcápsulas presentes no tecido. Outro fator importante a relatar é que as MOEL quando guardadas em um recipiente fechado mantém o odor característico. Por isso, são necessários testes organolépticos para melhor determinar a liberação do odor nas MOEL aplicadas em tecido algodão.

Assim, elaborou-se um relato detalhado sobre a síntese, aplicações, testes de durabilidade e de atividade antibacteriana de MOEL que, quando aplicadas ao tecido algodão pelos métodos selecionados, conseguiram resistir a 15 ciclos de lavagens.

Ao final ressalta-se a importância da pesquisa em verificar as condições e analisar a síntese de microcápsulas para posteriormente estudar seu comportamento quando aplicadas em tecido algodão pelos três diferentes métodos e em três diferentes concentrações de microcápsulas de OEL para cada aplicação elaborando um relatório de maneira sistematizada e detalhada para avançar no estudo da seleção de materiais para aplicação em têxteis que podem ser utilizados para o desenvolvimento de produtos inovadores.

6 TRABALHOS FUTUROS

Realizar testes com tecido de algodão aplicado com MOEL para avaliar a eficácia contra outros micro-organismos das microcápsulas de óleo essencial de laranja (*Citrus sinensis*).

Avaliar o odor em tecidos de algodão aplicados com MOEL por meio de teste de liberação de fragrância e de teste organoléptico.

Desenvolver produtos com tecido de algodão que utilizem as características funcionais e sensoriais do óleo essencial de laranja (*Citrus sinensis*).

1 INTRODUCCIÓN

La aceleración del proceso de producción está llevando a las industrias a lanzar productos con innovaciones tecnológicas en el mercado cada vez más rápido, lo que requiere un incremento en las investigaciones por la búsqueda de, además de nuevos procesos de fabricación, materiales con características específicas, ya que, el uso de materiales con estos atributos fomenta el desarrollo de productos innovadores.

El desarrollo de productos innovadores está relacionado con la esencia de la producción en diseño. Como estrategia para la innovación, Bonsiepe (2011) presenta una lista de doce factores esenciales¹, o vectores para la innovación en diseño, llamados de *driving forces*. Entre ellos, la innovación basada en tecnología (*technology-driven*) y la innovación basada en el valor simbólico o de status (*symbol or status driven*).

De este modo, los consumidores no basan su elección solamente en el razonamiento lógico, funcional, pero también en los valores simbólicos o de status (BONSIEPE, 2011) y más ligeros (*soft*) (SCHÜTTE *et al.*, 2008). De acuerdo con Schütte *et al.* (2008), afectos, emociones y significados desempeñan un papel cada vez más decisivo a la hora de la compra y Norman (2008) apunta que es importante cambiar el foco del desarrollo de productos para también proporcionar experiencias agradables al usuario.

En este contexto, se hace importante la selección de materiales que además de funcionales, tengan foco en la percepción del usuario, agudizando los sentidos y haciendo las experiencias con los productos más placenteros y agradables, evocando los sistemas sensoriales, permitiendo de esa manera, según Hekkert y, Schifferstein (2008), que las personas puedan percibir un producto y evaluarlo. Tales sistemas señalan al usuario por medio de una sensación (visual, auditiva, táctil,

¹ Los doce factores esenciales para la innovación presentados por Bonsiepe (2011) son: (1) la innovación basada en la tecnología (*technology-driven*); (2) Innovación basada en el usuario (*user-driven*); (3) Innovación basada en la forma (*form-driven*); (4) Innovación basada en la invención (*invention-driven*); (5) Innovación basada en el valor simbólico o el estado (*symbol or status-driven*); (6) Innovación basada en la tradición (*tradition-driven*); (7) Innovación basada en la ingeniería mecánica (*engineering-driven*); (8) Innovación basada en la ecología (*ecology-driven*); (9) Innovación basada en el branding (*brand-driven*); (10) Innovación basada en las tendencias (*trend-driven*); (11) Innovación basada en el arte (*art-driven*); y; (12) Innovación basada en la crítica (*critique-driven*).

olfativa o gustativa) si la experiencia con el producto es placentera o debe ser evitada. Estos factores sensoriales sugieren integrar las necesidades funcionales y afectivas (NORMAN, 2008, SCHÜTTE *et al.*, 2008, ZHOU, 2011) en el desarrollo de productos.

Por tanto, es importante tener en cuenta la percepción en la selección de materiales para el diseño del producto, ya que se debe ir más allá de las cuestiones funcionales y también tener en cuenta las necesidades fisiológicas del usuario, es decir, deben incluirse en el proceso de selección de materiales aspectos psicológicos, relacionados con funciones simbólicas, que están determinados por los aspectos psicológicos y sociales del uso (LÖBACH, 2001).

Estando la selección de materiales en consonancia con la realidad del desarrollo de productos orientados hacia esa perspectiva, funcional y simbólica, la utilización de la tecnología de la microencapsulación se presenta como una alternativa para el diseño de productos innovadores. En el caso de los productos que se van a desarrollar, la utilización de materiales que pueden agregar a dichos productos características diferenciadas, ya que ofrecen la opción de incorporar, además de la funcionalidad, la percepción a los productos que se van a fabricar. En este sentido, es posible microencapsular una amplia gama de sustancias por la combinación de materiales de núcleo y membrana, dando así características perceptivas y funcionales deseables, responsables de conferir las propiedades relacionadas a la naturaleza del producto (BÔNE *et al.*, 2011; GHOSH, 2006; MONLLOR; BONET; CASES, 2007; RODRIGUES *et al.*, 2009).

Los avances científicos actuales en el área de microencapsulación se están utilizando para el desarrollo de la innovación en productos textiles (BEZERRA *et al.*, 2019; HU *et al.*, 2019; JIAO *et al.*, 2019; PAN *et al.*, 2019; PURWAR, 2019; ABDELKADER *et al.*, 2018; SOARES-LATOUR *et al.*, 2017). En este escenario, las investigaciones y aplicaciones en el área de microencapsulación tienen gran potencial y se presentan como alternativa para lograr resultados satisfactorios en lo que se refiere al encapsulado de fragancias y sustancias activas, pero específicamente en el sector de acabados textiles con fragancias ha sido un importante objetivo comercial y un desafío, pues sensibilizar a los consumidores a través del olfato genera gran interés en los clientes para comprar los productos con perfume (SAIFULLAH *et al.*, 2019; VELMURUGAN, 2017; ZHAO *et al.*, 2019).

En este sentido, la selección de materiales para el diseño de productos con el uso de la microtecnología se configura como una estrategia en busca de la innovación enfocada en estos dos factores, funcionales y simbólicos, mientras que además de utilizar una nueva tecnología, amplían las características simbólicas relacionadas con la naturaleza del producto. Como consecuencia, estos productos pueden traer nuevas sensaciones para los usuarios conjuntamente con características funcionales.

1.1 JUSTIFICATIVA

Las aplicaciones industriales de microencapsulación se introdujeron comercialmente por primera vez a finales de la década de 1950 en la producción de papeles de carbono (AZIZI; CHEVALIER; MAJDOUB, 2014; BÔNE *et al.*, 2011; BOH; SUMIGA, 2008; MADENE *et al.*, 2006; MONLLOR; BONET; CASES, 2007; GHOSH, 2006; HONG; PARK, 1999; SAIFULLAH *et al.*, 2019), que fue lanzado por National Cash Register, su funcionamiento consistía en aplicar una presión en el papel por medio de la escritura, las cápsulas se rompieron, el colorante liberado en un papel que contenía arcilla ácida, lo que hace que el colorante sea visible (BÔNE *et al.*, 2011). Desde entonces, la utilización de microcápsulas ha sido explotada por las industrias agrícola, alimentaria, cosmética, textil, farmacéutica, química e impresión industrial (ABDELKADER *et al.*, 2018; ABKENAR; MALEK, 2012; ASBAHANI *et al.*, 2015; AZIZI; CHEVALIER; MAJDOUB, 2014; BEZERRA *et al.*, 2019; EL-RAFIE *et al.*, 2016; GIRARDI *et al.*, 2018; KIM; LEE, 2014; BOH; SUMIGA, 2008; BÔNE *et al.*, 2011; EL NELSON, 2002; GHOSH, 2006; HONG; PARK, 1999; MADENE *et al.*, 2006; MONLLOR; BONET; CASES, 2007; SON; YOO; SHIN, 2014).

En la industria textil, las aplicaciones comerciales de microcápsulas comenzaron a aparecer en la década de 1990, pero sólo en 1999, Dim fue la primera empresa en lanzar tejidos con microcápsulas injertadas en fibras textiles (BÔNE *et al.*, 2011). Su introducción este tradicional sector contribuyó a un aumento significativo en la inversión en investigación para desarrollar tejidos funcionales, con un enfoque especial en la agregación de valores, a través de la implementación de propiedades específicas de los materiales textiles, incorporando varias sustancias activas para el desarrollo de los productos innovadores (BÔNE *et al.*, 2011; MONLLOR; BONET; CASES, 2007; PLATA; GROSSO, 2015; TEIXEIRA *et al.*,

2012). Por mucho tiempo las microcápsulas se utilizaron ampliamente con el enfoque en la función práctica, sin embargo, la utilización de las características perceptivas, punto de vista visual, táctil y olfativo para el diseño de productos surge como una alternativa a ser explotada (ROSSI, 2012).

El estado del arte en las investigaciones sobre aplicación y durabilidad de microcápsulas ha enfocado tanto en el material de la membrana como en el material activo a ser encapsulado, buscando relacionar a la tecnología de encapsular material volátil y discutir sus propiedades de liberación para la posterior aplicación en productos con foco en función y percepción (BEZERRA *et al.*, 2019; JIAO *et al.*, 2019; SAIFULLAH *et al.*, 2019). Las investigaciones también han destacado la morfología de la superficie, el tamaño de las partículas y la resistencia al calor de microcápsulas aromáticas (HE *et al.*, 2018; JIAO *et al.*, 2019; SOARES-LATOUR *et al.*, 2017; ZHAO *et al.*, 2019). Conforme Zhao *et al.* (2019, p. 38, traducción nuestra), “[...] las características y propiedades de las microcápsulas son bien conocidas por estaren relacionadas con el tamaño y la distribución de las partículas; encontrar un método para su control es esencial”,² por eso, las investigaciones recientes se han concentrado en el control del tamaño y la distribución de las microcápsulas.

Siendo así, la liberación controlada de aromas es considerada un desafío para las industrias que utilizan perfumes en sus productos, debido al hecho de la gran atracción ejercida por este tipo de producto con una fragancia de larga duración en los consumidores (BEZERRA *et al.*, 2019; JIAO *et al.*, 2019; PEÑA *et al.*, 2012). En este caso, la utilización de microcápsulas se ha presentado como alternativa en lo que se refiere al encapsulado de aceites esenciales (AEs) y otras sustancias activas. La microencapsulación es uno de los métodos más eficaces para alcanzar el objetivo de liberación controlada (BEZERRA *et al.*, 2019; HE *et al.*, 2018; JIAO *et al.*, 2019). Según Saifullah *et al.* (2019), estudios futuros podrían tener énfasis en los mecanismos de liberación del aroma, en la eficiencia de aplicación, en las propiedades de material de la membrana, y en el comportamiento del almacenamiento del material encapsulado, de modo que las investigaciones en el área estarían integradas con los avances recientes y ser rápidamente absorbidas por la industria.

² “[...] the characteristics and properties of microcapsules are well known to be related to particle size and distribution; finding a method for their control is essential”.

De esta manera, para que las microcápsulas sean utilizadas efectivamente para el desarrollo de productos funcionales y sensoriales, todavía existe una brecha en las investigaciones desarrolladas, siendo que uno de los factores que aún preocupa, es la velocidad de liberación de estos aceites esenciales volátiles que generalmente son afectados por las diferentes condiciones ambientales. Hay también lagunas en estudios con AEs que puedan no liberar o liberar de manera precoz, además membranas que pueden presentar comportamiento de barrera (BEZERRA *et al.*, 2019; JIAO *et al.*, 2019; PEÑA *et al.*, 2012). Por lo tanto, controlar estos aceites volátiles esenciales para tener una liberación constante se presenta como un tema relevante para la investigación y la discusión.

Por tanto, la investigación propone estudiar la microencapsulación de aceites esenciales y la aplicación en tejidos utilizando un método de fácil aplicación, temática que se muestra prometedora para el avance de las investigaciones en el área, pues los principales ingredientes de los perfumes son inestables y volátiles y los métodos disponibles para la investigación aplicación todavía pueden perfeccionarse en lo que se refiere a aplicación. También existe la cuestión de que los ingredientes activos de la fragancia a menudo pierden su actividad inmediatamente al ser almacenados o durante el uso (BEZERRA *et al.*, 2019, SAIFULLAH *et al.*, 2019, HU *et al.*, 2011), en ese sentido, aislar esa sustancia dentro de las microcápsulas posibilita un ambiente controlado y de entrega persistente de estos ingredientes activos y una adecuada aplicación puede ayudar a preservar esas propiedades.

En este sentido, el objetivo de este trabajo es aclarar estas dudas sobre poder encapsular un aceite esencial volátil y aplicar microcápsulas en tejido de algodón por diferentes métodos y diferentes concentraciones. Esta investigación busca enfatizar la importancia de seleccionar un método de aplicación adecuado así como su aplicación en tejido. Por eso, este trabajo se propone verificar las condiciones y analizar la síntesis de microcápsulas para posteriormente estudiar su comportamiento cuando se aplican al tejido de algodón por tres métodos diferentes y en tres concentraciones distintas de microcápsulas de aceite esencial de naranja para cada aplicación de forma sistemática y detallada para avanzar en el estudio de la selección de materiales el propósito de la aplicación en textiles que puedan ser utilizados para el desarrollo de productos innovadores.

1.2 IDENTIFICACIÓN DEL PROBLEMA

1.2.1 Problema

¿Es posible aislar la sustancia inestable y volátil, aceite esencial de naranja (*Citrus sinensis*) (AEN), por medio de microencapsulación y optimizar la aplicación sobre tejido algodón por diferentes métodos y dotar al tejido las propiedades del AEN?

1.2.2 Hipótesis

Verificar si es posible realizar el proceso de síntesis de microcápsulas de aceite esencial de naranja (*Citrus sinensis*) (MAEN) para dotar al tejido algodón las propiedades del AEN cuando se aplican por diferentes métodos.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo general

Verificar las condiciones y analizar la síntesis de MAEN y estudiar el comportamiento de las microcápsulas cuando se aplican en tejido algodón.

1.3.2 Objetivos Específicos

A. Estudiar las propiedades del aceite esencial de naranja (*Citrus sinensis*) que se pueden utilizar en tejido de algodón.

B. Sintetizar y caracterizar microcápsulas poliméricas con núcleo de AEN;

C. Sistematizar los procedimientos y las condiciones para la síntesis de las microcápsulas poliméricas con núcleo de AEN;

D. Aplicar las microcápsulas poliméricas con núcleo de aceite esencial de naranja (*Citrus sinensis*) en tejido 100 % algodón en diferentes métodos;

E. Sistematizar los procedimientos de aplicación de las microcápsulas poliméricas con núcleo de aceite esencial de naranja (*Citrus sinensis*) en tejido algodón;

F. Estudiar el comportamiento de las microcápsulas aplicadas en tejido de algodón;

G. Evaluar en el tejido las propiedades del AEN.

1.4 ESTRUCTURA DEL TRABAJO

Para el desarrollo de los objetivos enumerados en la investigación, el trabajo se dividió en seis secciones. La primera, ya presentada, se trata de la introducción de la investigación. Después, la revisión bibliográfica del trabajo, presenta el fundamento teórico del trabajo, subdividido en dos capítulos temáticos, aceites esenciales y microcápsulas. El procedimiento experimental presenta las etapas de desarrollo de la investigación, desde la síntesis, pasando por la caracterización y por la aplicación hasta las pruebas de fricción, de lavado y de actividad antibacteriana para luego discutir los resultados. Por último se presentan las conclusiones. El trabajo finaliza con las referencias seguidas del apéndice.

2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 ACEITES ESENCIALES

Los aceites esenciales han sido frecuentemente adoptados en la sociedad moderna debido a su diversidad de bioactividad, por la fuerte demanda de ingredientes naturales puros en muchos campos, por sus interesantes características físico-químicas con alto valor agregado, respetando el medio ambiente, este conjunto de atributos contribuyó a su gran popularidad e interés científico (DO *et al.*, 2015; EL ASBAHANI, *et al.*, 2015; VELÁZQUEZ-NUÑEZ *et al.*, 2013; YEH *et al.*, 2011). Así, grandes cantidades de AE se producen en todo el mundo para abastecer las industrias de aromas y cosméticos y de la salud (DO *et al.*, 2015). Son compuestos naturales volátiles, caracterizados por un fuerte olor, con una densidad generalmente inferior a la del agua y pueden ser extraídos de diversas plantas aromáticas (BAKKALI *et al.*, 2008, CAMPOLO, *et al.*, 2014). Se pueden sintetizar a partir de distintas partes de la planta, brotes, flores, hojas, tallos, ramas, semillas, frutas, raíces, o cáscara y se almacenan en células secretoras, cavidades, canales, células epidérmicas o glándulas (BAKKALI *et al.* 2008).

Sólo el 10 % de las especies de plantas poseen AEs y por poseer esa característica son llamadas plantas aromáticas (EL ASBAHANI, *et al.*, 2015). Los AE pueden ser extraídos de estas plantas por diferentes métodos, el tipo de extracción se elige de acuerdo con la ubicación del aceite en la planta y de acuerdo con el objetivo del uso, es decir, la aplicación final (BAKKALI *et al.*, 2008; RUIZ, FLOTATS, 2014). Los rendimientos de la extracción pueden variar en función de las especies y sistemas, pero el rendimiento de la extracción es muy bajo (alrededor del 1 %), el bajo rendimiento de la extracción hace que el AE sea una sustancia altamente valiosa (EL ASBAHANI, *et al.*, 2015).

Para fines farmacéuticos y alimenticios, los métodos de extracción preferidos son la destilación por arrastre de vapor y el prensado en frío, este último se trata de un proceso mecánico (RUIZ, FLOTATS, 2014). El aceite de naranja puede ser extraído por el proceso mecánico prensado en frío, método tradicionalmente utilizado para extraer el AE de frutas cítricas (EL ASBAHANI, *et al.*, 2015). Después del prensado en frío, el aceite se obtiene después de la emulsión acuosa producida

por un proceso de centrifugación, en el que se obtiene la esencia vegetal (EL ASBAHANI, *et al.*, 2015).

2.1.1 Acción protectora

La acción protectora de los aceites esenciales ya es conocida en la naturaleza, debido al importante papel que desempeñan en las plantas contra hongos, bacterias e insectos. Desde entonces, los compuestos presentes en los aceites esenciales han sido reconocidos como componentes bioactivos con actividad contra microbios y potencial antioxidante (BADAWY; ABDELGALEIL, 2014; BAKKALI *et al.*, 2008; BEZERRA *et al.*, 2019; EL ASBAHANI *et al.*, 2015; GIRARDI *et al.*, 2018; PRAKASH *et al.*, 2015; SPECOS, *et al.*, 2010; VELÁZQUEZ-NUÑEZ *et al.*, 2013).

El AE tiene un amplio espectro de actividad biológica y antimicrobiana (antibacteriana, antifúngica, antimoho, antiviral, control de plagas, repelentes de insectos), debido a su composición química compleja, generalmente compuesta por más de 100 compuestos terpénicos diferentes. (EL ASBAHANI *et al.*, 2015, p. 221, traducción nuestra).³

Entre los productos naturales, los aceites esenciales y sus componentes están ganando interés como aditivos alimentarios debido a su clasificación como sustancias seguras, pudiendo ser usados para evitar el crecimiento de muchos microorganismos patógenos y deteriorantes en alimentos y son ampliamente aceptados por los consumidores por causa de los consumidores de su relativa alta volatilidad, naturaleza efímera y por ser biodegradable (PRAKASH *et al.* 2015; VELÁZQUEZ-NUÑEZ *et al.*, 2013). Debido a estas propiedades, los estudios han informado de la utilización de los aceites esenciales contra los hongos e insectos en la industria de alimentos (ALLOUI *et al.*, 2014; BADAWY; ABDELGALEIL, 2014; BEZERRA *et al.*, 2019; CALO *et al.*, 2015; GIRARDI *et al.*, 2018; NENGGUO; ZHOU, 2014; REGNIER, *et al.*, 2014; SPECOS, *et al.*, 2010), y también su eficacia en la acción del proceso de degradación microbiológica (RUIZ; FLOTATS, 2014).

³ “Because of their complex chemical composition, often composed of more than 100 different terpenic compounds, EOs have a broad biological and antimicrobial activity spectrum (antibacterial, antifungal, anti-moulds, antiviral, pest control, insect repellents)”.

Para su eficacia en la acción contra los microbios en alimentos, según Velázquez-Nuñez *et al.* (2013), son necesarias concentraciones más altas del aceite, lo que a menudo implica un gran impacto sensorial, causado por la alteración del sabor natural o el olor del alimento y de esa manera, excede el sabor aceptable o umbrales de olor. Este factor, que puede ser considerado de influencia negativa cuando se trata de aplicaciones en alimentos, en otros casos, puede ser considerado positivo, pues, el olor característico del aceite puede actuar como diferencial del producto, promoviendo apelación sensorial.

De este modo, los aceites esenciales ya son reconocidos por sus propiedades contra hongos, bacterias e insectos, además de poseer fuerte atractivo sensorial (BAKKALI *et al.*, 2008; BEZERRA *et al.*, 2019; EL ASBAHANI *et al.*, 2015; GIRARDI *et al.*, 2018; KIM; LEE, 2014; PRAKASH *et al.*, 2015; ROSSI; PALACIOS, 2013). Por eso se están utilizando cada vez más en las industrias farmacéutica (analgésicos, sedantes, medicamentos antiinflamatorios, anestésicos), sanitaria (contra microbios), cosmética, agrícola y alimentaria (envases para la preservación de alimentos) y textil (protección contra los hongos, bacterias e insectos) (BAKKALI *et al.*, 2008; EL ASBAHANI, *et al.*, 2015; KIM; LEE, 2014; PRAKASH *et al.*, 2015; SPECOS, *et al.*, 2010; WALENTOWSKA; FOKSOWICZ-FLACZYK, 2013). En muchos de estos estudios, los aceites esenciales se han presentado como una alternativa ecológica a los productos químicos. Según Purwar (2019, p. 281), los “textiles antimicrobianos ecológicos atrajeron una enorme atención en los últimos años debido a su potencial para reducir la transmisión de infecciones en los ambientes de salud y mejorar el desempeño de los productos de consumo”. (PURWAR, 2019, p. 281, traducción nuestra).⁴ Según El Asbahani *et al.* (2015, p. 221), “ellos también pueden proporcionar una agradable sensación de confort psíquico a los pacientes, gracias a su olor agradable”. (EL ASBAHANI *et al.* (2015, p. 221), traducción nuestra).⁵

El acabado antimicrobiano, según Yip y Luk (2016) es el nombre dado al tratamiento químico utilizado para destruir o inhibir el crecimiento de organismos

⁴ “eco-friendly antimicrobial textiles have attracted an enormous attention in recent years due to their potential for reducing the transmission of infection in healthcare environments and improving the performance of consumer”.

⁵ “they could also provide a pleasant feeling of psychic comfort for patients thanks to their pleasant odor”.

microscópicos. Esta protección puede proporcionar sobre los textiles dos funciones diferentes: (1) la protección del usuario contra los patógenos y microorganismos generadores de olor, considerado un acabado higiénico y se centra en el control de infecciones y las bacterias no deseadas; (2) protección del tejido contra daños causados por moho o microorganismos productores de podredumbre, ofrece protección material contra el deterioro físico o el uso de varios acabados estéticos que controlan el desarrollo de olores (YIP, LUK, 2016).

Por lo tanto, existe el interés creciente en la sustitución de agentes antimicrobianos sintéticos por naturales, es decir, los aceites esenciales son cada vez más difundidos como alternativa a los productos químicos sintéticos para proteger el equilibrio ecológico, estimulando la investigación de fuentes vegetales y por consiguiente la selección de materiales de base vegetal, con el fin de identificar nuevos compuestos (BADAWY; ABDELGALEIL, 2014, BAKKALI *et al.*, 2008, GIRARDI *et al.*, 2018; KIM; LEE, 2014; NENGGUO; JIA; ZHOU, 2014, PRAKASH *et al.*, 2015, SALAZAR *et al.*, 2018).

Los textiles antimicrobianos se han convertido, por tanto, muy importantes para la industria y los consumidores en los últimos años. Los acabados antimicrobianos no son esenciales sólo para ropa interior, calcetines, calzado y ropa deportiva, pero también ropa de protección y tejidos industriales que se exponen a exteriores. Este tipo de tratamiento puede aumentar el valor de mercado de los artículos de ropa, cumplir con los requisitos técnicos y extender el mantenimiento de varios productos textiles. Los acabados antimicrobianos usados contra los microbios generadores de olores también son un nuevo enfoque para reducir la contaminación ambiental, porque las ropas tratadas no necesitan ser lavadas con mucha frecuencia. (YIP; LUK, 2016, p. 20, traducción nuestra).⁶

En este contexto, la necesidad de desarrollar conservantes alimentarios a base de plantas surge como alternativa a los productos químicos sintéticos en el control de pérdidas cualitativas y cuantitativas de alimento por hongos, insectos y contaminación por microtoxinas, convirtiéndose en una prioridad de científicos en

⁶ "Antimicrobial textiles have therefore become very important to both the industry and consumers over the past several years. Antimicrobial finishes are not only essential for intimate apparel, underwear, socks, footwear, and athletic wear, but also protective clothing and industrial fabrics that are exposed to outdoor environments. This type of treatment can increase the market value of the apparel goods, address the technical requirements, and extend the serviceability of various textile products. Antimicrobial finishes used against odor-generating microbes are also a new approach for reducing environmental pollution because treated garments are not required to be washed very frequently".

todo el mundo (GIRARDI *et al.*, 2018; KIM; LEE, 2014; PRAKASH *et al.*, 2015). En ese sentido, Walentowska; Foksowicz-Flaczyk (2013) y El Asbahani *et al.* (2015) señalan que la Unión Europea a través de nuevas legislaciones ha considerado la retirada de productos basados en sustancias excepcionalmente tóxicas para los seres humanos y el medio ambiente. “Por lo tanto, hay una demanda creciente para sustituir compuestos antiguos y no siempre ambientalmente seguros por nuevos más ecológicos”. (WALENTOWSKA; FOKSOWICZ-FLACZYK, 2013, p. 407, traducción nuestra).⁷ En este contexto, El Asbahani *et al.* (2015) destaca que en la industria alimenticia es creciente la utilización de AEs como conservantes de alimentos, en la innovación en envases de alimentos y en el combate a patógenos que generan intoxicaciones alimentarias peligrosas. Por eso, la actividad antimicrobiana bien conocida y bien documentada de los AEs se ha mostrado una alternativa en la Unión Europea desde la prohibición del uso de antibióticos sintéticos. “[...] en la alimentación del ganado, debido al surgimiento de bacterias resistentes a antibióticos y su posible transmisión del ganado para los seres humanos”. (EL ASBAHANI, *et al.*, 2015, p. 221, traducción nuestra).⁸ Segundo Salazar *et al.* (2018, p. 591, traducción nuestra):

“[...] es imperativo invertir en el descubrimiento de nuevos productos naturales biológicamente activos que puedan ser utilizados en la investigación de modulación de antibióticos para auxiliar de forma más efectiva en el combate a agentes infecciosos, especialmente multirresistentes.”⁹

Según Girardi *et al.* (2018) los plaguicidas sintéticos se han considerado el único medio eficaz disponible para controlar los hongos e insectos que estropean los alimentos almacenados, sin embargo, las exposiciones a altos niveles de pesticidas sintéticos por los trabajadores de los almacenes pueden causar bronquitis, edema pulmonar e incluso la muerte, hay investigaciones que demuestran que las exposiciones prolongadas pueden conducir a disturbios motores del habla. Por eso,

⁷ “Therefore, there is a growing demand for replacing old and not always environmentally safe compounds with new more ecological ones”.

⁸ “[...] in livestock feed because the emergence of antibiotic resistant bacteria and their possible transmission from livestock’s to humans”.

⁹ “[...] it is imperative to invest in the discovery of new biologically active natural products which can be used in antibiotic modulation research to more effectively assist the fight against infectious agents, especially multiresistant ones”.

la búsqueda de nuevas alternativas, como los pesticidas botánicos, surgen como la opción más segura, eficaz y ecológica a ser explotada como control integrado de plagas (GIRARDI *et al.*, 2018).

De esta manera, las actividades biológicas de los aceites esenciales pasaron a atraer la atención de la comunidad científica para el desarrollo de productos contra microbios botánicos respetuosos del medio ambiente, llamados *eco-friendly*, que por ser de origen natural, sus componentes se consideran favorables al medio ambiente (EL ASBAHANI, *et al.*, 2015; GIRARDI *et al.*, 2018; PRAKASH *et al.*, 2015; SALAZAR *et al.*, 2018; VIUDA-MARTOS *et al.*, 2008).

Comprobada la acción de los aceites esenciales como protectores contra microorganismos, ya consolidada en la industria de alimentos, se presenta como alternativa para uso en tejidos contra hongos y bacterias, auxiliando en la protección al proceso de degradación microbiológica. Esto se debe al hecho de que el proceso de degradación microbiológica, que ocurre cuando los productos textiles todavía están en uso, causar serios problemas funcionales, estéticos y de higiene, ocasionados principalmente por el deterioro textil, la decoloración y los olores (TOMSIC *et al.*, 2007).

Según El Asbahani, *et al.* (2015), el encapsulado de OEs se utiliza en la industria textil para conseguir acabados y propiedades en los tejidos que podrían no ser posibles o rentables utilizando otras tecnologías.

En los textiles, la principal aplicación del encapsulado son fragancias duraderas y que son delicadas para la piel. Otras aplicaciones incluyen repelentes de insectos, colorantes, vitaminas, agentes antimicrobianos, materiales de cambio de fase y aplicaciones médicas, como antibióticos, hormonas y otras drogas. (EL ASBAHANI, *et al.*, 2015, p. 221, traducción nuestra).¹⁰

Estas propiedades pueden ser conferidas a los textiles que contienen fibras naturales, como por ejemplo el algodón, y pueden ser utilizados para: acabado y materiales de aislamiento en las industrias automoción y de construcción; productos médicos; forro de zapatos; y de embalaje (WALENTOWSKA; FOKSOWICZ-FLACZYK, 2013).

¹⁰ "In textiles, the major application of encapsulation is durable fragrances and skin softeners. Other applications include insect repellents, dyes, vitamins, antimicrobial agents, phase-change materials and medical applications, such as antibiotics, hormones and other drugs".

Los problemas ocurren cuando estos tejidos están expuestos a factores externos nocivos, alta humedad y temperatura. Como resultado se produce una insuficiente circulación de aire y un mayor crecimiento de microorganismos, especialmente moho. El crecimiento de hongos incontrolados completa la degradación de los tejidos naturales. Por lo tanto, estos microorganismos (hongos y bacterias), causan la degradación de la celulosa, que es el componente principal de fibras naturales, como el algodón. Esto lleva a la pérdida de fuerza y puede provocar la emisión de olores (WALENTOWSKA; FOKSOWICZ-FLACZYK, 2013).

De acuerdo con Badawy y Abdelgaleil (2014), los aceites esenciales pueden actuar para reducir o inhibir totalmente el crecimiento de los hongos. Los monoterpenos presentes en los aceites esenciales provocan la salida de los componentes del citoplasma, pérdida de rigidez y la integridad de sus paredes celulares, resultando en su colapso y muerte de los hongos (BADAWY; ABDELGALEIL, 2014).

El aroma inherente y la actividad antimicrobiana de los AO también son comúnmente relacionados a la estructura química de sus componentes, a la concentración en la cual los componentes están presentes y a las interacciones entre ellos que afectan sus propiedades bioactivas (GIRARDI *et al.*, 2018).

La actividad antimicrobiana también puede ser provocada por los compuestos principales de los aceites esenciales o debido a una acción conjunta entre los efectos de los compuestos principales y de los presentes en menor cantidad (BADAWY; ABDELGALEIL, 2014). La acción antimicrobiana ocurre por el ataque a la membrana celular, pues, los aceites esenciales son hidrofóbicos y pueden entrar en la capa de la membrana celular y de las mitocondrias distorsionando su estructura y haciéndolas más susceptibles para la fuga de células (BADAWY; ABDELGALEIL, 2014). La fuga de las células es ocasionada por la acumulación de aceites esenciales en la membrana celular y una alteración posterior de eventos asociados a la membrana, aumentando su permeabilidad e induciendo la fuga de constituyentes intracelulares vitales, así como afecta la respiración celular y otros sistemas enzimáticos (HYLDGAARD *et al.*; 2012; BADAWY; ABDELGALEIL, 2014; BAKKALI *et al.*, 2008; PRAKASH, 2015).

Debido al contacto de los aceites esenciales con la piel cuando se aplican en productos textiles, al igual que las aplicaciones en la industria alimenticia deben tenerse en cuenta también su perfil de seguridad (PRAKASH, 2015). Durante los

últimos años se ha estudiado una serie de aceites esenciales y sus principales componentes para establecer un perfil límite de seguridad, para ello se han realizado numerosas pruebas utilizando diferentes métodos de ensayo de toxicidad, como por ejemplo, la cutánea, la oral, la inhalación y el óptico, los resultados mostraron no toxicidad o baja toxicidad en mamíferos en la mayoría de los casos (HYLDGAARD *et al.*, 2012, PRAKASH, 2015). Los componentes como el limoneno y el linalol fueron registrados por la Comisión Europea para su utilización como aromatizantes en los productos alimenticios debido a su efecto no tóxico en los mamíferos (HYLDGAARD *et al.* 2012, PRAKASH, 2015; TAJKARIMI; IBRAHIM; CLIVER, 2010).

En resumen, estudios apuntan que los aceites esenciales aislados a partir de plantas poseen notables actividades antibacterianas, antifúngicas e insectidas, pudiendo convertirse en alternativas a compuestos sintéticos.

El aceite esencial de naranja fue seleccionado para esta investigación, pues, posee esas acciones específicas contra microorganismos mencionadas arriba, a continuación se abordarán las características específicas de ese aceite.

2.1.2 Aceite esencial de naranja (*Citrus sinensis*)

El aceite esencial de naranja (*Citrus sinensis*) es un aceite cítrico, y al igual que todos los demás de esta naturaleza, contiene una variedad extremadamente amplia de compuestos, pudiendo variar entre 20 y 60 (ALOUÍ *et al.*, 2014; RUIZ; FLOTATS, 2014). Los componentes de los aromas volátiles de plantas cítricas se encuentran en las glándulas localizadas en la superficie de la corteza de cítricos y representan el 85-99 % de su composición (ALOUÍ *et al.*, 2014, RUIZ; FLOTATS, 2014).

El aceite esencial extraído de las cáscaras de naranja se compone de una mezcla de compuestos volátiles que contiene principalmente monoterpenos (limoneno: 32-98 %), hidrocarburos de sesquiterpeno, derivados oxigenados de los mismos, así como aldehídos alifáticos, alcoholes y ésteres de ácido (ALOUÍ *et al.*, 2014, RUIZ; FLOTATS, 2014; RAZZAGHI *et al.*, 2019). Los principales componentes son monoterpenos, combinaciones de las moléculas de isoprenos (C₅H₈), que representan cerca de el 97 % del aceite esencial cítrico, las demás sustancias, alcoholes, aldehídos y ésteres, representan entre el 1,8-2,2 % de los aceites esenciales cítricos (RUIZ; FLOTATS, 2014).

Los aceites esenciales de naranja han sido utilizados con fines medicinales desde el siglo IV (CALO *et al.*, 2015, RUIZ, FLOTATS, 2014). Las propiedades antimicrobianas de los aceites esenciales cítricos son bien conocidas e históricamente, los aceites esenciales de diferentes fuentes han sido ampliamente promovidos por sus capacidades potenciales antimicrobianas (CALO *et al.*, 2015, RUIZ, FLOTATS, 2014). Dado que el componente principal de los aceites esenciales cítricos, como en el caso de naranja, es limoneno, las propiedades químicas, físicas y biológicas de este compuesto afectan significativamente las propiedades del aceite, de manera que su efecto antimicrobiano se atribuye al limoneno, componente principal (RUIZ, FLOTATS, 2014).

Una ventaja de la utilización del aceite de naranja según Velázquez-Nuñez *et al.* (2013) es que la cosecha del género *Citrus*, de la que la naranja forma parte, es la más grande del mundo (100 millones de toneladas cúbicas al año), de la que las naranjas son responsables del 60 % de ese volumen total de producto. Según datos de la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO, sigla del inglés, The Food and Agriculture Organization of United Nations), la producción de naranjas en 2017 fue de más de 73 millones de toneladas (FAOSTAT, 2019).

Del total de esa producción, según Razzaghi *et al.* (2019), aproximadamente el 50 % se utiliza para la producción de jugos, generando gran cantidad de subproductos como cáscaras, semillas. Este subproducto recuperado de los residuos de la naranja contiene melazas cítricas, aceites terpénicos, ácido cítrico, pectinas y aceite esencial (Razzaghi *et al.*, 2019) que se consideran contaminantes, es decir, una incomodidad para el medio ambiente, principalmente cuando no se descartan de manera correcta (ODUNTAN, ARUEYA, 2019). Por eso, crece la importancia en el aprovechamiento de ese residuo que según Velázquez-Nuñez *et al.* (2013), representa aproximadamente el 45 % de la producción que se queda disponible en el ambiente y puede crear problemas ambientales, sobre todo la contaminación del agua debido a la presencia de biomateriales como el aceite esencial, la pectina y los azúcares. El aprovechamiento viene sucediendo pues, “actualmente, los residuos están siendo reconocidos como verdaderas fuentes de

fibra alimentaria y fenólica, llevando a su utilización como suplementos alimenticios y aromatizantes, entre otros”. (ODUNTAN, ARUEYA, 2019, p.1, traducción nuestra).¹¹

Por eso la utilización del aceite esencial de la naranja representa una disminución del descarte de ese material y consecuente disminución del impacto ambiental, haciendo la cadena de producción de naranjas más sostenible.

En este contexto, ya existen investigaciones que presentan aplicaciones de AEN con propiedades antibacterianas (AMBROSIO *et al.*, 2017; DEEPIKA, *et al.*, 2018; FISHER; PHILLIPS, 2006; GOULART *et al.*, 2018), antifúngicas (VELÁZQUEZ-NUÑEZ *et al.*, 2013; VIUDA-MARTOS *et al.*, 2008), insecticidas (KIM; LEE, 2014; ROSSI; PALACIOS, 2013) y contra los parásitos (KATIKI *et al.*, 2017).

Según Goulart *et al.* (2018), el limoneno, principal componente del AEN, es responsable de la acción inhibidora sobre bacterias como *Escherichi coli*, responsable de las infecciones urinarias. En este sentido, los AEs que contienen limoneno, como el AEN, se pueden utilizar como antiséptico (GOULART *et al.*, 2018). En los estudios de Ambrosio *et al.* (2017) los aceites cítricos mostraron mayor actividad sobre bacterias como *Staphylococcus aureus* y *Escherichi coli*. Según Fisher y Phillips (2006), los AEs cítricos y, en particular, sus componentes como el linalol, tienen propiedades antibacterianas tanto en la forma directa de aceite como en forma de vapor para bacterias como la *Staphylococcus aureus* y la *Escherichia coli*.

El estudio presentado por Deepika, *et al.* (2018, p. 283), la utilización de las cáscaras de naranja *Citrus sinensis*, que aunque se consideran residuos, poseen las propiedades de alimento que puede ser utilizado como medicamento, es decir, propiedades nutracéuticas, debido a la presencia de:

“[...] componentes con propiedades antioxidantes beneficiosas a los sistemas hospedadores sin toxicidad, pero que sirven como pro-oxidantes contra patógenos bacterianos e inducen estrés oxidativo a través de la generación de especies reactivas de oxígeno para causar la muerte de las bacterias”. (DEEPIKA, *et al.*, 2018, p. 283, traducción nuestra).¹²

¹¹ “in recent times, these are being recognized as veritable sources of dietary fibre and phenolics leading to its use as food supplements and flavourings among others”.

¹² “[...] beneficial antioxidant properties to the host systems without toxicity but they serve as pro-oxidants against bacterial pathogens and induce oxidative stress through generating reactive oxygen species to cause death of the bacteria”.

Así, el estudio Deepika, *et al.* (2018) intenta explorar el mecanismo de las actividades antibióticas y antibiopelículas¹³ presentes en la cáscara de naranja *Citrus sinensis* para que pueda ser usada aisladamente o en combinación con otros antibióticos para controlar y tratar infecciones bacterianas potencialmente mortales o las condiciones clínicas asociadas sin ningún efecto adverso.

La capacidad antifúngica del AEN se ha atribuido principalmente a la presencia de componentes como, limoneno, linalol o citral (ALOUÍ *et al.*, 2014). Los estudios de Velázquez-Nuñez *et al.* (2013) demostraron la eficacia contra hongos cuando se exponen al vapor con AEN. Asimismo, Viuda-Martos *et al.* (2008) confirmaron la actividad antifúngica del AEN en alimentos, considerándolo como una alternativa adecuada a los aditivos químicos para su uso en la industria de alimentos.

En cuanto a las propiedades como insecticida, Kim y Lee (2014) presentaron estudios con aceite esencial de naranja tiene sus actividades insecticidas reconocidas y comprobadas y es reconocido como seguro por los Estados Unidos Food and Drug Administration (FDA). El aceite esencial de naranja posee fuerte actividad contra algunos insectos y sus componentes pueden ser potenciales candidatos a nuevos insecticidas (KIM; LEE, 2014; ROSSI; PALACIOS, 2013).

En el estudio presentado por Kim y Lee (2014) el aceite esencial de naranja (*Citrus cinensis*) obtenido por prensado en frío y compuesto por 96,5 % de limoneno contribuyó a actividad insecticida elevada. Además, los componentes secundarios, como linalol, β -mirceno, y α -pineno también mostraron buenas actividades. La mayoría de los aceites esenciales de las plantas contienen una variedad de terpenos, tales como mirceno, pineno, terpineno, limoneno, p-cimeno, y felandreno, geraniol, linalol, mentol, borneol, carvacrol, citral, citronelal, eugenol y pulegona, según los autores, estos compuestos volátiles son útiles como insecticidas (KIM; LEE, 2014; ROSSI; PALACIOS, 2013).

Los resultados presentados por Kim y Lee (2014), junto con los resultados de estudios anteriores, sugieren que el aceite esencial de naranja y sus componentes tienen el potencial de ser insecticidas para el control de plagas en productos

¹³ “Los biopelículas pueden definirse como comunidades de microorganismos que viven adheridos a una superficie y envueltos en una compleja mezcla de compuestos tales como proteínas, polisacáridos y ADN extracelular” (HENRIQUES; VASCONCELOS; CERCA, 2013, p. 27-28).

almacenados, los cuales ocurren en espacios como las cajas de almacenamiento, invernaderos o edificios, pero según los autores, el desarrollo de formulaciones es necesario para mejorar la potencia y estabilidad, para establecer una estandarización para los productos a base de aceites esenciales de control de calidad y para reducir los costos de fabricación.

En este sentido, una de las alternativas para la utilización de aceites esenciales de naranja microencapsulados es como insecticida botánico, pues, según Prakash et. al. (2015) la tecnología de microencapsulación puede ayudar en la aplicación, siendo un método económicamente viable, rápido y eficaz, y que deja residuos mínimos (PRAKASH *et al.*, 2015).

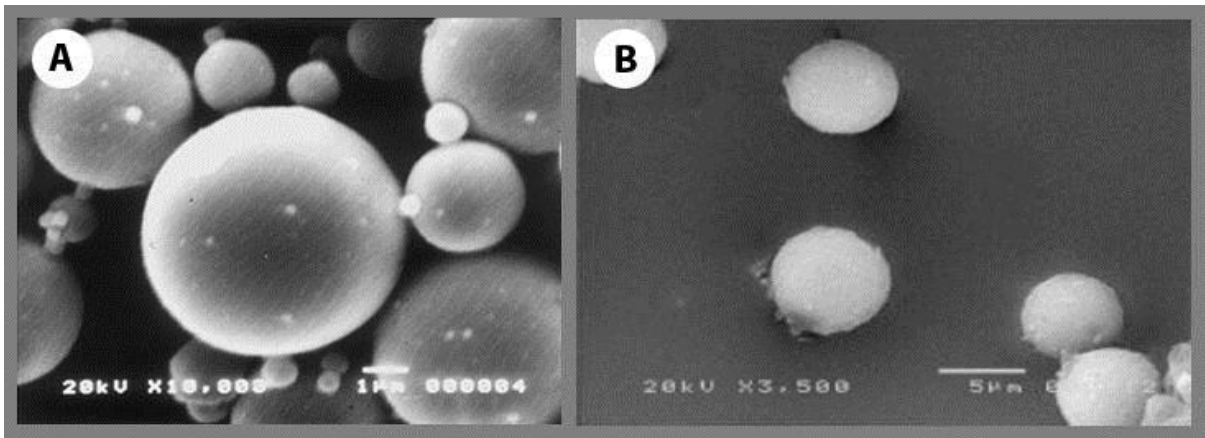
Katiki *et al.*, (2017) reportan que varios estudios vienen siendo realizados con aceites esenciales de plantas para evaluar su actividad para el tratamiento de infecciones parasitarias en pequeños rumiantes como alternativa a antihelmínticos comerciales. El estudio de Katiki *et al.*, (2017, p. 651) obtuvo resultados que demuestran que el aceite esencial de las cáscaras de naranja *Citrus sinensis* fue eficaz en el combate de las infecciones parasitarias en ovejas infectadas, concluyendo que “su actividad contra ese tipo el parásito puede estar asociado a su principal componente limoneno (96 %), que parece inhibir el crecimiento y la diferenciación celular y, consecuentemente, la embriogénesis de los huevos de helmintos”. (KATIKI *et al.*, 2017, p. 651).¹⁴

2.2 MICROCÁPSULAS

La microencapsulación es una tecnología de protección para encapsular sustancias activas, funcionales, sensibles o volátiles para formar microcápsulas (Figura 1) (FEI *et al.*, 2015; GHOSH, 2006; HONG; PARK, 1999; HWANG *et al.*, 2006a; HWANG *et al.*, 2006b). Según Neubauer, Poehlmann y Fery, (2014) es el proceso que consiste en revestir un material de dimensiones microscópicas enteramente por otro.

¹⁴ "its activity against this parasite can be associated with its major component limonene (96 %), which appears to inhibit cell growth and differentiation and consequently embryogenesis of helminth eggs".

Figura 1 – Imágenes de microcápsulas obtenidas por SEM. (A) microcápsulas de melamina-formaldehído conteniendo aceite de migrin. (B) microcápsulas de melamina-formaldehído conteniendo aceite de menta.

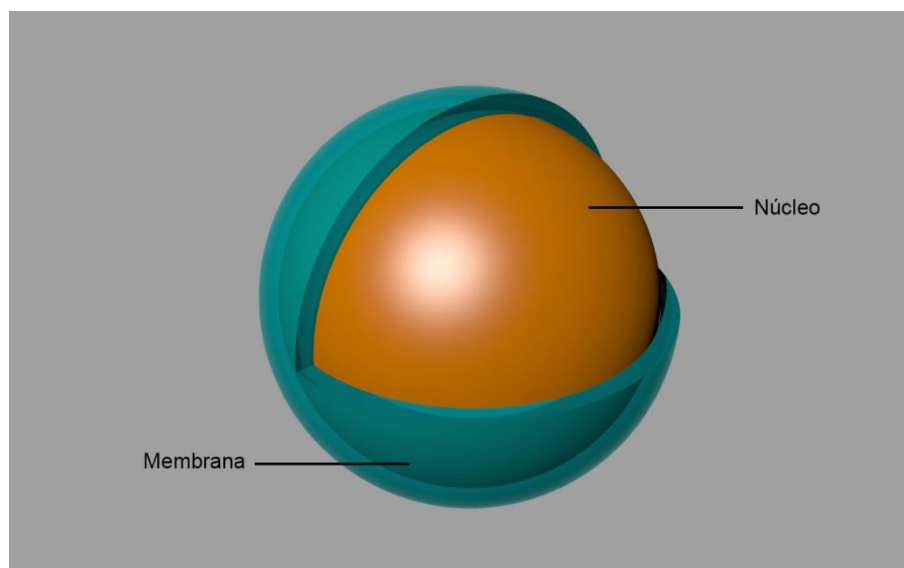


Fuente: (A) Fei *et al.* (2015) e (B) Hwang *et al.* (2006b)

Los términos "micropartículas" y "nanopartículas" se refieren a partículas donde las dimensiones de la partícula se miden en micrómetros y nanómetros, respectivamente. Las partículas de 1-1000 nm se denominan nanocápsulas y las que están entre 1-1000 μm de microcápsulas (SAIFULLAH, *et al.*, 2019, SALAÜN, VROMAN, ELMAJID, 2012). En la nanoencapsulación el tamaño varía de 1 nm hasta varios cientos de nanómetros de diámetro y en la microencapsulación varía de 1 μm a varios cientos de micrómetros de diámetro (SAIFULLAH *et al.*, 2019). La microencapsulación puede ser definida como una técnica que permite que una sustancia activa sea atrapada por una membrana a una escala muy pequeña, típicamente en el rango de tamaño de 1-1000 μm de diámetro (SALAÜN, VROMAN, ELMAJID, 2012)

La microencapsulación de materiales sólidos, líquidos o gaseosos, resulta en un polvo sólido que es ventajoso en muchas aplicaciones, estos materiales pueden ser encapsulados formando el núcleo de la microcápsula, el material del núcleo puede también ser denominado como material de carga o activo (AZIZI; CHEVALIER; MAJDOUB, 2014; HWANG *et al.*, 2006). Las microcápsulas tienen forma esférica o irregular y se dividen en dos partes (Figura 2): el núcleo (parte intrínseca) que contiene el ingrediente activo y la membrana (parte extrínseca) que protege el núcleo de manera permanente o temporal del ambiente externo (NEUBAUER; POEHLMANN; FERY, 2014; ROSSI, 2012).

Figura 2 – Estructura de la microcápsula.



Fuente: elaborado por el autor.

El revestimiento de la microcápsula también puede ser denominado además de membrana, envoltura, pared o cáscara (HWANG *et al.*, 2006a, HWANG *et al.*, 2006b; ROSSI, 2012). Las membranas son típicamente compuestas de matrices de polímeros sintéticos o naturales, utilizados por su capacidad para formar una película, es importante que estos materiales no reaccionan con los utilizados en el núcleo (HWANG *et al.*, 2006a; HWANG *et al.*, 2006b; PARK; SHIN; LEE, 2001). Por eso la importancia de elegir el material de la membrana en función de la naturaleza del material del núcleo (SAIFULLAH, *et al.*, 2019).

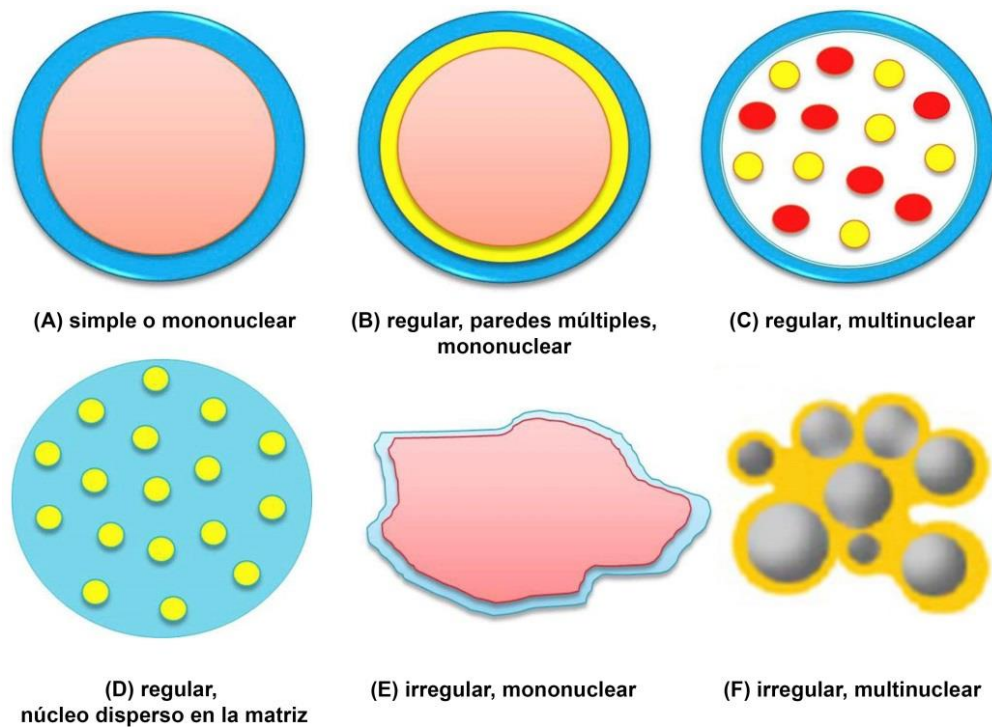
Los materiales de la membrana determinan la estabilidad de las microcápsulas, la eficiencia del proceso, pues permiten la liberación de sustancias funcionales y el grado de protección para el núcleo, o sea, sirven para proteger y aislar eficazmente el material del núcleo del ambiente externo para evitar su volatilización y deterioro (BAKRY *et al.*, 2016; FEI *et al.*, 2015; GIRARDI *et al.*, 2018; HONG; PARK, 1999; HWANG *et al.*, 2006b).

La morfología de las microcápsulas (tamaño y forma) depende del material del núcleo, pues es resultado de la deposición del material de la membrana sobre el núcleo, además, el método utilizado para sintetizar las microcápsulas también influye en la morfología de las microcápsulas (BAKRY *et al.*, 2016; SAIFULLAH, *et al.*, 2019). Por lo tanto, las características de las microcápsulas que contienen aceites aromáticos, tales como morfología y distribución de tamaño de partícula, dependen

de las condiciones de preparación como el tipo de emulsionante utilizado y la viscosidad del material de núcleo (HWANG *et al.*, 2006a).

Teniendo en cuenta los aspectos morfológicos, existen diferentes tipos de microcápsulas (Figura 3): (A) simple o mononuclear; (B) regular, paredes múltiples, mononuclear; (C) regular, multinuclear; (D) regular, núcleo disperso en la matriz; (E) irregular, mononuclear; y (F) irregular, multinuclear (BAKRY *et al.*, 2016, GIBBS *et al.*, 1999; CAPABLANCA (2013); SAIFULLAH, *et al.*, 2019).

Figura 3 – Diferentes formas de microcápsulas (morfología).



Fuente: Adaptado de Saifullah *et al.* (2019) y Capablanca (2013), traducción nuestra.

Las microcápsulas ejecutan las funciones de protección de materiales inestables dentro de un ambiente particular y la liberación de sustancias funcionales a una velocidad controlada (AZIZI; CHEVALIER; MAJDOUB, 2014; HWANG *et al.*, 2006b). Con el foco en la velocidad controlada, un gran número de técnicas de microencapsulación han sido desarrolladas para la liberación controlada de ingredientes activos (HWANG *et al.*, 2006a; SAIFULLAH *et al.*, 2019; TEIXEIRA *et al.* 2012).

Existen diferentes métodos que pueden ser utilizados para sintetizar microcápsulas, de acuerdo con Salaün (2016), son más de 200 métodos de

microencapsulación descritos en la literatura científica y en las patentes, pero la mayoría de ellos incluye tres etapas básicas: el aislamiento de los componentes del núcleo, la formación de micropartículas y el endurecimiento de la membrana. Los métodos de microencapsulación son básicamente modificaciones de tres técnicas básicas: separación de fases, *spray drying* y extracción / evaporación de disolvente (VILA; CHAUD; BALCÃO, 2015).

Para la selección del método adecuado de síntesis a utilizar se debe tener en cuenta: las características deseadas (propiedades físicas y químicas del núcleo y de los materiales de revestimiento); la aplicación pretendida al final del proceso; el coste del procesamiento; uso de disolventes orgánicos para la salud; y las consideraciones medioambientales (SALAÜN, 2016; VILA; CHAUD; BALCÃO, 2015).

La diferencia entre los métodos está en el tipo de membrana, es decir, la forma en que el agente activo se encapsula durante la formación de las microcápsulas, que puede ser de naturaleza mecánica / física, química o físico-química (VILA; CHAUD; BALCÃO, 2015; SALAÜN, 2016).

En la industria textil, generalmente se utilizan los métodos químicos y físico-químicos, pues los procesos mecánicos conducen a la formación de partículas con un diámetro medio muy grande para una aplicación textil (SALAÜN, 2016; SOARES-LATOURE *et al.*, 2017). Para las aplicaciones textiles, es importante que las microcápsulas presenten algunas características como: tamaño entre 1 y 40 μm ; estabilidad térmica de hasta 150 ° C; y por último, robustez mecánica para soportar las condiciones de deposición en textiles y resistir los ciclos de lavado (SOARES-LATOURE *et al.*, 2017). Estas características pueden ser obtenidas en microcápsulas utilizando el método de polimerización *in situ* con formaldehído, urea y melamina (SOARES-LATOURE *et al.*, 2017).

Por eso, la elección del polímero para la membrana de las microcápsulas depende de la aplicación considerada, así como de los procesos necesarios. Entre las ventajas de la utilización de polímeros, según Kaur *et al.* (2018) están: "baja reactividad para el material del núcleo, el fácil manejo, mantenimiento de baja viscosidad a altas concentraciones, dispersión efectiva de moléculas activas retenidas y protección de la actividad molecular deseada". Estas propiedades están entre las ventajas del uso de polímeros en membranas de microcápsulas cuyo objetivo es la liberación controlada de aromas (KAUR *et al.*, 2018). En la selección

del polímero para la membrana, para aplicación en textiles, se deben tomar en consideración las características del polímero de la membrana, deben tener propiedades termomecánicas suficientes para resistir las presiones térmicas y mecánicas durante el proceso de microencapsulación y posteriormente del uso diario por el consumidor (KAUR *et al.*, 2018). Según Bezerra *et al.*, (2019), la utilización de un tejido compatible con el polímero puede ser una alternativa para controlar la liberación del material activo de la microcápsula.

En particular, la protección de aceites aromáticos como material susceptible al ambiente exterior hecha por microencapsulación ha recibido atención, pues, puede aumentar la estabilidad del aceite (ESCOBAR *et al.*, 2018, FEI *et al.*, 2015; HWANG *et al.*, 2006b De acuerdo con su capacidad de liberar la sustancia activa por un mecanismo adecuado y de poseer estabilidad y resistencia mecánica suficiente (FEI *et al.*, 2015; HONG; PARK, 1999; HWANG *et al.*, 2006b; PARK; SHIN; LEE, 2001). Los materiales de membrana más utilizados para la microencapsulación de aceites son polímeros sintéticos y biomateriales naturales (BAKRY *et al.*, 2016).

Los principales métodos utilizados para la síntesis de microcápsulas con polímeros de membrana, núcleo aromático y aplicación en textiles son: (1) químico: polimerización *in situ* y (2) fisicoquímica: coacervación simple y de fase compleja, y secado por pulverización (NELSON, 2013; KAUR *et al.*, 2018; SALAÜN, 2016; SOARES-LATOUR *et al.*, 2017).

2.2.1 Microencapsulación de aceites esenciales

Debido a las restricciones técnicas, el desafío para el encapsulado de AEs es mantenerlos dentro de las microcápsulas durante el almacenamiento, pues los perfumes son mezclas de bajo peso molecular y materias primas a menudo reactivas, por lo que pueden perturbar el proceso de formación de la microcápsula o pueden difundirse fácilmente a través de su envoltorio membrana (BÔNE *et al.*, 2011; SAIFULLAH *et al.*, 2019).

Según Hu *et al.*, (2011) hasta 2011 existían pocos estudios que buscaban microencapsular aceites esenciales para disminuir su volatilidad, mejorar la estabilidad y proporcionar la liberación controlada de ingredientes con propiedades perfumadas. Kaur *et al.* (2018), relata que los perfumes son uno de los ingredientes indispensables en las industrias de alimentos y tejidos, por lo que la liberación

controlada de aromas sigue siendo un foco de investigación en la industria de aromas y fragancias. En este contexto, este trabajo puede contribuir con esa área de estudio científico y tecnológico, pues la volatilidad del aceite, propiedad esencial para proporcionar una respuesta olfativa, también se considera una desventaja cuando el objetivo es la preservación del aroma (EL-RAFIE *et al.*, 2016; GIRARDI *et al.*, 2018; KAUR *et al.*, 2018).

Para resolver estas restricciones, relativas al material a ser encapsulado, la microencapsulación de AEs aromáticos desempeña papeles importantes, como por ejemplo: captura la fragancia en su forma original con alteración mínima y máxima retención; protege la fragancia a partir de la interacción con un ambiente no controlado y de la liberación prematura durante el almacenamiento; y libera completamente la fragancia, cuando es deseado (BÔNE *et al.*, 2011; KAUR *et al.*, 2018; SAIFULLAH *et al.*, 2019).

Por lo tanto, se debe prestar especial atención al envoltorio del material de núcleo (membrana), pues éste es el material que es susceptible al exterior y puede aumentar la estabilidad de la microcápsula.

[...] la permeabilidad de la pared de la microcápsula también puede llevar a la pérdida de ingredientes activos del núcleo durante el procesamiento y el almacenamiento, y esto es especialmente problemático para los materiales de núcleo volátiles, tales como aceites de perfume". (LONG *et al.*, 2019, p. 40, traducción nuestra).¹⁵

La membrana polimérica generalmente tiene una parte permeable con alta porosidad y una parte menos permeable con baja porosidad, la porosidad de la pared es lo que determina el comportamiento de liberación de los materiales del núcleo (PARK; SHIN; LEE, 2001).

La resina de melamina-formaldehído (MF) es uno de los materiales de revestimiento preferidos para la fabricación de microcápsulas, por los siguientes factores: dureza elevada y robustez mecánica, excelente resistencia térmica, resistencia al agua, resistencia a la intemperie y al aire libre y aún existe la posibilidad ilimitada de coloración (FEI *et al.*, 2015; HE, *et al.*, 2018). Preparar microcápsulas de resina de MF para el material de la membrana de aceites

¹⁵ “[...] permeability of the microcapsule wall can also lead to loss of active ingredients from the core during processing and storage, and this is especially problematic for volatile core materials such as perfume oils”.

aromáticos aumenta la durabilidad del perfume (HONG; PARK, 1999; HWANG *et al.*, 2006b), además, según Fei *et al.* (2015), la resina de MF curada no es tóxica y puede ser utilizada tanto en ambiente húmedo como seco.

Así, la resina de MF ha sido ampliamente estudiada y aplicada en la elaboración de productos funcionales, tales como las microcápsulas que contienen aceites esenciales, y debido a su excelente desempeño sus campos de aplicación se están expandiendo (FEI *et al.*, 2015; LONG *et al.*, 2019).

Según Rodrigues *et al.* (2009) la facilidad de liberación del aroma presente en el núcleo de la microcápsula está directamente relacionada con el tamaño de la microcápsula, cuando mayor, más fácil es la rotura de la membrana.

Por lo tanto, Pan *et al.* (2012, p. 43, traducción nuestra) apuntan que “para la mayoría de esas aplicaciones, las microcápsulas deben tener tamaño óptimo y resistencia mecánica”.¹⁶ En este sentido, Zhao *et al.* (2019) también relatan que las características y propiedades de las microcápsulas están relacionadas con el tamaño y la distribución de las partículas, por lo que encontrar un método para su control es esencial.

Elas deben ser lo suficientemente fuertes para permanecer intactas durante la fabricación y procesamiento posterior, como el secado, el bombeo y la mezcla, pero también lo suficientemente débil para romperse cuando sea necesario, particularmente para aplicaciones en liberación controlada de materiales del núcleo por fuerzas mecánicas. (PAN *et al.*, 2012, p. 43, traducción nuestra).¹⁷

Un proceso de microencapsulación controlado y preciso obtiene microcápsulas con tamaño de partícula y distribución deseable, eso sólo es posible, si durante el proceso las necesidades sean precisas y detalladas por su método de producción, esto se vuelve crucial para el desempeño de las microcápsulas preparadas (FEI *et al.*, 2015). Según Fei *et al.* (2015), sin embargo, todavía existen pocos estudios rigurosos y buenos informes disponibles sobre el proceso de microencapsulación con MF. Según Fei *et al.* (2015), todavía existen conflictos y detalles omitidos en el proceso de síntesis, por lo que en esta investigación, las

¹⁶ “for most of these applications, the microcapsules should have optimal size and mechanical strength”.

¹⁷ “They should be strong enough to remain intact during manufacture and further processing, such as drying, pumping and mixing, but be weak enough in order to be ruptured when required, particularly for applications in controlled release of core materials by mechanical forces”.

técnicas empleadas serán detalladas hasta obtener un método claro de síntesis de microcápsulas. Entre los diversos métodos de microencapsulación para la encapsulación de aceites aromáticos se utilizan los métodos químicos, entre ellos, la polimerización *in situ* (AZIZI; CHEVALIER; MAJDOUB, 2014; BÔNE *et al.*, 2011; FEI *et al.*, 2015; HE, *et al.*, 2018; HONG; PARK, 1999; HWANG *et al.*, 2006a; HWANG *et al.*, 2006b).

2.2.2 Polimerización *in situ*

La polimerización *in situ*, según Milošević, *et al.* (2017) es uno de los métodos más simples de microencapsulación y el más frecuentemente utilizado en la industria gráfica, pues proporciona cargas elevadas de agente activo y sintetiza microcápsulas con buenas propiedades mecánicas. Por eso el método con la utilización de MF para la membrana se ha utilizado para encapsular una amplia variedad de aceites esenciales (ESCOBAR *et al.*, HE, *et al.*, 2018; 2018; HWANG *et al.*, 2006a, RODRIGUEZ *et al.*, 2016).

La polimerización *in situ* para la microencapsulación del aceite aromático se basa en pre-polímeros formados en una fase continua (HWANG *et al.*, 2006a). Según Pan *et al.* (2012) la utilización de MF como membrana de microcápsulas depende de la emulsificación para generar gotas de aceite, esto puede ser obtenido con la utilización de un homogeneizador o un agitador, seguido de polimerización de MF en la superficie de gotitas de aceite. Según Zhou *et al.* (2013), el tiempo de emulsificación es responsable del tamaño de las partículas de las microcápsulas. “[...] con el aumento del tiempo de emulsificación, el tamaño de las gotas de líquido disminuye gradualmente hasta que las gotas de líquido alcancen el mínimo y el tamaño de las partículas tienda a ser uniforme”. (ZHOU *et al.*, 2013, p. 507, traducción nuestra).¹⁸ Con relación a la velocidad de agitación, según Zhou *et al.* (2013), con el aumento de la velocidad de agitación, el tamaño de las microcápsulas disminuye gradualmente y se acaban aglomerando.

El método de polimerización *in situ* está constituido de tres etapas: la emulsificación de materiales del núcleo en que ocurre la estabilización de un sistema

¹⁸ “[...] with emulsification time increasing, the size of liquid drops decreases gradually until the liquid drops reaches to the minimum and particle size tends to be uniform”.

de emulsión aceite / agua, resultando en gotitas; la preparación de prepolímero; y síntesis de microcápsulas (ESCOBAR *et al.*, 2018; SUN *et al.*, 2019).

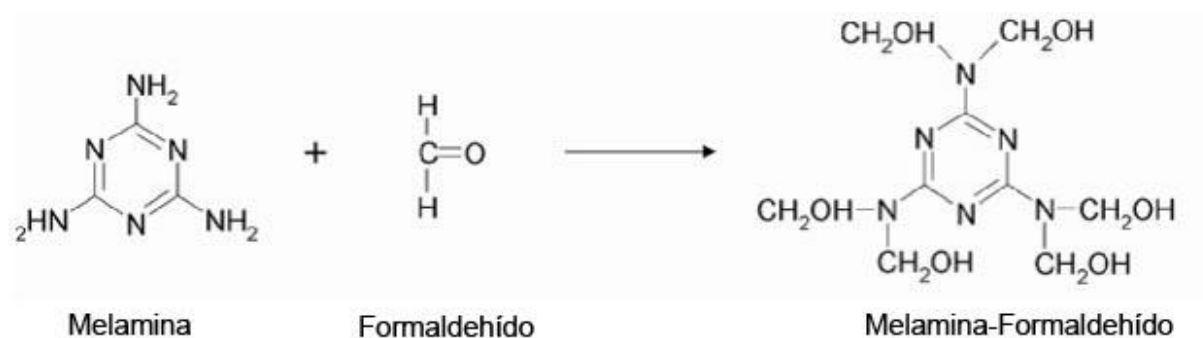
[...] la solución de pre-polímero debe ser primero formada en medio básico y la emulsión con la fase orgánica a ser encapsulada se prepara separadamente. Entonces, la policondensación prosigue en medio ácido, llevando a la formación de una pared sólida y no permeable alrededor de las gotitas del núcleo disperso. (SUN *et al.*, 2019, p. 873, traducción nuestra).¹⁹

En este método, muchos tipos de reacciones de polimerización pueden ser inducidas a suceder en la interface generando las microcápsulas (ESCOBAR *et al.*, 2018, HWANG *et al.*, 2006b). Es un método ampliamente utilizado que permite la síntesis de microcápsulas a partir de dos líquidos inmiscibles (emulsión aceite / agua) por la formación de paredes gruesas de polímero alrededor de gotas de líquido (AZIZI; CHEVALIER; MAJDOUB, 2014; ESCOBAR *et al.*, 2018; OLLIER; ALVAREZ, 2017).

El método tiene varias ventajas, incluyendo encapsulación, rendimiento elevado, bajo costo de preparación y facilidad de regulación del proceso de encapsulación, la utilización de resina de MF como material de pared también contribuye a la durabilidad del aroma (HWANG *et al.*, 2006b).

La Figura 4 muestra la estructura química del mecanismo de reacción sugerido para melamina y formaldehído (HWANG, *et al.*, 2006).

Figura 4 – Estructura química del mecanismo de reacción sugerido de melamina y formaldehído.



Fuente: Modificado de Hwang *et al.* (2006).

¹⁹ “[...] the prepolymer solution must be firstly formed in basic medium and the emulsion with the organic phase to be encapsulated is separately prepared. Then, polycondensation proceeds in acid medium, leading to the formation of a solid and non-permeable shell wall around the dispersed core droplets”.

2.2.3 Aplicaciones de microcápsulas

Desde su primera aplicación comercial, con el inicio de la utilización de microcápsulas en textiles buscando un efecto cosmético (hidratante), nació una nueva especialidad llamada cosmetotextiles, una consecuencia de la fusión de la utilización de cosméticos en la industria textil, a través de varias técnicas, como la de la microencapsulación, representando la apertura de un mercado de éxito para varias empresas (ABDELKADER *et al.*, 2018; BÔNE *et al.*, 2011; NELSON, 2002; SON; YOO; SHIN, 2014). En este caso, en particular, las microcápsulas de membrana polimérica comenzaron a ser aplicadas sobre las fibras textiles con un material de cambio de fase, desde entonces, estos materiales microencapsulados comenzaron a ser ampliamente utilizados tanto para desarrollar indumentaria termorreguladoras como para la implementación de otras propiedades específicas para materiales textiles, con una variedad de sustancias activas (BEZERRA *et al.*, 2019; BÔNE *et al.*, 2011; KOZICKI *et al.*, 2013; MONLLOR; BONET; CASES, 2007). Aplicar microcápsulas en textiles tiene una ventaja, pues permite aplicar las microcápsulas en forma de polvo sólido por medio de un líquido, lo que hace viable su deposición sobre las fibras textiles (AZIZI; CHEVALIER; MAJDOUB, 2014; BEZERRA *et al.*, 2019).

Actualmente, los consumidores están interesados en prendas de vestir con diferentes funcionalidades (BEZERRA *et al.*, 2019). En este sentido, las fibras funcionales satisfacen necesidades de confort y seguridad de los consumidores y el uso de sustancias volátiles como los AE agregan características relacionadas con la sensibilidad, para ello, necesitan de durabilidad, esa necesidad llevó a la introducción de la microencapsulación como tecnología para conferir larga duración a las fragancias (BEZERRA *et al.*, 2019; HONG; PARK, 1999; EL-RAFIE *et al.*, 2016; HWANG *et al.*, 2006a; PEÑA *et al.*, 2012; SOLOMON *et al.*, 2012; SPECOS *et al.*, 2010).

Una microcápsula proporciona tanto espacio para almacenar una cierta cantidad de un agente funcional como un escudo protector de los efectos de la luz solar, la humedad y el oxígeno. La liberación del agente funcional

ocurre por difusión a través de la pared de la cápsula y / o ruptura de las microcápsulas. (SPECOS *et al.*, 2010, traducción nuestra).²⁰

Según Bezerra *et al.* (2019), entre las ventajas de la utilización de artículos textiles como soportes para liberación controlada de aromas se encuentran las siguientes propiedades: una alta área de contacto con la piel, capacidad de carga del fármaco, facilidad de aplicación, bajo precio, liberación por estimulación, biocompatibilidad y ser no alérgico y no tóxico, entre otras propiedades.

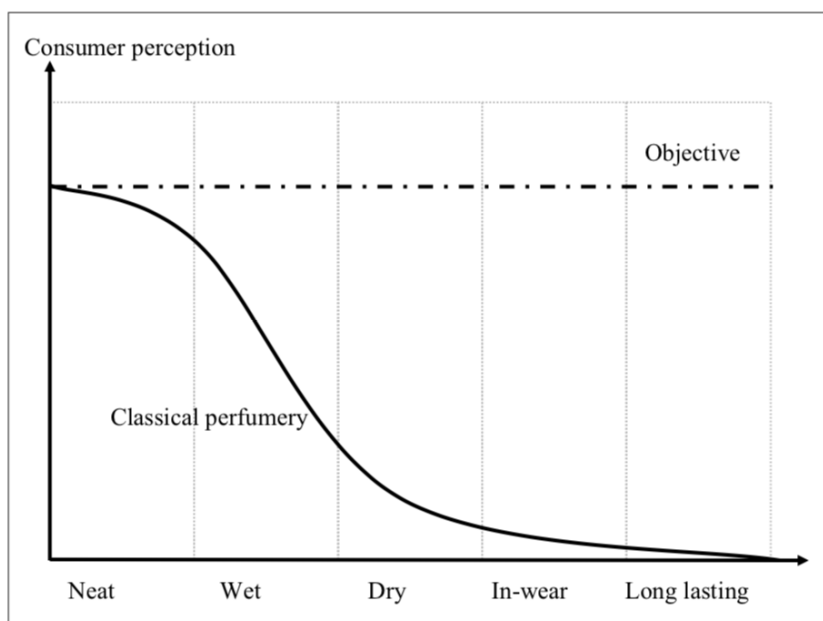
Según Pan *et al.* (2012) una característica importante en las microcápsulas es su resistencia al lavado, directamente relacionada con la deposición en la superficie del tejido después del lavado, hasta que se rompen por fricción mecánica y fricción con el tejido para liberar el aroma. En este sentido, las características de liberación de sustancias funcionales a una velocidad controlada y la protección de los materiales inestables dentro de un entorno particular han hecho que las técnicas de microencapsulación se hayan utilizado en la industria textil para la preparación de fibras funcionales (HU *et al.*, 2011; HWANG *et al.*, 2006a; HWANG *et al.*, 2006b).

Además de la sensación de limpieza en los tejidos, las fragancias están directamente ligadas a las emociones, la memoria y el modo de vida, por lo que un tejido que presenta la difusión de una fragancia se percibe como un criterio de calidad para los consumidores (BÔNE *et al.*, 2011; HEKKERT; SCHIFFERSTEIN, 2008; NORMAN, 2008; SCHÜTTE *et al.*, 2008). Según Bône *et al.* (2011), el comportamiento clásico del perfume hace que su funcionamiento olfativo sea rápidamente perdido durante el lavado y eso continúa después del secado durante el uso y va disminuyendo a lo largo del tiempo (Figura 5).

Uno de los factores más importantes en la impregnación de sustancias en tejidos es el tipo de fibra utilizada, la propiedad de la fibra que constituye el tejido, por ejemplo, el carácter hidrofílico, como el algodón, o hidrofóbico, como el poliéster, afecta directamente a la absorción de sustancias (ALCÂNTARA; DALVIN, 1996).

²⁰ "A microcapsule provides both space for storing a certain amount of a functional agent and a protective shield from the effects of sunlight, moisture and oxygen. The release of the functional agent occurs by diffusion through the capsule wall and/or rupture of the microcapsules".

Figura 5 – Comportamiento y rendimiento del perfume esperado por los consumidores.



Fuente: Bône *et al.* (2011).

El algodón, debido a sus estructuras de retención de agua hidrofílica, oxígeno y nutrientes, puede ser un excelente medio de crecimiento para microorganismos, tales como bacterias y hongos, por lo que las fibras naturales son más sensibles (DONG *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2013), en cambio, las fibras sintéticas como el poliéster, presentan resistencia microbiana y ésta ha sido presentada como una ventaja desde su introducción en el mercado, ocasionado también una disminución del uso de tejidos de algodón (SHAHID-UL-ISLAM; SHAHID; MOHAMMAD, 2013). Por ese motivo, el tejido seleccionado para la investigación fue el algodón²¹, pues, la utilización de microcápsulas conteniendo aceite esencial puede representar una alternativa para superar la contaminación microbiana (LIU *et al.*, 2013).

En conjunto, existe un refuerzo de la conciencia de eco seguridad del consumidor que revela una tendencia creciente hacia la utilización de materiales sostenibles y *eco-friendly*, siendo así, en los últimos años, se ha prestado una gran atención al desarrollo de productos naturales, como en el caso de los aceites esenciales para la industria textil. Con base en la biocompatibilidad, biodegradabilidad, no toxicidad, además de sus propiedades recientemente

²¹ El tejido de algodón utilizado en la investigación es del tipo plano de telar, creado según Jones (2005, p. 123) "por el entrelazamiento de hilos que se cruzan en ángulo recto, es decir, los hilos de longitud (urdimbre) con los hilos de ancho (trama)".

descubiertas tales como repelente de insectos, desodorización y actividad antimicrobiana están ganando popularidad en todo el mundo para la producción de valor funcional agregado a los soportes textiles (BEZERRA *et al.*, 2019; EL-RAFIE, *et al.*, 2016; SHAHID-UL-ISLAM; SHAHID; MOHAMMAD, 2013; SPECOS, *et al.*, 2010).

El algodón es un producto textil formado por fibras naturales obtenidas de la corteza de la semilla del algodón, tiene cultivo barato, buena distribución y muchas variedades, es también un tejido versátil, suave, transpirable, fácil de teñir y lavar (CHEN; CHIANG, 2008; JONES, 2005; SHAHID-UL-ISLAM; SHAHID; MOHAMMAD, 2013). Hay dos formas principales de transformar la fibra en tela: el tejido de calada y el punto; los no tejidos también se pueden obtener telas a partir de estructuras no tejidas (JONES, 2005 e KIM, 2012).

La fibra de algodón es una fibra natural ampliamente utilizada en la industria textil y la más utilizada para la fabricación de tejidos que van destinados a indumentaria y artículos de textil hogar, cómo sábanas (CEYLAN *et al.*, 2012; DONG *et al.*, 2015; SHAHID-UL-ISLAM; SHAHID; MOHAMMAD, 2013). La popularidad de la fibra de algodón se da principalmente, pues, el tejido compuesto por esa fibra combina comodidad (absorción, suavidad y ventilación) y estética, además de ser una fibra con buenas propiedades mecánicas (resistente, tanto a la fricción como a la tracción), biodegradable, *eco-friendly*, con excelente absorción de humedad (permeabilidad), buena transferencia de calor y ligera (ABKENAR; MALEK, 2012; KIM, 2012; CEYLAN *et al.*, 2012; CHEN; CHIANG, 2008; DONG *et al.*, 2015).

Las microcápsulas pueden aplicarse en textiles como tejidos de algodón incorporados en el propio material, o simplemente transferidos al substrato por diferentes métodos, entre ellos, impresión offset, *inkjet*, tintura por agotamiento²², impregnación, pulverización y estampación (AZIZI; CHEVALIER; MAJDOUB, 2014; LIU *et al.*, 2013; MILOŠEVIĆ *et al.*, 2017). El resultado de los procesos de aplicación por recubrimiento o pulverización puede aportar nuevas propiedades al tejido y su uso final (MILOŠEVIĆ *et al.*, 2017).

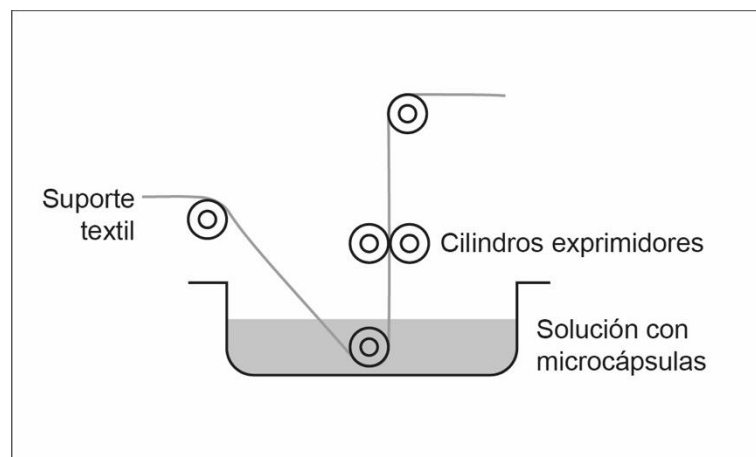
²² Teñido en baño acuoso en el que el colorante se desplaza del baño a las fibras, habiendo un contacto frecuente entre el baño y las fibras por medio del movimiento de uno de ellos o de los dos (SALEM, 2010).

- Impregnación

El método más común para la aplicación de microcápsulas en tejidos es por una dispersión acuosa (BONET *et al.*, 2015; NELSON, 2002; RODRIGUES *et al.*, 2009). El método de impregnación consiste en sumergir por un tiempo determinado el tejido en una solución que contiene microcápsulas y el agente fijador, después, se hace pasar el tejido por unos cilindros exprimidores después es retirado y puede ser secado por distintos métodos (AZIZI; CHEVALIER; MAJDOUB, 2014, HU *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2013; MONLLOR; BONET; CASES, 2007; ROSSI, 2012; SON; YOO; SHIN, 2014).

Similar a los procesos de tintura de textiles, en este proceso la solución que contiene microcápsulas es desplazada del baño al tejido, ocasionado por el contacto frecuente entre el baño y soporte textil, por medio de la acción de los cilindros exprimidores (BONET *et al.*, 2015, SALEM, 2010), conforme Figura 6. La utilización de resina conjuntamente en el baño acuoso se utiliza para aumentar la durabilidad de las microcápsulas sobre las fibras (MONLLOR; BONET; CASES, 2007; HOLME, 2007; ROSSI, 2012).

Figura 6 – Método de impregnación



Fuente: Elaborado por el autor.

Abdelkader *et al.* (2018) aplicaron microcápsulas con núcleo aromático de nerolina y membrana de poliuretano en tejido algodón por impregnación, la eficacia de la aplicación fue comprobada, pues el tejido algodón tratado con microcápsulas perfumadas liberó progresivamente las microcápsulas y una cantidad significativa de nerolina residual permaneció hasta 40 ciclos de lavado.

Son, Yoo e Shin (2014) aplicaron por impregnación microcápsulas con membrana de MF con núcleo de vitamina en fibras de algodón que permanecieron estables durante el proceso de lavado y fricción. Los autores relatan que basado en los resultados de los experimentos “[...] se puede concluir que la fijación de microcápsulas de vitamina E en algodón teñido por el método de impregnación fue bastante confiable en términos de durabilidad de las microcápsulas y estabilidad de color de los tejidos tratados”. (SON; YOO; SHIN, 2014, p. 289, traducción nuestra).²³

- Pulverización

El método de pulverización utilizado para la aplicación de microcápsulas en soportes textiles consiste en utilizar equipos en los que el líquido es bombeado bajo presión hacia una boquilla y se dispersa la disolución en pequeñas gotas al ser lanzado al aire por descompresión (AZEVEDO; FREIRE, 2006; BERETTA *et al.*, 2016).

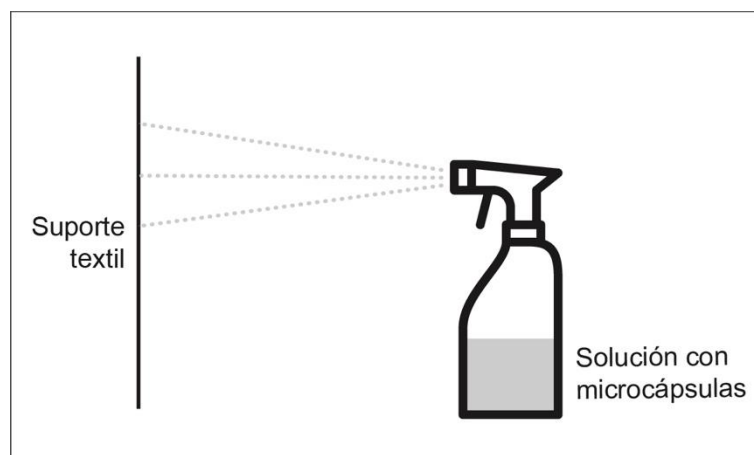
La pistola de pulverización es un método comúnmente utilizado para la pintura y aplicación de defensivos agrícolas, incluso, en estos dos segmentos también se utilizan líquidos que contienen microcápsulas (AZEVEDO; FREIRE, 2006; FERREIRA; VENDRAMIM; FORIM, 2012).

La válvula de spray también se ha utilizado para la aplicación de productos que contienen nanocápsulas en su composición, como en el caso de repelentes de insectos para aplicación en tejidos (FORGEARINI, 2014).

Las aplicaciones se pueden hacer utilizando diferentes equipos de pulverización. Una de las técnicas de pulverización consiste en colocar una solución conteniendo las microcápsulas en la pistola o en el recipiente con válvula de spray y pulverizarla sobre el tejido, conforme Figura 7.

²³ [...] it can be concluded that the fixation of vitamin E microcapsules on dyed cotton knit by pad-dry-cure method was very reliable in terms of durability of microcapsules and color stability of the treated fabrics”.

Figura 7 – Método de pulverización



Fuente: Elaborado por el autor.

- Estampación

La aplicación por estampación es una técnica versátil que puede aplicarse en una amplia gama de materiales, de superficies, de tamaños y de formas (FERRARA, BENGISU, 2014, ROSSI, 2012, XU *et al.*, 2019). Según Ocepek *et al.* (2012, p. 95, traducción nuestra), “la estampación puede ser introducida como un método alternativo de aplicación de microcápsulas a las fibras textiles”.²⁴

Caracterizado como un proceso de estampación directa y permeográfica (Fernandes, 2003). La estampación se produce mediante la transferencia directa de la pasta madre con microcápsulas²⁵ al textil, papel u otro material. Los principios básicos de la estampación se ilustran en la Figura 8. Con la utilización de una rasqueta con la pasta de estampación que contiene microcápsulas, presionado en un marco, que contiene una plantilla tamiz con áreas permeables a la pasta de estampación (FERRARA, BENGISU, 2014).

En la preparación de los marcos de estampación, los patrones también se pueden cortar manualmente en papel u otro material para formar la matriz, o aplicados a través de un proceso fotoquímico que cubre con una capa de polímero fotosensible la tela (FERRARA, BENGISU, 2014, FONSECA, 2008). En este

²⁴ “screen printing can be introduced as an alternative method of applying microcapsules to textile fibres”.

²⁵ Para aplicar microcápsulas en tejido por medio de estampación se pueden mezclar las microcápsulas en la tinta, en el barniz o en la pasta madre (JIAO *et al.*, 2019; MILOŠEVIĆ *et al.*, 2017; NELSON, 2002, ROSSI, 2012).

proceso, partes de la matriz o marco de estampación son expuestas a la luz no se adhieren a la tela y después del lavado con agua dejan áreas permeables a la tinta, adecuadas a la estampación, el resto de la tela se vuelve duro e impermeable (FERRARA, BENGISU, 2014). La estampación puede ocurrir con la utilización de matrices planas o cilíndricas, según Ferrara y Bengisu (2014) la estampación rotativa utilizando cilindros huecos puede proporcionar altas velocidades de estampación.

Figura 8 – Principios básicos de la aplicación por estampación: (A) Pasta de estampación, (B) Rasqueta, (C) Imagen (D) Foto - emulsión (E) Marco (F) Imagen impresa

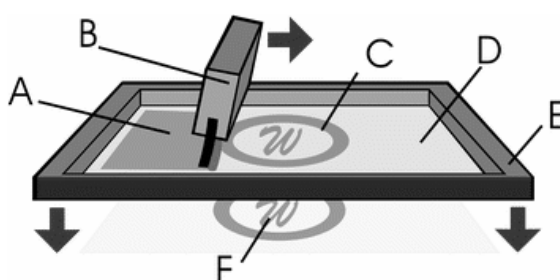


Imagen de Harry Wad, Fuente: WAD (2007).

Además de la estampación en áreas determinadas por medio del uso de el *stencil*, las microcápsulas se pueden aplicar directamente sobre la tela, entre las ventajas de este método de aplicación, según Kozicki *et al.* (2013), Ocepek *et al.* (2012) y Rossi (2012) aplicado como un método de estampación, las microcápsulas se distribuyen de manera uniforme sobre el tejido, resultando en superficies resistentes a varios lavados. “Aquellas con un diámetro inferior a 10 μm se comportan como pigmentos y son adecuados para conectarse a hilos textiles”. (OCEPEK *et al.*, 2012, p. 96, traducción nuestra).²⁶ Además, Rossi (2012) subraya la versatilidad de la aplicación, pues es un método fácil y accesible de realizar en pequeña escala, pero que también puede ser utilizado a escala industrial. Por eso, la aplicación de microcápsulas por estampación se ha utilizado para el tratamiento en tejidos (OCEPEK *et al.*, 2012; HU *et al.*, 2019; JIAO *et al.*, 2019; KOZICKI *et al.*, 2013; NELSON, 2002).

En este contexto, algunos estudios han utilizado la estampación para aplicaciones de microcápsulas en textiles: Hu *et al.* (2019) presentaron un estudio

²⁶ “Those with a diameter below 10 μm behave like pigments and are suitable to bind to textile”.

con microcápsulas de membrana de MF para encapsular colorante fluorescente y aplicar por estampación en tejido algodón, Jiao *et al.*, (2019) aplicó microcápsulas aromáticas con núcleo de limoncillo (*citral*) sintetizadas por polimerización *in situ* con membrana de resina de MF, mezcladas con pasta base y transferidas por estampación al papel, no tejidos y tejido de algodón; Kozicki *et al.* (2013) utilizaron la estampación para el acabado antimicrobiano en tejidos de algodón utilizando una pasta base para la aplicación que contenía nitrato de plata. El trabajo de Kozicki *et al.* (2013) comprobó que el algodón con acabado en plata aplicado por estampación en algodón es altamente resistente a al menos 50 lavados; y Rossi (2012) aplicó por estampación microcápsulas con membrana polimérica y núcleo de aceite sintético de frutas rojas en tejido algodón que consiguieron resistir a 30 lavados. Ocepek *et al.* (2012) aplicó por estampación un biocida microencapsulado. Microcápsulas de membrana de MF con un núcleo de triclosano se aplicaron a un tejido de algodón, para producir un producto textil antimicrobiano y mostraron buena estabilidad al lavado.

3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental utilizado tuvo en cuenta la resolución del problema enumerado en la investigación: es posible aislar la sustancia inestable y volátil, AEN, por medio de microencapsulación y optimizar la aplicación sobre tejido algodón por diferentes métodos y dotar al tejido las propiedades del AEN?

El procedimiento experimental se desarrolló según el esquema de la Figura 9. Fue realizada la síntesis de las microcápsulas de AEN para posteriores aplicaciones en tejido 100 % algodón mediante tres métodos diferentes (impregnación, pulverización y estampación). Las aplicaciones fueron sometidas a pruebas de resistencia al frote (ISO 105X12: 2016), de resistencia al lavado (ISO 105 C06: 2010) y de actividad antibacteriana (AATCC TM 100: 2012).

Figura 9 – Procedimiento experimental.



Fuente: Elaborado por el autor.

3.1 MATERIALES EMPLEADOS

Los materiales utilizados en este trabajo para síntesis, caracterización y aplicación de microcápsulas de aceite esencial de naranja (*Citrus sinensis*) (MAEN) en tejido algodón fueron:

- Síntesis de las microcápsulas: aceite esencial de naranja (*Citrus sinensis*), originario de California, adquirido de la empresa Sigma-Aldrich®; tensioactivo Tween® 80 (Polisorbato 80), formaldehído y ácido acético glacial, de Panreac

Applichem ITW Companies; melamina, de Alfa Aesar, Johnson Matthey Company; y trietanolamina de VWR International.

- Aplicaciones de las microcápsulas: tejido 100 % algodón proporcionado por la Universitat Politècnica de València, Campus de Alcoi, España; resina acrílica a base de agua Resina Center STK 100, de la empresa Color Center; y espesante Luxetal CSFN liq M1000, de la empresa Archroma.
- Pruebas de resistencia al lavado: detergente Kieralon DE ECO, de la empresa BASF S.A.

3.2 MÉTODOS EMPLEADOS

3.2.1 Síntesis de las microcápsulas de aceite esencial de naranja

Se realizaron 15 pruebas²⁷ para comprobar las condiciones de síntesis de MOEL y posteriormente se seleccionó una de las formulaciones ensayadas, según la morfología, analizada por SEM (Microscópio Electrónico de Barrido, del inglés, *Scanning Electron Microscopy*).

Siendo así, se realizaron pruebas para ajustar los parámetros de síntesis de las MAEN. Las microcápsulas fueron sintetizadas por el método de polimerización *in situ* basado en Hwang *et al.* (2006a, 2006b) y Marcuzzo (2012). Se realizaron pruebas, utilizando 15 diferentes parámetros, conforme Tabla 1.

Para la preparación de la emulsión (Figura 10), se agregaron 5 g de tensioactivo Tween[®] 80 en un becker de 3 L hasta su completa disolución en 1 L de agua destilada utilizando un agitador mecánico (Heldolph ST1), posteriormente, se agregaron 50 mL de AEN. La mezcla se agitó en un agitador mecánico con variaciones en la velocidad y el tiempo de agitación, como se muestra en la Tabla 1. Posteriormente, el pH se ajustó a 4,5 usando una solución de ácido acético al 90 %. Se utilizaron cintas de medición de pH para comprobar la acidez de la mezcla. Se reservó la emulsión.

²⁷ Las pruebas preliminares se realizaron utilizando triglicéridos de cadena media (TCM) en un intento por disminuir la volatilidad del AEN (Apéndice A). Por tanto, se ensayó la formulación para la obtención de microcápsulas añadiendo un nuevo reactivo a la emulsión. La adición de este aceite fijo triglicéridos del ácido cáprico y caprílico o TCM (triglicéridos de cadena media); se realizó en un intento de mejorar la encapsulación.

Tabla 1 – Variación de los parámetros de la síntesis de las MAEN

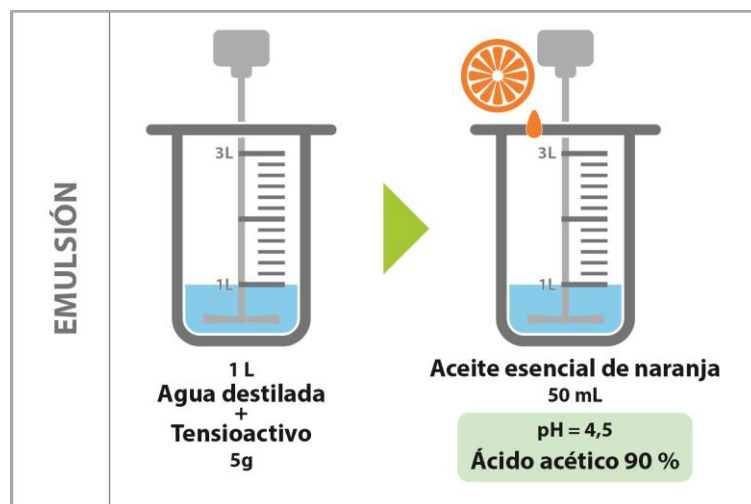
Prueba	Parámetros				
	Emulsión		Polimerización		
	Velocidad de agitación mecánica (rpm)	Tiempo de agitación mecánica (min)	Velocidad de agitación mecánica (rpm)	Tiempo de agitación mecánica (min)	Temperatura (°C)
1	2000	20	2000	90	70
2	1000	15	1000	90	70
3	3000	20	3000	105	70
4	2500	20	2500	110	70
5	1000	20	1000	30	50 - 55
6	1000	15	1000	40	50 - 55
7	1000	10	1000	40	55 - 60
8	500	15	500	40	55 - 60
9	1000	10	500	40	55 - 60
10	1000	15	500	40	55 - 60
11	2000	15	500	40	55 - 60
12	3000	15	500	40	55 - 60
13	500	40	500	40	55 - 60
14	700	40	700	40	55 - 60
15	700	40	500	40	55 - 60

Los diferentes parámetros para la preparación de la emulsión sufrieron variaciones de acuerdo a lo reportado por Pan *et al.* (2012) e Zhou *et al.* (2013). Según Pan *et al.* (2012), la utilización del agitador mecánico es responsable de la generación de gotitas de aceite en la emulsificación, pero la velocidad ideal de agitación es difícil de predecir teóricamente, por lo que su determinación a través de experimentos es importante. La determinación de la velocidad de agitación ideal es importante, porque de acuerdo con Zhou *et al.* (2013), esta es responsable de controlar el tamaño y distribución de las gotitas de aceite, así como de controlar la forma de deposición del material de la pared. Por tanto, para la síntesis de los MAEN

en este trabajo, se utilizaron variaciones de velocidad de agitación entre 500 rpm y 3000 rpm en las pruebas realizadas (Tabla 1). En cuanto al tiempo de emulsificación, según Zhou *et. al.* (2013) es responsable por el tamaño y uniformidad de las microcápsulas, por lo que las pruebas se realizaron con diferentes tiempos de agitación mecánica que oscilan entre 10 y 40 minutos (Tabla 1).

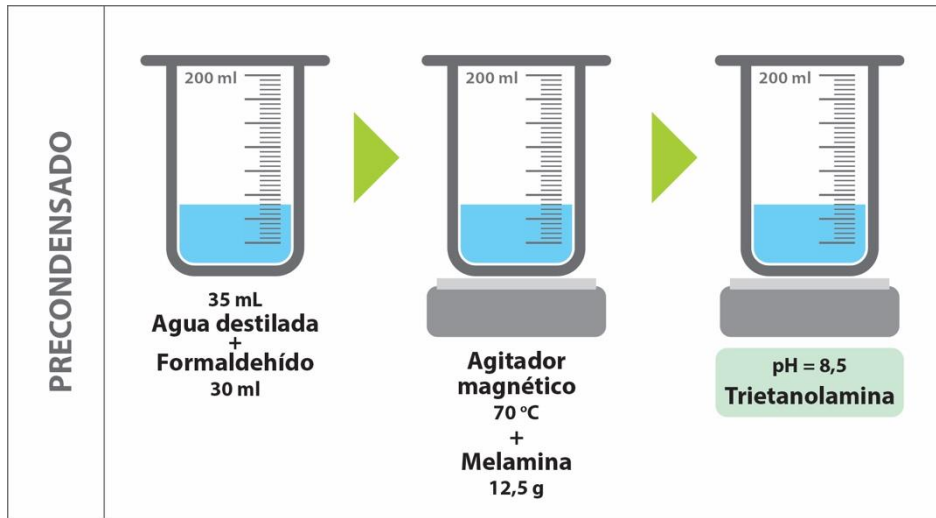
Para la preparación del precondensado (Figura 11) se mezcló en un becker de 200 mL, 35 mL de agua destilada y 30 mL de formaldehído y llevada agitación lípera en un agitador magnético (Bunsen Mc-8) hasta alcanzar una temperatura de 70 °C, medida con un termómetro de vidrio para laboratorio. Después de alcanzar la temperatura, se mantuvo una agitación lenta y se añadieron 12,5 g de melamina hasta obtener una solución transparente. El pH se ajustó a 8,5 con una solución de trietanolamina al 60 %, para ello se utilizaron cintas de medición de pH. El precondensado fue reservado. Se utilizó la misma formulación de precondensado para las 15 pruebas debido al uso de la misma cantidad de AEN (50 ml) en todas las formulaciones para la síntesis de microcápsulas.

Figura 10 – Preparación de la emulsión



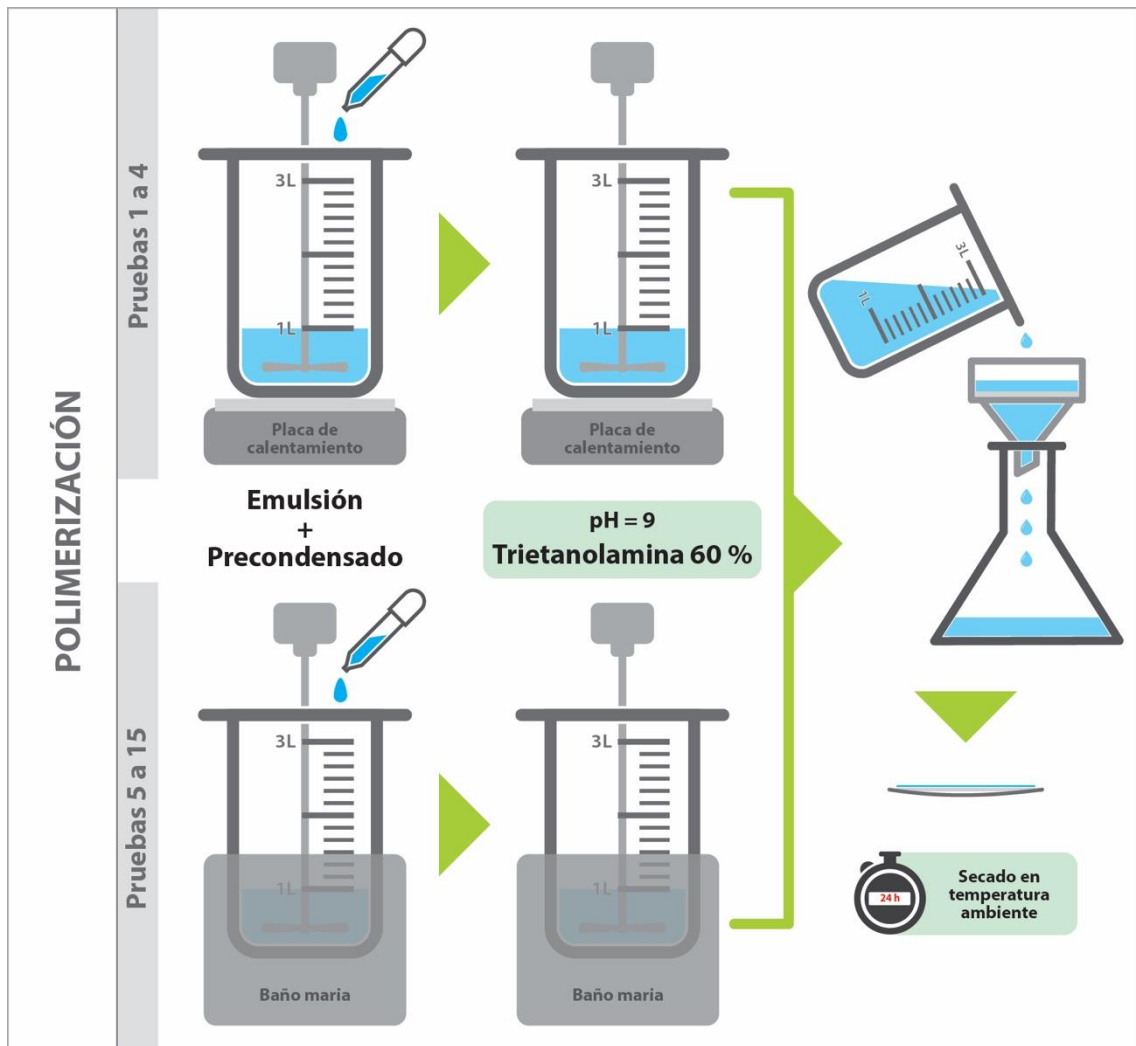
Fonte: Elaborado por el autor.

Figura 11 – Preparación del precondensado



Fonte: Elaborado por el autor.

Figura 12 – Proceso de polimerización



Fonte: Elaborado por el autor.

Proceso de polimerización, detallado en la Figura 12. En las primeras 4 pruebas (Tabla 1), el becker conteniendo la emulsión fue colocado en un agitador mecánico directamente en la placa de calentamiento. A partir de la quinta prueba (Tabla 1), para uniformizar el calentamiento de la emulsión durante la polimerización el becker fue colocado en baño maría hasta alcanzar la temperatura entre 55 °C y 60 °C. Con la ayuda de una pipeta desechable se añadió el pre-polímero en la emulsión, manteniéndose la agitación por diferentes variaciones de tiempo de acuerdo con la prueba. Al final, se ajustó el pH a 9,0 con una solución de trietanolamina, se utilizaron cintas medidoras de pH. Las microcápsulas fueron filtradas en un papel filtro y secadas durante 24 horas a temperatura ambiente.

3.2.2 Aplicaciones y pruebas de resistencia y prueba de actividad antibacteriana de las microcápsulas en tejido algodón

- **Aplicación sobre tejido de algodón**

El tejido 100 % de algodón fue suministrado por la UPV y se realizaron aplicaciones de MAEN por impregnación, pulverización y estampación. Los tejidos aplicados con MOEL se caracterizaron por FTIR y SEM. Las aplicaciones del MAEN se produjeron según los métodos utilizados en el Laboratorio del departamento de Ingeniería Textil y Papelera del campus de la UPV, Alcoi.

- **Impregnación**

La aplicación por impregnación mediante el uso del cilindro fulard se realizó de acuerdo con el método utilizado en el Laboratorio del departamento de Ingeniería Textil y Papelera de la UPV, campus Alcoi y descrito en Capablanca (2013). Para 1 L de agua destilada, 10 g/L de resina acrílica a base de agua. Para las aplicaciones se han agregado en las soluciones tres variaciones de concentración de MAEN:

- Solución 30 g/L de microcápsulas;
- Solución 15 g/L de microcápsulas;
- Solución 7,5 g/L de microcápsulas.

La cantidad de 500 mL de cada solución con MOEL fue colocada en un becker y una muestra de 20 cm de ancho en la trama y 1,3 m de longitud aproximadamente fue colocada en la solución y agitado manualmente durante un

minuto después fue retirado y exprimido en los cilindros del foulard una vez. Después de la impregnación las muestras fueron secadas a temperatura ambiente durante 24 horas.

- **Pulverización**

De la misma manera que en la impregnación, para 1 L de agua destilada, 10 g/L de resina acrílica a base de agua. Para las aplicaciones se han agregado en las soluciones tres variaciones de concentración de MAEN:

- Solución 30 g/L de microcápsulas;
- Solución 15 g/L de microcápsulas;
- Solución 7,5 g/L de microcápsulas.

La cantidad de 70 g de cada solución con MAEN se colocó en un recipiente pulverizado y fue pulverizada en su totalidad sobre una muestra de 40 x 40 cm de tejido de algodón.

- **Estampación**

Para la estampación, para la pasta madre, 1 kg de agua destilada, 30 g/kg de espesante y 10 g/kg de resina acrílica a base de agua. Se prepararon tres concentraciones de pasta madre y diferentes variaciones de MAEN:

1. Pasta madre 50 g/kg de microcápsulas;
2. Pasta madre 25 g/kg de microcápsulas; y
3. Pasta madre 12,5 g/kg de microcápsulas.

La cantidad de 300 g de cada pasta con MAEN fue colocada sobre una plantilla tamiz de 43 hilos / cm, con la ayuda de una rasqueta se hicieron 10 pasadas sobre la plantilla tamiz. Para la estampación se utilizaron muestras de tejido de algodón de 75 cm x 58 cm.

- **Prueba de resistencia al frote, prueba de resistencia al lavado y prueba de actividad antibacteriana**

- **Resistencia al frote**

Para evaluar la resistencia de las microcápsulas a desprenderse del tejido debido a la fricción, las muestras tratadas fueron ensayadas utilizando un

Crockmeter, A.A.T.C.C modelo CM1. Las pruebas se basaron en la norma ISO 105X12: 2016 Textiles. Pruebas de solidez del color. Parte X12: Solidez del color a la fricción. Las muestras se frotaron durante 10 ciclos sobre una muestra de tejido 100 % algodón testigo normalizado (sin aplicación de microcápsulas). Las pruebas se realizaron con el tejido en seco y en húmedo. Los tejidos se caracterizaron por SEM.

- Resistencia al lavado

Para evaluar la resistencia al lavado de las microcápsulas aplicadas se realizaron pruebas de resistencia al lavado en los tejidos basados en la norma ISO 105 C06: 2010 Textiles, Pruebas de solidez del color. Parte C06: Solidez del color al lavado doméstico y comercial. Los lavados se realizaron utilizando una máquina de teñido de mesa de laboratorio de la marca Fong's National Engineering CO., LTD., modelo SDM2-12, utilizada para pruebas de resistencia al lavado y teñido. Las muestras fueron sometidas en 15 ciclos de lavado en una solución que contenía 5 g de detergente por 1 L de agua. Cada muestra se colocó en un recipiente de acero inoxidable cerrado con tapa que contenía 100 mL de solución de detergente y agua y montado en el eje de soporte de la máquina y se lavó a 40 °C durante 30 minutos. Al final de cada ciclo de lavado las muestras se secaron en un horno a aproximadamente 70 °C. Después del secado, las muestras se caracterizaron en el SEM después de 1, 5, 10 y 15 ciclos de lavado.

- Prueba de actividad antibacteriana

Para probar la actividad antibacteriana del tejido de algodón aplicado con MAEN se llevó a cabo por el Laboratorio Químico-Microbiológico (LABOQUIM) ubicado en la ciudad de Alcoi, España, según normativa AATCC TM 100: 2012, de la Asociación Estadounidense de Coloristas y Químicos Textiles (AATCC, sigla del inglés, American Association of Textile Chemists and Colorists) que evalúa cuantitativamente el grado de actividad antibacteriana antes y después de la aplicación de MAEN en los tejidos. La prueba consistió en exponer el tejido de algodón durante 24 h a una temperatura de 37 °C ± 2 °C, a dos microorganismos que comúnmente afectan las fibras de algodón, *Staphylococcus aureus* (CECT 240, ATCC 6538) y *Escherichia coli* (CECT 434, ATCC 25922). Posteriormente,

transcurrido dicho periodo se evalúa si existe reducción en el número de microorganismos respecto de los inoculados.

3.3 TÉCNICAS INSTRUMENTALES EMPLEADAS

Los procedimientos experimentales se realizaron en el Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LDSM), en el Laboratório de Desenvolvimento Galênico (LDG) da Faculdade de Farmácia, en la Central Analítica do Departamento de Engenharia Química, en el Laboratório de Conformação Nanométrica do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS); y en el Laboratorio de Ingeniería Textil de la Universidad Politécnica de Valencia (UPV), campus Alcoi, España.

En la Tabla 2, las técnicas de caracterización utilizadas en la investigación:

Tabla 2 – Técnicas de caracterización utilizadas en la investigación

Material/Método	Técnica de caracterización				
	CG	FTIR	TGA	SEM	FIB/SEM
Aceite esencial de naranja	x	x	x		
Tejido algodón sin MAEN		x		x	
Microcápsulas		x	x	x	x
Algodón impregnado		x		x	
Algodón pulverizado		x		x	
Algodón estampado		x		x	
Algodón lavado				x	
Algodón frotado				x	

3.3.1 Análisis de composición química y estabilidad térmica.

Dado que los aceites esenciales son compuestos de composición química intrincada, deben analizarse mediante diferentes técnicas (EL ASBAHANI *et al.*, 2015).

La técnica de cromatografía de gases (CG) fue utilizada con el objetivo de proporcionar una información mas exacta sobre la composición química del extracto

y cuantificar los compuestos de interés por medio de detectores universales o específicos (DO *et al.*, 2015). Se utilizó el equipo de CG cromatógrafo a gas modelo 5975C de Agilent Technologies, EUA., acoplado al espectrómetro de masas de Agilent Technologies, EUA.

La FTIR (Espectroscopia en el Infrarrojo por Transformada de Fourier, del inglés, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) también fue utilizado para obtener una información más exacta sobre la composición química y cuantificar los compuestos de interés por medio de detectores universales o específicos (DO *et al.*, 2015). Así, la FTIR se utilizó para la caracterización de: AEN; tejidos de algodón; de las microcápsulas; de tejidos aplicados por impregnación, pulverización por pulverizado y estampación, y espátula. El equipo utilizado fue el modelo Spectrum 100 de la marca Perkin-Elmer®.

La análisis termogravimétrica (TGA, del inglés, Thermogravimetric Analysis) determinó las características y comportamiento térmico del aceite (ABDELKADER *et al.*, 2018, FERRÁNDIZ *et al.*, 2015) y para investigar la estabilidad térmica y el comportamiento térmico de las microcápsulas (ABDELKADER *et al.*, 2018, FERRÁNDIZ *et al.*, 2015) en el intento de identificar la presencia del aceite encapsulado. Según Abdelkader *et al.* (2018) las propiedades térmicas de microcápsulas son relevantes para el uso en aplicaciones textiles que requieren ser sometidos a altas temperaturas. Se utilizó el analizador termogravimétrico de la marca TA Instruments, modelo SDT Q600 a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en el rango de temperatura de 20-800 °C en una atmósfera de oxígeno.

Para verificar la evaporación del AEN, se realizó una prueba utilizando la balanza termogravimétrica KERN DAB. En el plato para pesaje de la balanza termogravimétrica se colocó 1 g de AEN, la temperatura se ajustó a 70 °C, el tiempo para 90 minutos. El peso en gramos fue evaluado cada 5 min, con los datos de la medición se hizo un gráfico de la pérdida de masa resultado de la evaporación del AEN a lo largo del tiempo determinado.

3.3.2 Caracterización de la morfología

Para la caracterización de las microcápsulas aplicadas en tejido algodón y pruebas de resistencia al lavado y frote se utilizó como técnica de caracterización la microscopía electrónica de barrido. El SEM fue utilizado para analizar la morfología

de las microcápsulas y ha sido comúnmente utilizado para la caracterización de tejidos tratados con microcápsulas, la FTIR se utiliza para complementar el análisis (NELSON, 2002, BONET *et al.*, 2015).

El SEM utilizado fue el modelo FEI Phenom (Fei, Oregon, Estados Unidos) de la UPV y el modelo TM 3000, marca Hitachi[®], de lo LDSM de la UFRGS. La muestra de microcápsula fue montada en un soporte de muestra específico para el SEM, colocada en una cinta adhesiva conductora y revestida con una fina capa de paladio en su superficie para mejorar su conductividad y visualización.

Las microcápsulas también fueron caracterizadas por un haz de iones focalizados.²⁸ El haz de iones focalizados (FIB, del inglés, *Focused Ion Beam*) es una herramienta acoplada al SEM, con la técnica es posible hacer la inspección, la caracterización y el manejo de materiales con alta resolución espacial (GIANNUZZI, STEVIE, 2004; PORRAS-SAAVEDRA *et al.*, 2018). Se realizan cortes precisos en una sección de la muestra con el FIB y el proceso de desbaste de la partícula es observado, monitoreado y controlado con el SEM (GIANNUZZI, STEVIE, 2004). El FIB combinado con SEM puede ser usado para caracterizar la morfología general e interior (INA, *et al.*, 2016, RAVANFAR, COMUNIAN, 2018). El FIB combina las ventajas de una imagen SEM de alta resolución con una sección transversal precisa de FIB (GRAY *et al.*, 2016).

La formulación de MOEL seleccionada fue caracterizada por FIB/SEM, modelo JEOL JIB-4500 del Laboratório de Conformação Nanométrica do Instituto de Física da UFRGS.

²⁸ El uso del haz de iones focalizados para caracterizar la morfología de microcápsulas fue una alternativa al Microscopio Electrónico de Transmisión (del inglés, *Transmission Electron Microscope*), ya que, según Gray *et al.* (2016), es una alternativa más rápida y económica.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 SÍNTESIS DE LAS MICROCÁPSULAS DE ACEITE ESENCIAL DE NARANJA

4.1.1 Caracterización del aceite esencial de naranja

- **Cromatografía de gases**

En la caracterización del aceite de naranja (*Citrus sinensis*) por CG (Tabla 3), se identificaron sus principales componentes: α -pineno, sabineno/tujeno, β -pineno, limoneno y linalol. El limoneno, principal componente presente en los aceites cítricos (ALOUÍ *et al.*, 2014, RUIZ; FLOTATS, 2014) fue detectado en la concentración de 66,29 % en el AEN. La presencia de estos componentes caracteriza la sustancia analizada como un aceite esencial cítrico, principalmente por la presencia del limoneno (66,29 %), pues según Aloui *et. al.* (2014) y Ruiz y Flotats (2014), los aceites cítricos deben presentar en su composición principalmente el monoterpeno limoneno entre el 32 % y el 98 %.

Tabla 3 – Cromatografía de gases del aceite esencial de naranja (*Citrus sinensis*)

Pico	T Retención	Área	%	Componente
1	4,765	22703201	3,50	α -pineno
2	5,78	18272615	2,82	Sabineno/Tujeno
3	6,211	85783708	13,24	β -pineno
4	7,703	429410647	66,29	Limoneno
5	10,209	56401261	8,70	Linalol
6	14,441	35186070	5,43	NI*

* No identificado

- **Espectroscopia en el Infrarrojo por Transformada de Fourier**

El análisis por FTIR del aceite esencial de naranja (Figura 13), también detectó la presencia del limoneno en la composición del aceite.

El espectro de FTIR del OEL (Figura 13) mostró vibraciones de estiramiento en las bandas del grupo C = C en el rango de 1650 cm⁻¹ y 1500 cm⁻¹, para Boughendjioua y Djeddi (2017) los modos vibracionales entre 1600 cm⁻¹ y 1680 cm⁻¹, son el resultado de la presencia del limoneno. Conforme a Shah (2006), el pico en

1622 cm^{-1} y 1555 cm^{-1} para C = C es característico de estiramiento de anillos aromáticos.

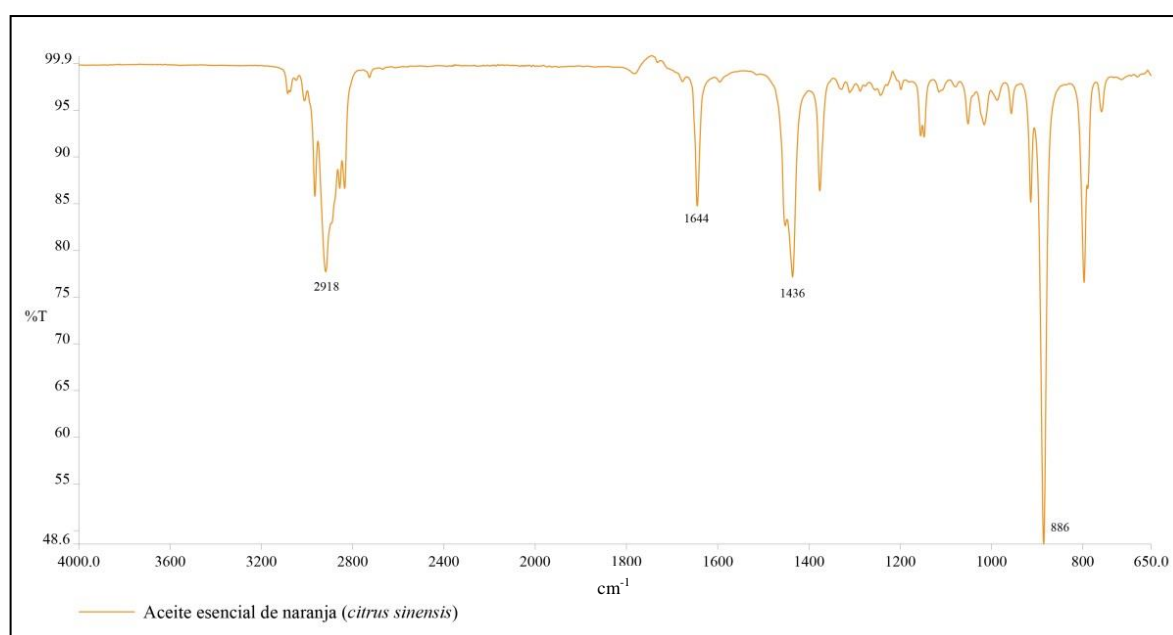
El limoneno fue identificado por el espectro característico de la sustancia, registrada en los modos vibracionales de 886 cm^{-1} , 1436 cm^{-1} y 1644 cm^{-1} (GALVON *et al.*, 2015; SCHULZ *et al.*, 2002).

Para Gonsalves *et al.* (2009), lo que caracteriza el aceite esencial de naranja son las bandas 1658 cm^{-1} a 1645 cm^{-1} que caracterizan la deformación del carbono tri-sustituido en alcenos, y las bandas en la región 1450 cm^{-1} a 1370 cm^{-1} para la deformación angular C - H.

Para Manthey (2006) y Velmurugan, *et al.* (2017) las vibraciones entre 2800 cm^{-1} y 3000 cm^{-1} están dominadas por el metileno ν (C - H) asimétrico que caracterizan el aceite esencial de naranja, lo que corrobora la presencia de grupos funcionales, como el grupo alcano, debido al estiramiento asimétrico metil CH como el pico en 2918 cm^{-1} . Del mismo modo para Galvão *et al.* (2015) los modos vibracionales en la gama CH se sitúan entre 3100 cm^{-1} y 2800 cm^{-1} característicos de bandas de deformación angular en la región de CH 1000 cm^{-1} y 650 cm^{-1} .

Por lo tanto, según Figura 13, se puede caracterizar la sustancia analizada como aceite esencial de naranja (*Citrus sinensis*) por los picos 2918 cm^{-1} , 1644 cm^{-1} , 1436 cm^{-1} y 886 cm^{-1} .

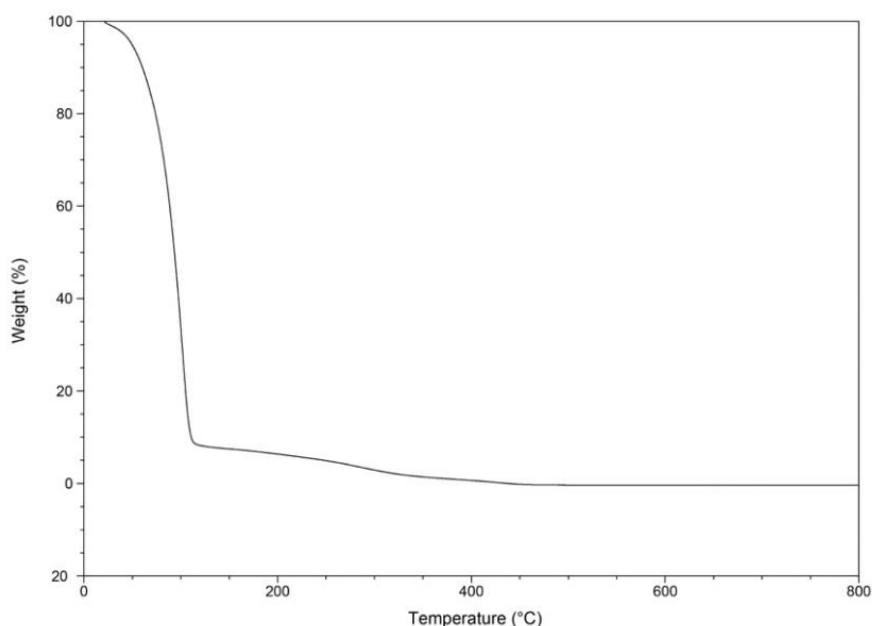
Figura 13 – FTIR del aceite esencial de naranja (*Citrus sinensis*)



- **Análisis Termogravimétrica**

En la TGA (Figura 14) del AEN se puede observar que el aceite esencial de naranja tiene una pérdida de masa a 112 °C. La evaporación del aceite empieza en torno a 20 °C hasta alcanzar la evaporación completa en 112 °C.

Figura 14 – TGA del aceite esencial de naranja (*Citrus sinensis*)

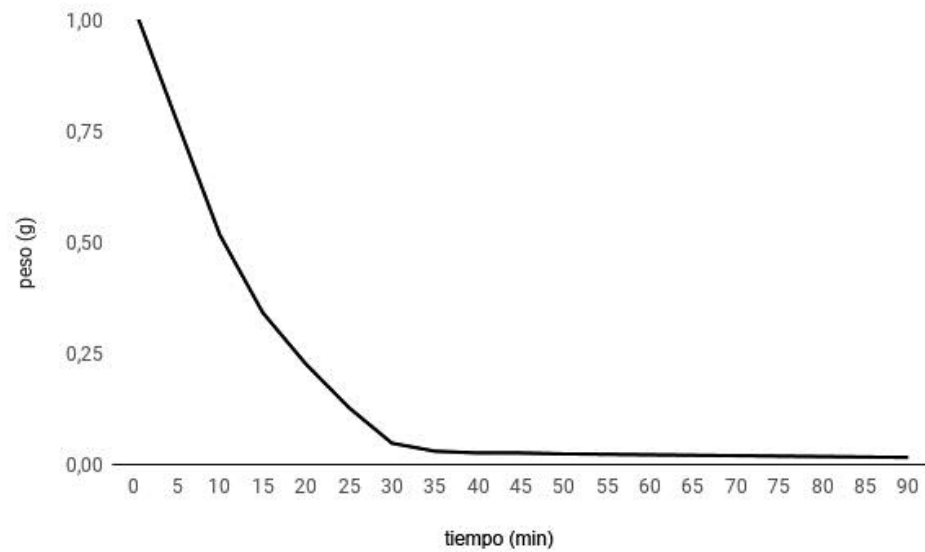


- **Balanza termogravimétrica**

En la Figura 15, el gráfico de la evaporación del AEN, resultado de la balanza termogravimétrica, se puede observar la pérdida de masa en función del tiempo, la evaporación del AEN se va dando gradualmente a lo largo de los primeros 30 minutos de la prueba, en que el peso del OEL residual es 0,048 g, a partir de ese punto, la pérdida ocurre de manera más lenta, al final de los 90 minutos, el peso del AEN restante es 0,016 g. Por lo tanto, el aceite pierde 95,2 % en los primeros 30 minutos y al final del experimento, cuando se expone a una temperatura de 70 °C, el resultado es la pérdida del 98,4 % de su masa.

En el AEN utilizado en la investigación se detectó limoneno en 66,29 %. Por lo tanto, esta pérdida de masa puede ser el resultado de la alta volatilidad de los compuestos volátiles presentes en el AEN, principalmente monoterpenos como el limoneno (ALOUÍ et. al., 2014, RUIZ; FLOTATS, 2014; RAZZAGHI et al., 2019).

Figura 15 – Gráfico de evaporación del aceite esencial de naranja (*Citrus sinensis*)



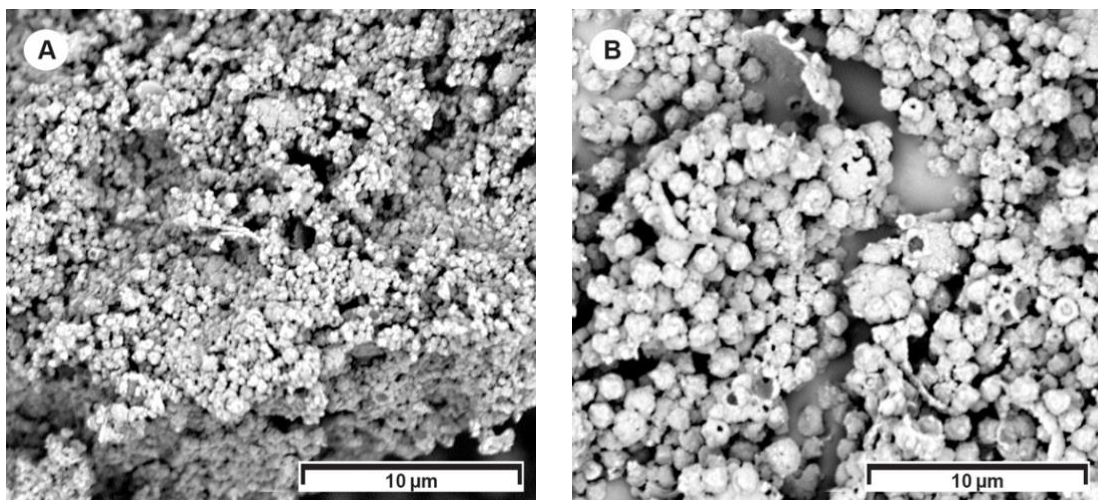
Fuente: Elaborado por el autor

4.1.2 Caracterización de la morfología de las microcápsulas

- **Microscopia Electrónica de Barrido**

Al final de la prueba 1 (Tabla 1), después del análisis de SEM (Figura 16A) se consideró la formulación con una formación de microcápsulas no satisfactoria, pues las microcápsulas presentaron morfología irregular y formación de aglomerados, además de presentar algunas esferas abiertas y otras con pequeños agujeros.

Figura 16 – Imágenes de SEM: (A) prueba 1 e (B) prueba 2.

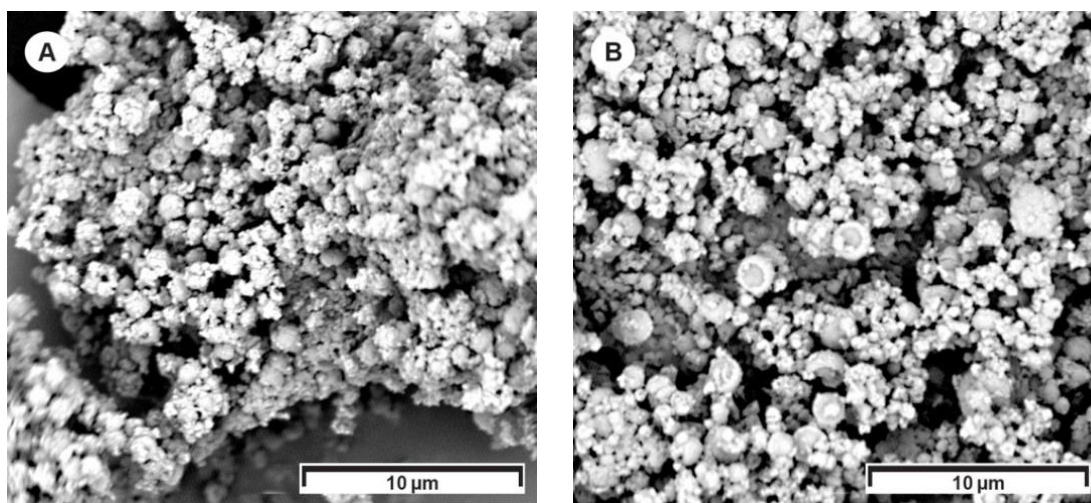


Fuente: Registro del autor.

Por lo tanto, en un intento de controlar el tamaño y obtener una distribución más uniforme en la prueba 2 (Figura 16B), se ajustaron la velocidad (1000 rpm) y el tiempo de agitación mecánica (15 min.) en la emulsión, como se muestra en la Tabla 1. En la polimerización, la velocidad de agitación mecánica también se ajustó a 1000 rpm, como se muestra en la Tabla 1. Pero, incluso con los ajustes en los parámetros, de la misma manera que la prueba 1, la prueba 2, también se consideró con formación de microcápsulas no satisfactoria según su morfología.

En las pruebas 3 (Figura 17A) y 4 (Figura 17B), se realizaron cambios en las velocidades de agitación mecánica de la emulsión, en la polimerización se hicieron variaciones en la velocidad y en el tiempo de agitación (Tabla 1). Después de los análisis de SEM, las pruebas 3 y 4, tampoco presentaron la formación de microcápsulas satisfactoria, presentando morfología irregular, aglomerados y membranas abiertas.

Figura 17 – Imágenes de SEM: (A) prueba 3 e (B) prueba 4.

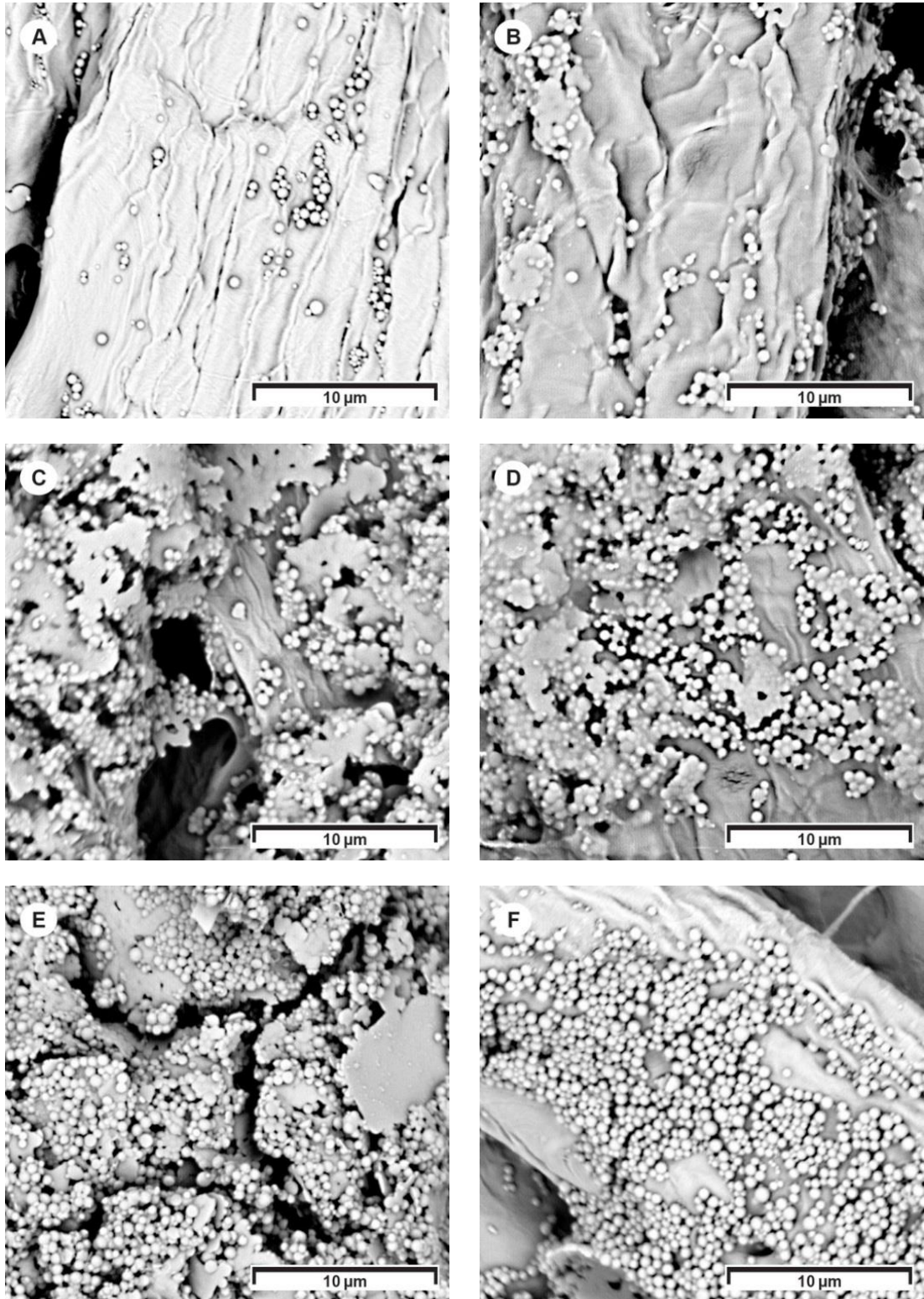


Fuente: Registro del autor.

Hasta la prueba 4 las formulaciones se realizaron en una placa de calentamiento (70 °C). A partir de la prueba 5 (Tabla 1) la formulación pasó a ser preparada en baño maría (50 °C - 55 °C), para que la solución sea calentada uniformemente y las muestras fueron recolectadas con una pipeta cada 5 min, colocadas en un papel filtro, para posteriormente ser llevadas al SEM para investigar en qué tiempo comenzaban a formar las microcápsulas (Figura 18). Se puede observar que un descenso de la temperatura implica que las microcápsulas dejen de presentar orificios en la membrana. Ello evidencia que a 70° C se genera

evaporación del AEN que impide la polimerización total de la membrana en la interfase.

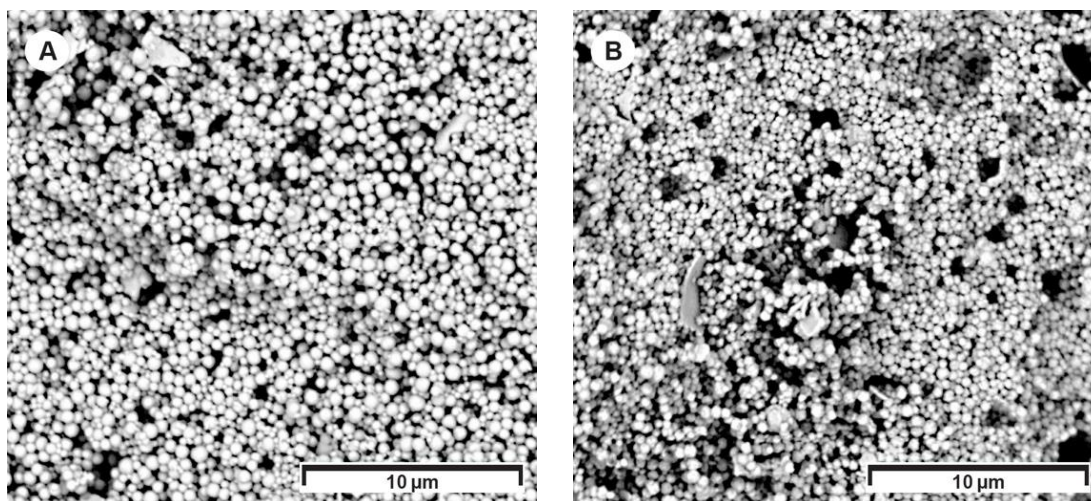
Figura 18 – Imágenes de SEM mostrando períodos de recolección: (A) prueba 5, 5min; (B) prueba 5, 10 min; (C) prueba 5, 15 min; (D) prueba 5, 20 min; (E) prueba 5, 25 min; (F) prueba 5, 30 min.



Fuente: Registro del autor.

Se puede comprobar que el tiempo de agitación mecánica usado anteriormente (entre 90 min y 105 min) y la temperatura podrían ser ajustados. La disminución del tiempo de agitación mecánica y la temperatura se realizaron en el intento de controlar el tamaño y obtener una distribución más uniforme de las microcápsulas. Además de la disminución de la temperatura y el cambio al baño maría, el tiempo de agitación mecánica fue inicialmente ajustado a 30 min - prueba 5 (Figura 19A) y posteriormente a 40 minutos - prueba 6 (Figura 19B) en un intento por mejorar la formación de microcápsulas. La velocidad de agitación mecánica de la emulsión y de la polimerización se ha disminuido a 1000 rpm (prueba 5 y prueba 6). Al final, según los análisis al SEM, Figura 19, estos ajustes mejoraron la morfología de las microcápsulas, que pasaron a presentar formato más esférico, principalmente en la prueba 5 (Figura 19A). Pero, aún así, los aglomerados aún persistieron, además de resquicios de melamina-formaldehído. Por lo tanto, las pruebas 5 y 6 (Tabla 1) aún no se consideraron satisfactorias, principalmente en relación con los aglomerados, distribución en la muestra y residuos.

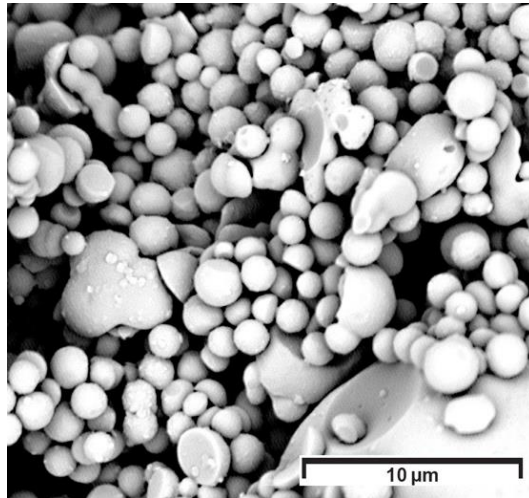
Figura 19 – Imágenes de SEM: (A) prueba 5 e (B) prueba 6.



Fuente: Registro del autor.

Para la prueba 7 (Figura 20), se disminuyó el tiempo de agitación de la emulsión, de acuerdo con la Tabla 1. Este ajuste, resultó en una formulación con tamaños irregulares de microcápsulas. Por la irregularidad de las microcápsulas en la formulación, la prueba no fue considerada satisfactoria.

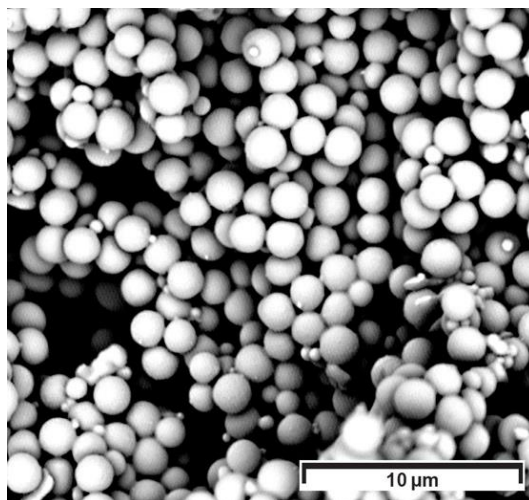
Figura 20 – Imagen de SEM de la prueba 7.



Fuente: Registro del autor.

En la prueba 8 (Figura 21), en la emulsión, la velocidad de agitación mecánica fue disminuida y el tiempo de agitación fue aumentado. Incluso, en la polimerización, la velocidad de agitación mecánica también fue disminuida, de acuerdo con la Tabla 1. En la polimerización, el tiempo (40 min) y la temperatura (55 °C - 60 °C) se mantuvieron los mismos, desde la prueba 7, pues se observó que esa era la combinación necesaria para la polimerización de la MF. Estos ajustes, resultaron una formulación con morfología regular (capsulas esféricas, cerradas y relativamente lisas) y una mejora en la regularidad de los tamaños de microcápsulas. Por lo tanto, esta prueba se consideró satisfactoria.

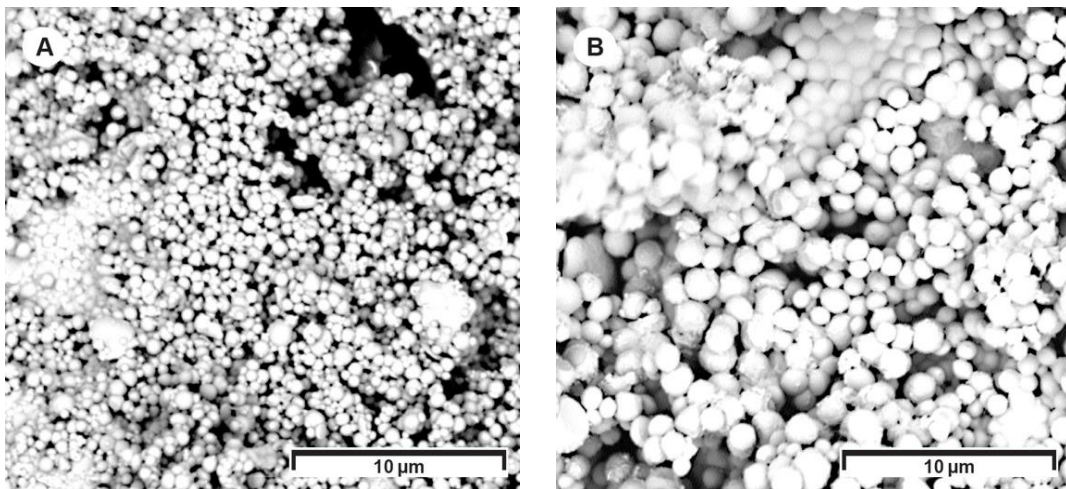
Figura 21 – Imagen de SEM de la prueba 8.



Fuente: Registro del autor.

De la prueba 9 al 15, se hicieron variaciones en la emulsión, de velocidad y tiempo de agitación y en la prueba 14, se hizo variación en la agitación mecánica de la polimerización en el intento de aumentar el tamaño de las microcápsulas, (consulte la Tabla 1). Pero, estos ajustes no resultaron en el aumento del tamaño de las microcápsulas, como se puede ver en la Figura 22 y en la Figura 23, o sea, no lograron mejorar la formulación. Además, las microcápsulas de las pruebas 9 y 10 se presentaron dispuestas en aglomerados y morfología regular (Figura 22A, 22B).

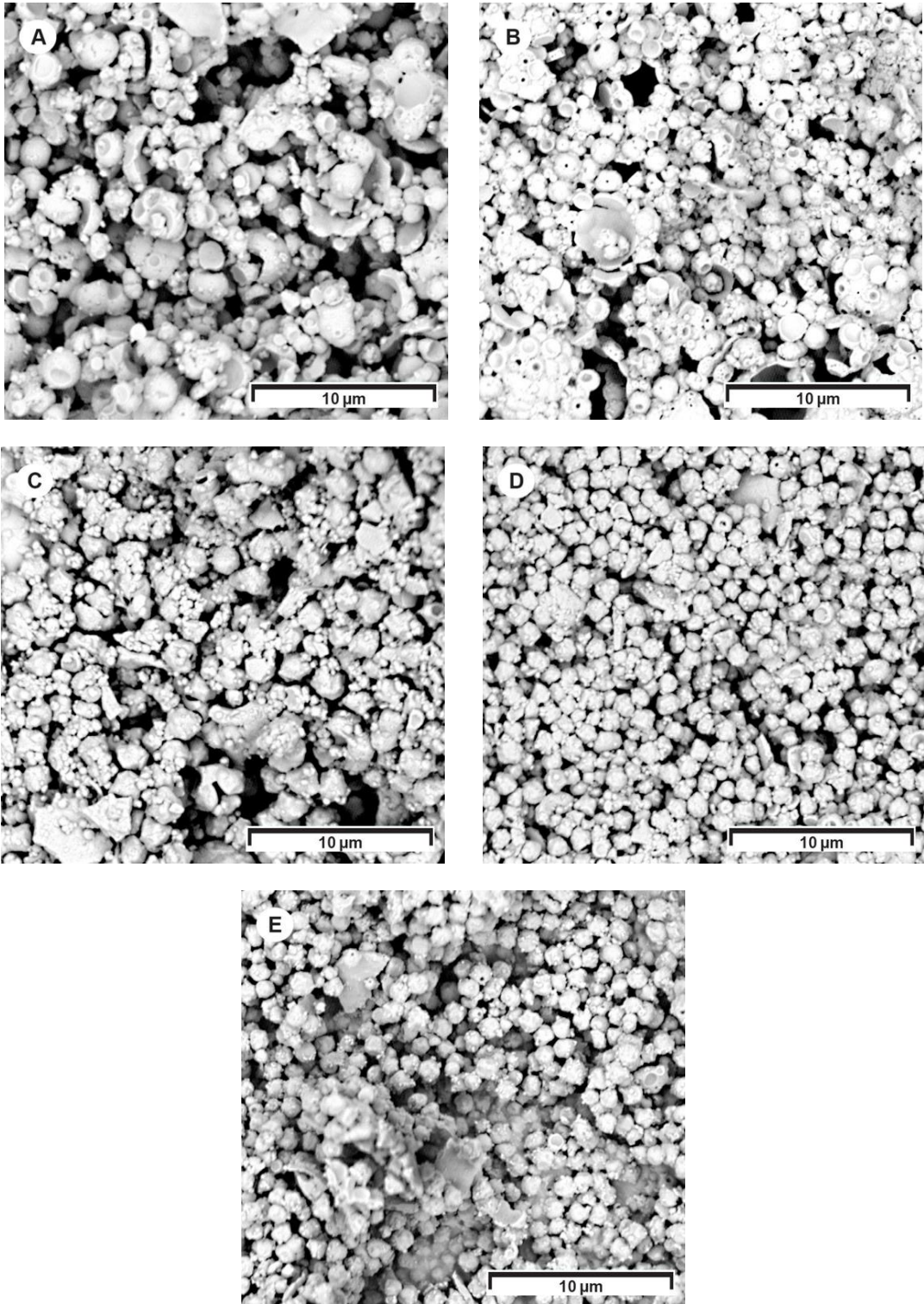
Figura 22 – Imágenes de SEM: (A) prueba 9 e (B) prueba 10.



Fuente: Registro del autor.

Las microcápsulas de las pruebas 11 a 15 – ver Tabla 1 (Figura 23), presentaron morfología irregular (agujeros, poros, aberturas y esferas incompletas), además de distribución irregular. Por eso, estas formulaciones no se consideraron satisfactorias.

Figura 23 – Imágenes de SEM: (A) prueba 11; (B) prueba 12; (C) prueba 13; (D) prueba 14; (E) prueba 15.



Fuente: Registro del autor.

Se realizaron 15 pruebas para ajustar los parámetros de síntesis de las MAEN. En la Tabla 4, se presentan los parámetros utilizados y el análisis de las formaciones de MAEN después del análisis al SEM.

Tabla 4 – Variación de los parámetros de la síntesis de las MAEN y análisis al SEM

Prueba	Parámetros					Análisis del SEM
	Emulsión		Polimerización			
	Velocidad de agitación mecánica (rpm)	Tiempo de agitación mecánica (min)	Velocidad de agitación mecánica (rpm)	Tiempo de agitación mecánica (min)	Temperatura (°C)	
1	2000	20	2000	90	70	Morfología irregular
2	1000	15	1000	90	70	Aglomerados
3	3000	20	3000	105	70	
4	2500	20	2500	110	70	Esferas abiertas
5	1000	20	1000	30	50 - 55	Morfología regular
6	1000	15	1000	40	50 - 55	Aglomerados Residuos de MF
7	1000	10	1000	40	55 - 60	Morfología irregular Aglomerados Esferas abiertas
8	500	15	500	40	55 - 60	Morfología regular Tamaños regulares
9	1000	10	500	40	55 - 60	Morfología regular
10	1000	15	500	40	55 - 60	Aglomerados
11	2000	15	500	40	55 - 60	Morfología y distribución irregulares
12	3000	15	500	40	55 - 60	
13	500	40	500	40	55 - 60	
14	700	40	700	40	55 - 60	
15	700	40	500	40	55 - 60	

De acuerdo con la Tabla 4, para obtener la emulsión, se variaron la velocidad de agitación mecánica (500 rpm a 3000 rpm) y el tiempo de agitación mecánica de

15 min a 40 min. En la polimerización, varió: velocidad de agitación mecánica (de 500 rpm a 3000 rpm), tiempo de agitación mecánica (40 min a 110 min) y temperatura (50 °C a 70 °C). Al final de las pruebas, se seleccionó la formulación obtenida en la prueba 8, los parámetros adoptados fueron: para la emulsión: velocidad de agitación mecánica ideal es de 500 rpm y el tiempo de agitación mecánica de 15 min; para polimerización: velocidad apropiado de agitación mecánica 500 rpm, tiempo de agitación mecánica 40 min y temperatura entre 55 °C y 60 °C.

A través del análisis SEM se concluyó que los parámetros de la prueba 8 (Tabla 1) resultaron en MAEN con morfología regular (cápsulas esféricas, cerradas y lisas) y un tamaño regular de microcápsulas que van desde 1,4 μm a 1,8 μm , tamaño adecuado para la aplicación textil (SOARES-LATOUR *et al.*, 2017).

La formulación seleccionada fue repetida 9 veces para obtener la cantidad necesaria para las aplicaciones, después de las MAEN fueron caracterizadas por: FTIR, TGA y FIB/SEM.

• Espectroscopia en el Infrarrojo por Transformada de Fourier

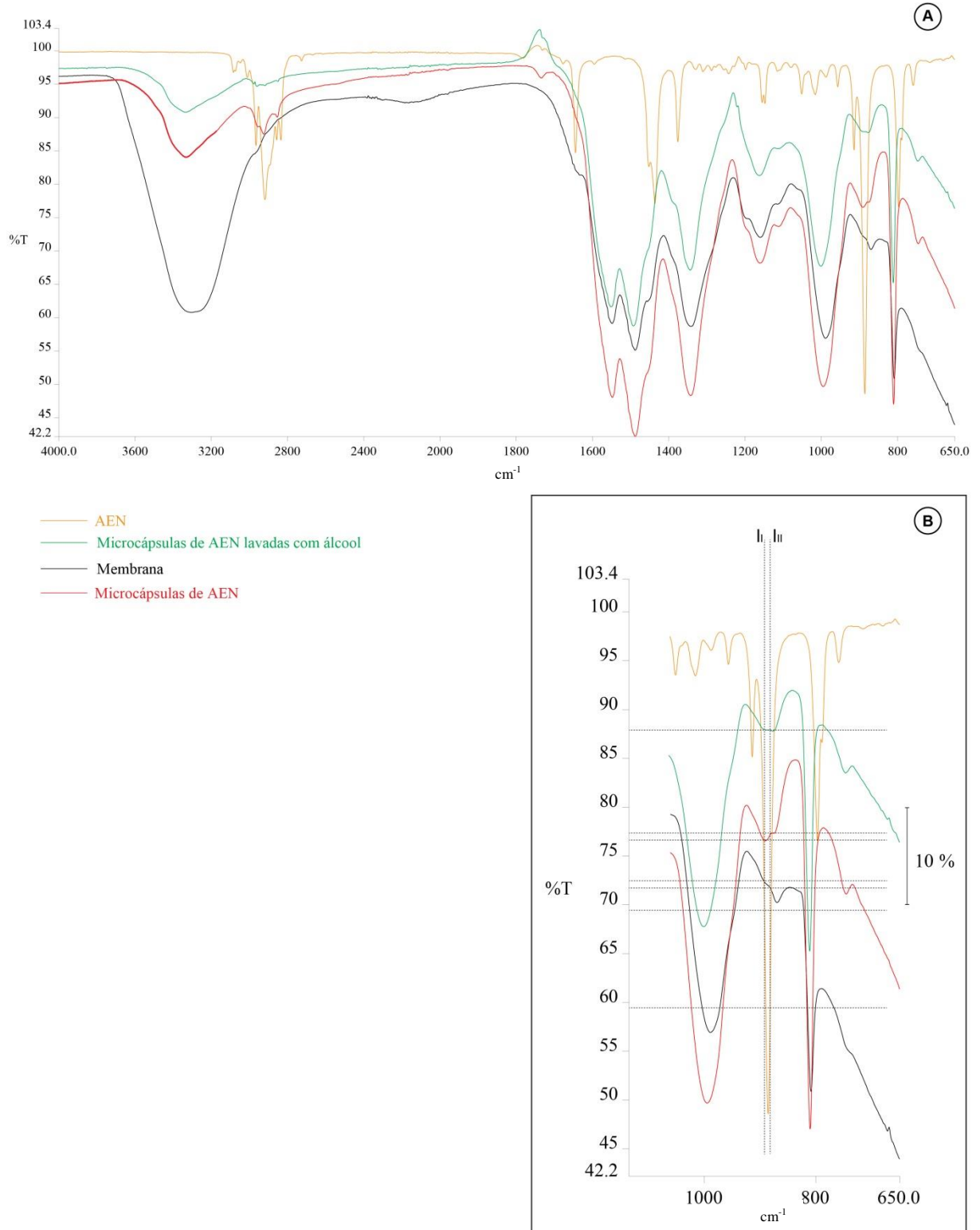
En la Figura 24(A) se pueden observar los espectros de FTIR de la membrana de MF, del AEN, de las MAEN, de las MAEN lavadas con alcohol²⁹.

Con respecto a la membrana, como puede verse en la Figura 24(A), según Merline, Vukusic y Abdala (2013), los espectros entre 3464 cm^{-1} y 3125 cm^{-1} , corresponden a los grupos aminos primarios de melamina. Las bandas de absorción del anillo triazina (1504 cm^{-1} y 1462 cm^{-1}) y de los grupos amina primarios (3304 cm^{-1}) que aparecen en los espectros indican que los efluentes de la amina provienen de la evaporación de la melamina (DEVALLENCOURT *et al.*, 1995). El espectro del material del revestimiento de pared de MF indica picos de vibración del estiramiento N - H y OH en torno a 3304 cm^{-1} , el pico de vibración de estiramiento de C - N y el pico de vibración de flexión de N - H en torno a 1347 cm^{-1} y 1599 cm^{-1} y el pico de vibración de C - O - C alrededor de 1011 cm^{-1} (HWANG, *et al.*, 2006; YUAN *et al.*, 2007). La presencia del AEN en las microcápsulas se caracteriza por el alargamiento

²⁹ Las MAEN fueron lavadas con alcohol con el objetivo de limpiar residuos de AEN que pudieran haber quedado fuera de la membrana.

de los espectros entre 3200 cm^{-1} y 2800 cm^{-1} ; y también entre 800 cm^{-1} y 900 cm^{-1} , tanto las MAEN no lavadas con alcohol, como en las que pasaron por el lavado.

Figura 24 – (A) FTIR del AEN, de las microcápsulas de AEN lavadas con alcohol, de la membrana de MF y de las microcápsulas de AEN y (B) Detalle del FTIR.



Estos resultados representan la formación de MF, y las bandas de absorción específicas para el aceite esencial de naranja y la resina de MF también se detectaron en las microcápsulas. De acuerdo con los resultados espectrales de la FTIR, puede deducirse que el material del núcleo y el material de la pared de las microcápsulas son AEN y resina MF, respectivamente.

En la región $800\text{ cm}^{-1} - 1000\text{ cm}^{-1}$, ver Figura 24 (B), se puede observar una variación en el comportamiento de la banda en función del material a estudiar. Puede ver que el AEN tiene una banda de alta intensidad en 886 cm^{-1} (Figura 13). Cuando el AEN está encapsulado, el pico está alrededor de el 890 cm^{-1} , se vuelve menos intenso que el de 886 cm^{-1} .

La Tabla 5 presenta la intensidad de la banda para cada pico de la Figura 24 (B). Para evitar la influencia de la intensidad de la muestra, se calculó una relación entre las intensidades. Cuando se estudian la membrana y el AEN, el espectro FTIR presenta la relación $I_I / I_{II} > 1$. Cuando se evalúan las microcápsulas se observa una inversión en el cociente de intensidad, I_I / I_{II} , presentando el cociente $I_I / I_{II} < 1$, ver Tabla 5. Esto demuestra que la FTIR es capaz de detectar no solo la coraza de la microcápsula, sino que la piel y se ve influenciada por la presencia del aceite en la microcápsula. Esto demuestra la presencia de AEN en la microcápsula.

Tabla 5 – Variación del comportamiento de la banda en función del material.

	I_I	I_{II}	I_I / I_{II}
AEN	69,4	59,5	1,1663
Microcápsulas de AEN lavadas con álcool	88	88	0
Membrana	73,5	71,7	1,0251
Microcápsulas de AEN	76,5	77,4	0,9883

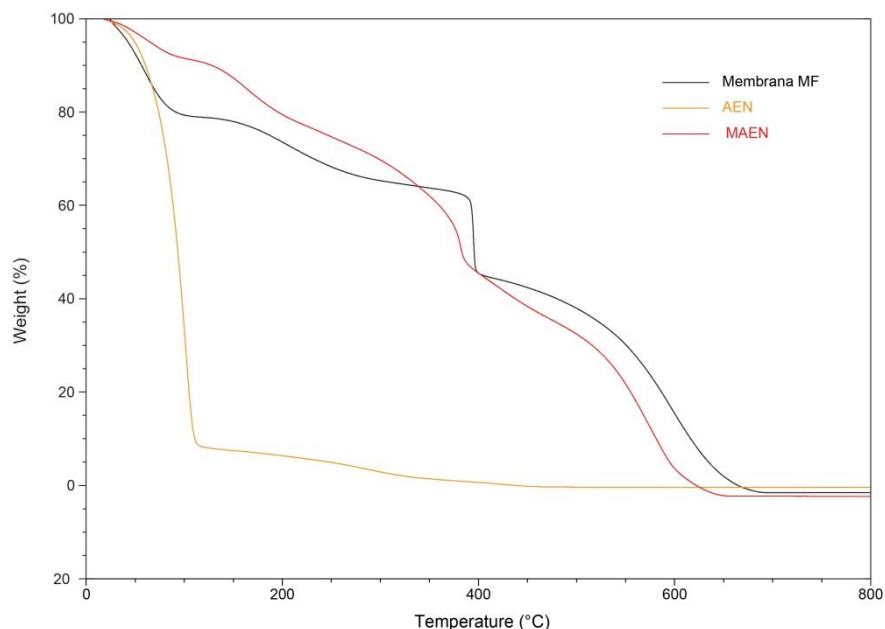
• Análisis Termogravimétrica

Se puede ver en la Figura 25, la TGA del AEN, de la membrana de MF y de las MAEN.

La TGA de la membrana de MF tuvo tres etapas de pérdida de masa, lo que esta de acuerdo con Fei *et al.* (2015): en que la primera etapa en el rango de 0 a $125\text{ }^\circ\text{C}$, es causada por la evaporación del agua libre; la segunda etapa de pérdida de masa, en el rango entre 125 y $400\text{ }^\circ\text{C}$, debido al agua ligada y pequeñas moléculas del pre-polímero de resina de MF; la tercera etapa con tasa máxima de pérdida de

masa en el rango de 338 a 612 °C, fue causado por la degradación térmica de la resina MF.

Figura 25 – TGA del AEN, de la membrana de MF y de las MAEN.



En la TGA de las MAEN (Figura 25) se pueden observar tres etapas de pérdida de masa. La primera pérdida de humedad en torno a 90 °C, considerada debido a la evaporación y difusión del AEN en combinación con la membrana de MF. La segunda, entre 370 °C y 400 °C y la tercera entre 600 °C y 650 °C son atribuidas a la descomposición térmica del material de la membrana de MF. Según señalaron Soares-Latour *et al.* (2017), la estabilidad térmica de la membrana, ideal para aplicación en textiles debe ser superior a 150 °C. En ese caso, la descomposición de la membrana MF comienza a una temperatura de 125 °C.

La comparación de las temperaturas de pérdida de masa de AEN puro y MAEN está de acuerdo con Fei *et al.* (2015), porque según los autores, la protección del aceite a través de la microencapsulación proporciona una tasa de pérdida de peso más lenta y en un rango de temperatura más amplio. Así, es posible verificar que debido a las temperaturas de degradación del AEN y MAEN presentadas en la Figura 25, que el encapsulado proporcionó una mejora en la estabilidad térmica del AEN, protegiéndolo de la evaporación, permite la liberación gradual cuando se deposita sobre el tejido, ya que la primera pérdida de humedad con la protección de la membrana comienza en alrededor de 90 °C y su degradación sin la protección de

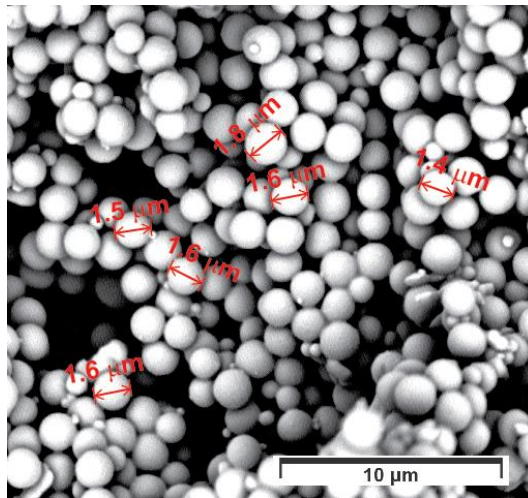
la membrana comienza alrededor de 20 °C hasta que alcanza la evaporación completa a 112 °C, el resultado sugiere que la membrana MF encapsuló el AEN.

- **Microscopia Eletrónica de Barrido**

En la Figura 26, se muestra la imagen de SEM de las MAEN seleccionadas de la prueba 8 con mediciones del diámetro de distintas microcápsulas para verificar su tamaño.

Se puede observar por las mediciones de las imágenes de SEM y FIB de las MAEN (Figura 26 e 27) que su diámetro medio varía entre 1,4 y 1,8 μm . Según Gosh (2006) y Salaün; Vroman; Elmaji (2012), se pueden considerar microcápsulas y de acuerdo con Soares-Latour *et al.* (2017) está entre el rango de 1 e 40 μm , tamaño adecuado para la aplicación en textiles.

Figura 26 – Imagen de SEM, medidas del diámetro de las microcápsulas de los MAEN seleccionados (prueba 8).



Fuente: Registro del autor.

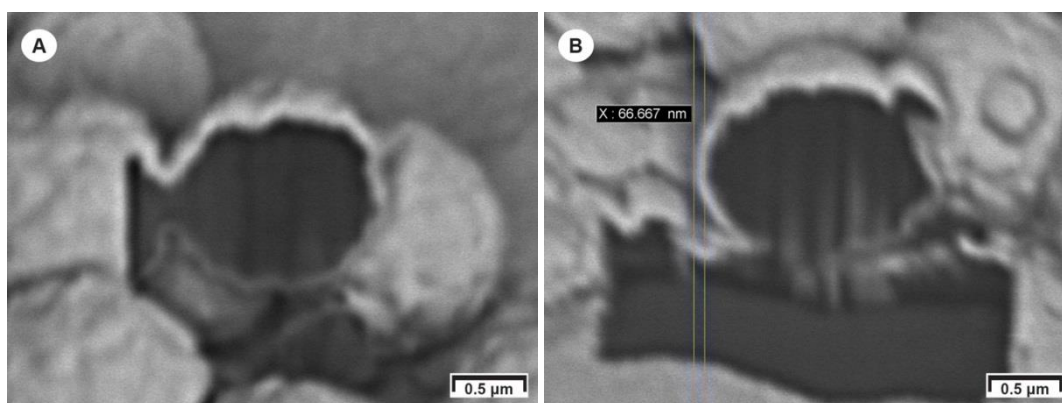
- **Haz de iones focalizados**

Una combinación de FIB y SEM fue utilizada para caracterizar la morfología general e interior de la microcápsula, de modo que se puede visualizar la estructura del núcleo-membrana de la MAEN (INA, *et al.*, 2016, RAVANFAR; COMUNIAN, 2018), de acuerdo con la Figura 27. Según Saifullah *et al.* (2019) su morfología se puede clasificar como mononuclear o simple.

En la Figura 27, se puede visualizar la superficie rugosa de la membrana de la microcápsula y el espacio vacío, parte interna de la microcápsula destinada al

depósito de la sustancia activa (núcleo), que está hueca. Este espacio vacío puede sugerir que el AEN ha sido encapsulado. También fue posible verificar el espesor de la membrana de la microcápsula (Figura 27B), que posee cerca de 66,6 nm.

Figura 27 – (A) Imagen de FIB/SEM de la estructura del núcleo-membrana de MAEN y (B) Medición de la membrana.



Fuente: Registro del autor.

Al final, después de los análisis FTIR, TGA, FIB y SEM, se puede determinar que la formación de MEAN ocurrió en la prueba 8. La FTIR (Figura 24) detectó el material del núcleo: el AEN (alargamiento de los espectros entre 3200 cm^{-1} y 2800 cm^{-1} y entre 800 cm^{-1} y 900 cm^{-1}) y el material de la membrana de la microcápsula, resina MF (espectros entre 3464 cm^{-1} y 3125 cm^{-1} , entre 1504 cm^{-1} y 1462 cm^{-1} , alrededor de 3304 cm^{-1} , alrededor de 1347 cm^{-1} y 1599 cm^{-1} y el pico de vibración alrededor de 1011 cm^{-1}).

La TGA (Figura 25) permitió comparar las temperaturas de pérdida de masa de AEN puro y MAEN, el resultado también sugirió que la membrana MF encapsuló el AEN, ya que se identificó una tasa de pérdida de masa más lenta y en un rango temperatura más amplia, lo que indicó la protección del AEN de la evaporación, en vez de la primera pérdida de humedad empezar alrededor de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, con la protección de la membrana empieza alrededor de $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, el resultado también sugiere que el membrana MF, a encapsulado el AEN.

Al final, luego después de los análisis FIB (Figura 27) y SEM (Figura 26), se puede determinar que también ocurrió la formación de MAEN en la prueba 8, ya que el diámetro promedio de las microcápsulas sintetizadas varió entre $1,4$ y $1,8\text{ }\mu\text{m}$, además, presentó un tamaño adecuado para su aplicación en textiles. En cuanto a la estructura general de las microcápsulas, se pudo observar la estructura de la

membrana del núcleo MAEN, para lo cual el análisis FIB (Figura 27) fue fundamental, ya que fue posible visualizar la membrana de la microcápsula y el espacio vacío, destinado al depósito de la sustancia activa. En resumen, la estructura hueca que se muestra en la Figura 27 puede sugerir que el AEN ha sido encapsulado.

Siendo así, por medio de la caracterización de los materiales que componen la microcápsula y la formulación seleccionada, prueba 8 (Tabla 1), fue posible determinar la formación de microcápsulas para su aplicación sobre tejido 100 % algodón.

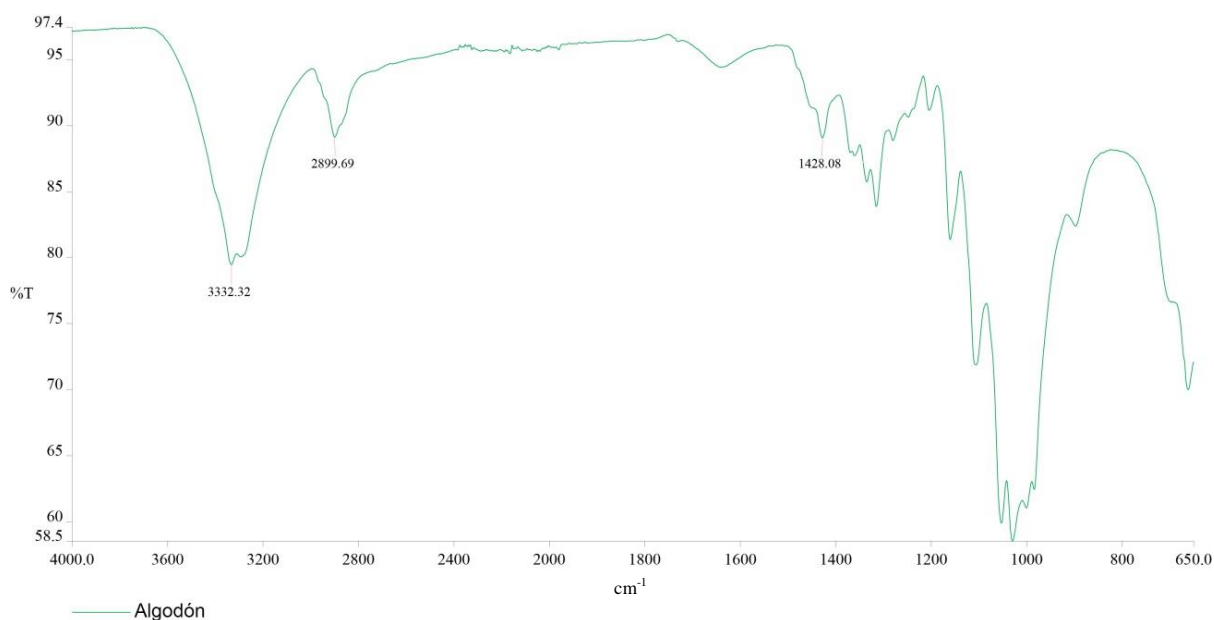
4.2 APLICACIONES DE LAS MICROCÁPSULAS EN ALGODÓN

4.2.1 Caracterización del tejido algodón

- **Espectroscopia en el Infrarrojo por Transformada de Fourier**

En la Figura 28, la FTIR del tejido de 100 % algodón.

Figura 28 – FTIR del tejido de algodón.



El tejido 100 % algodón se caracteriza por las bandas 3332 cm^{-1} , 2899 cm^{-1} y 1428 cm^{-1} . Según Chung, Lee y Choe (2014), los picos característicos típicos para celulosa pura están en el rango de estiramiento C – H presentes en la región entre 2800 a 3000 cm^{-1} . Las bandas entre 3100 cm^{-1} y 3700 cm^{-1} centradas en torno a

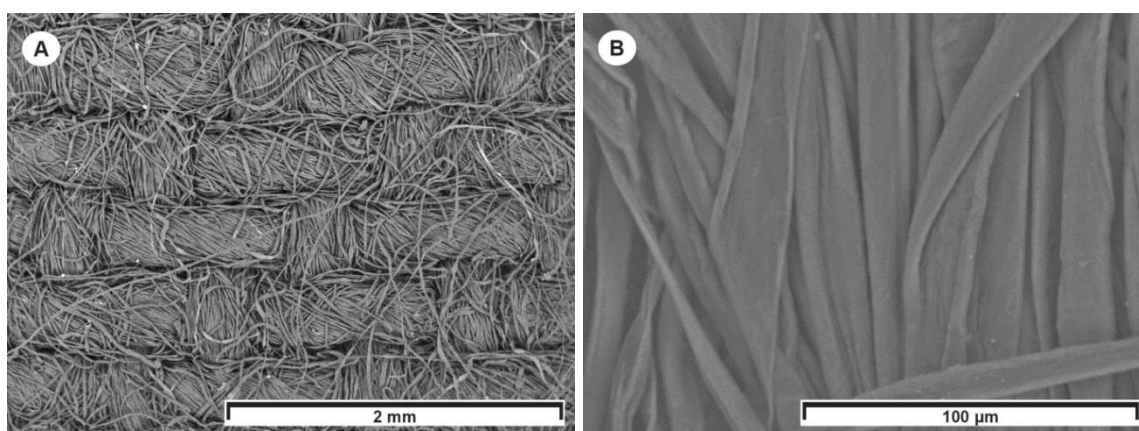
3332 cm^{-1} se atribuyen las características de los grupos funcionales OH en la celulosa y la banda de absorción a 1428 cm^{-1} se puede asignar a una vibración simétrica de curvatura CH_2 (KALITA *et al.*, 2013; UGUR; SARIİŞIK; AKTAŞ, 2010).

- **Microscopia Eletrónica de Barrido**

El tejido algodón utilizado para la investigación fue seleccionado por ser una fibra natural hidrofílica y sujeta a la acción de microorganismos (ALCÂNTARA; DALTIM, 1996; DONG *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2013).

La Figura 29 muestra las imágenes de SEM del tejido de algodón. En la Figura 29 se observa la forma de las fibras del tejido, aplanadas e irregulares, es decir, los hilos de trama (hilos de ancho) y los hilos de urdimbre (hilos de longitud), por la forma en que se entrelazan, forman el llamado tejido plano, como ya informó Jones (2005), característica del tejido 100% algodón.

Figura 29 – Imágenes de SEM del tejido algodón:
(A) distribución de la trama y del urdimbre y (B) detalle de la fibra de algodón plana.



Fuente: Registro del autor.

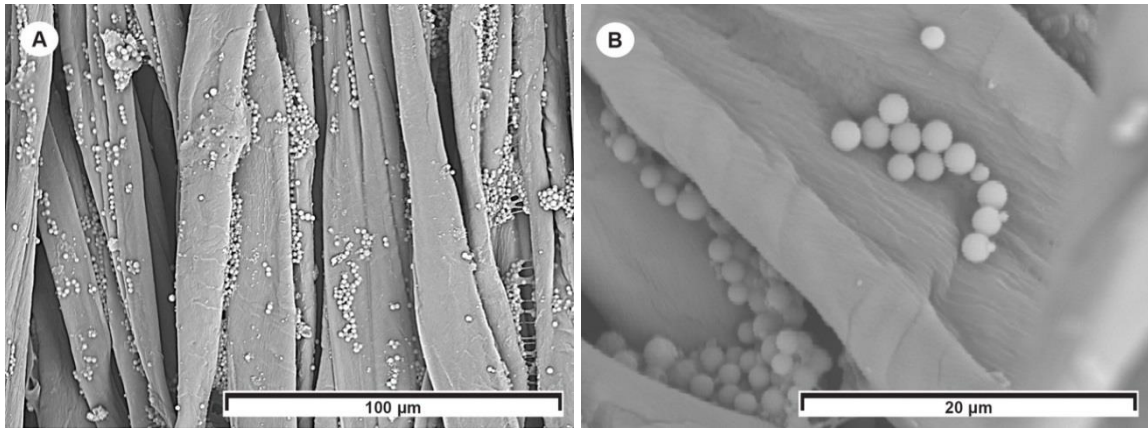
4.2.2 Aplicaciones por impregnación, prueba de resistencia al frote y prueba de resistencia al lavado

- **Aplicaciones por impregnación**

- Microscopia Eletrónica de Barrido

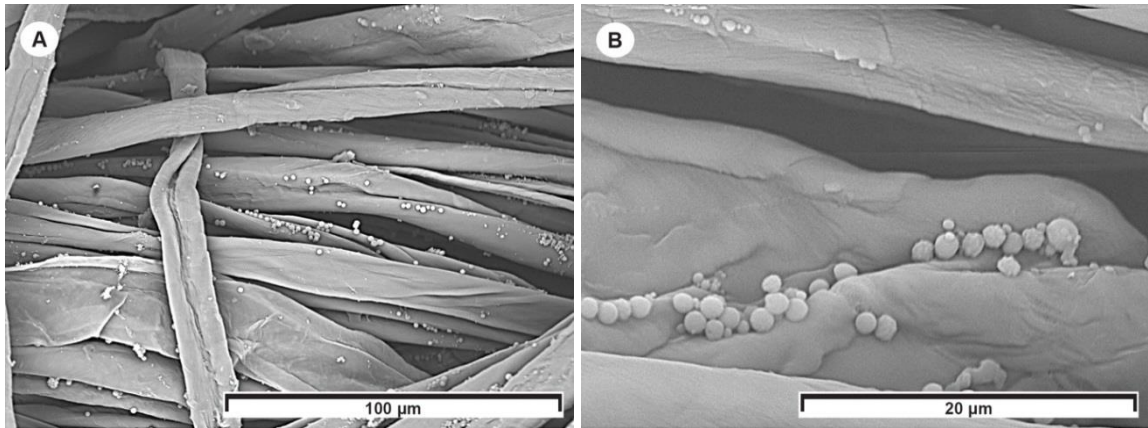
En las Figuras 30, 31 y 32 se presentan los resultados de la impregnación por baño acuoso con MAEN. Se puede observar por las imágenes al SEM (Figuras 31, 32 e 33) la presencia de las microcápsulas situadas sobre la superficie en la fibra del tejido.

Figura 30 – Imágenes de SEM: (A) y (B) Impregnación 30 g/L.



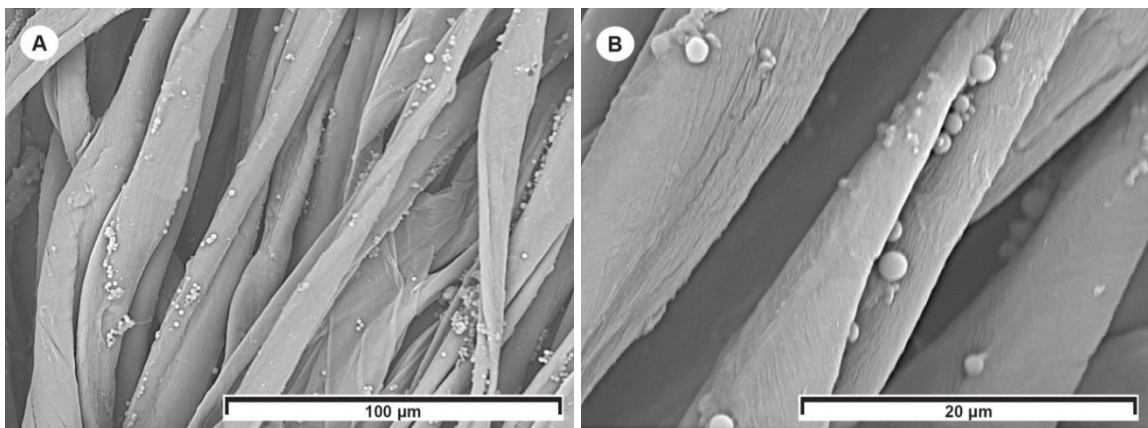
Fuente: Registro del autor.

Figura 31 – Imágenes de SEM: (A) y (B) Impregnación 15 g/L.



Fuente: Registro del autor.

Figura 32 – Imágenes de SEM: (A) y (B) Impregnación 7,5 g/L.



Fuente: Registro del autor.

En las Figuras 30B, 31B y 32B se puede visualizar la morfología esférica de las microcápsulas, con diferentes tamaños, según Saifullah *et al.* (2019) su morfología puede ser clasificada como mononuclear o simple, como se presentó anteriormente en la Figura 27. En el estudio de Azizi, Chevalier y Majdoub, (2014, p. 155, traducción nuestra), “[...] durante el proceso de impregnación, las microcápsulas tienden a aglomerarse”,³⁰ según las Figuras 31A, 32A y 33A, se presentan depositadas en el tejido formando algunos aglomerados de microcápsulas. Los aglomerados también pueden dificultar la liberación del aroma, pues, según Zhao *et al.* (2019) y Pan *et al.* (2012) una distribución uniforme en la fibra del tejido contribuye a la liberación controlada del aroma.

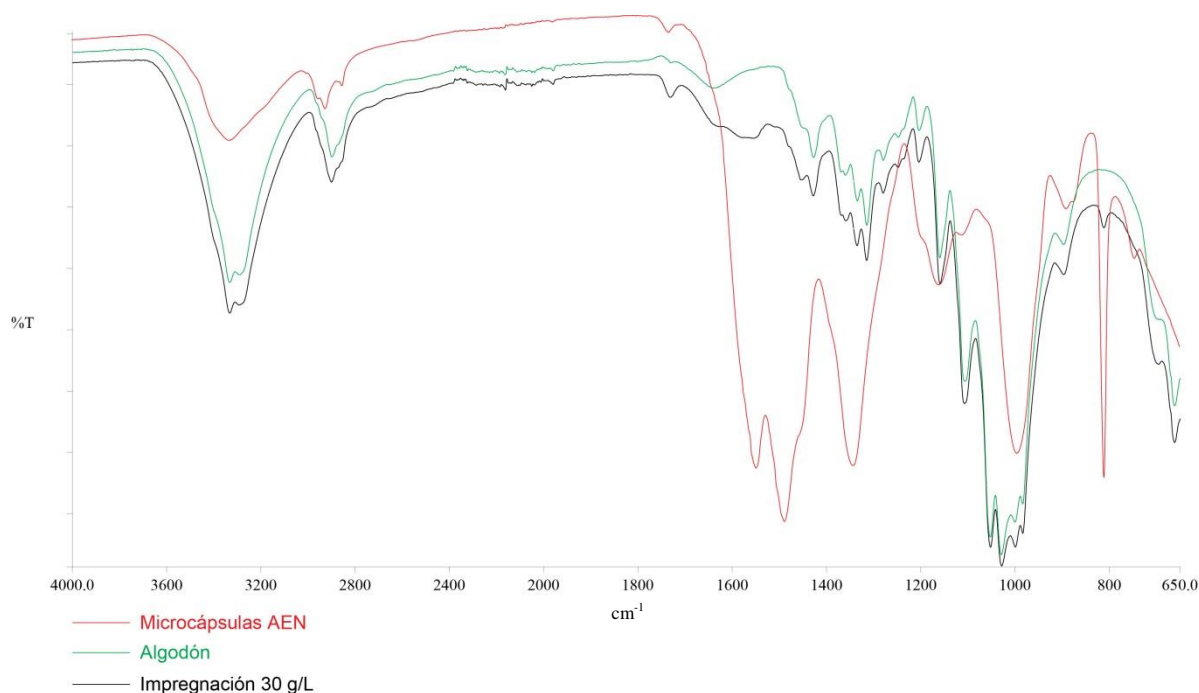
En cuanto a la eficiencia de la impregnación, al hacer la comparación por medio de las Imágenes de SEM de la Impregnación del 7,5 g/L, del 15 g/L y del 30 g/L, se puede observar que en relación a la presencia de microcápsulas impregnadas en las muestras de algodón analizadas, Impregnación 30 g/L (Figura 31), ocurrió de forma más eficiente.

- Espectroscopia en el Infrarrojo por Transformada de Fourier

En la Figura 33, se presentan las comparaciones de los espectros de la FTIR de las MAEN, del tejido algodón y de la impregnación 30 g/L. La semejanza de los espectros se puede observar entre las bandas 1800 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} y alrededor de 800 cm^{-1} , esto puede ser el resultado de la interacción de las MAEN con el tejido de algodón. Entre las bandas 2800 cm^{-1} y 3200 cm^{-1} existe una similitud entre los espectros, dificultando la identificación de los componentes analizados.

³⁰ “[...] during the impregnation process microcapsules tended to agglomerate”.

Figura 33 – Espectros de FTIR de las MAEN y del tejido de algodón y de la Impregnación 30 g/L.



Al final, mediante las análisis SEM y FTIR de las aplicaciones mediante la impregnación de MAEN en tejido de algodón, se puede seleccionar la formulación de 30 g/L (Figura 31), ya que el análisis SEM proporcionó una mejor visualización de la presencia de microcápsulas impregnadas en la muestras de algodón analizadas en relación con las otras concentraciones. Esto puede ser el resultado de una mayor concentración de MAEN en la solución impregnada en el tejido. El resultado FTIR de la formulación seleccionada (Figura 33) proporcionó mediante comparaciones de los espectros FTIR de MAEN, el tejido de algodón y la impregnación de 30 g/L, la comparación de la similitud de los espectros resultante de la interacción de la MAEN con el tejido de algodón, confirmando la impregnación de MAEN en tejido 100 % algodón.

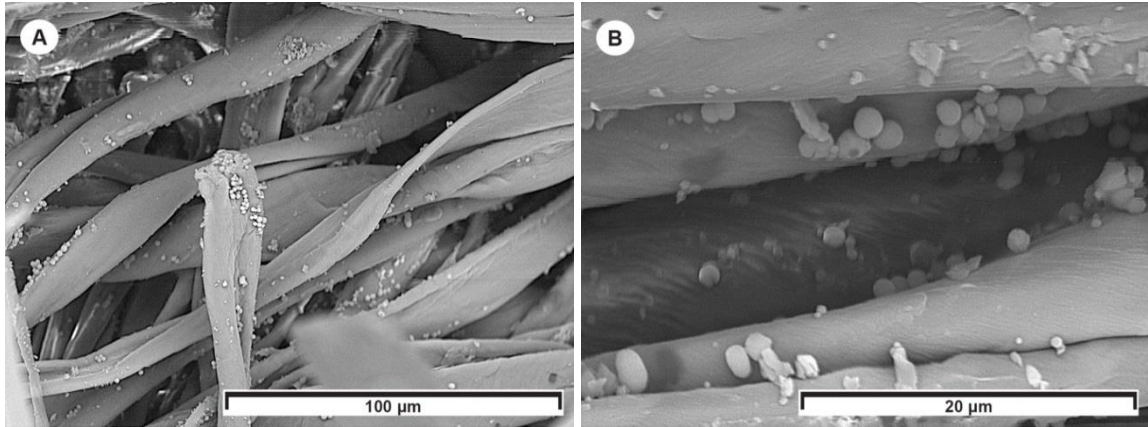
- **Prueba de resistencia al frote**

- Microscopia Electrónica de Barrido

En las Figuras 34 y 35 se presentan los resultados de los tejidos frotados de la impregnación 30 g/L por baño acuoso con MAEN. En las Figuras 34 y 35, es posible visualizar la morfología esférica de las microcápsulas. En la Figura 34(B), se puede observar la rotura de algunas microcápsulas, resultado de la fricción en el

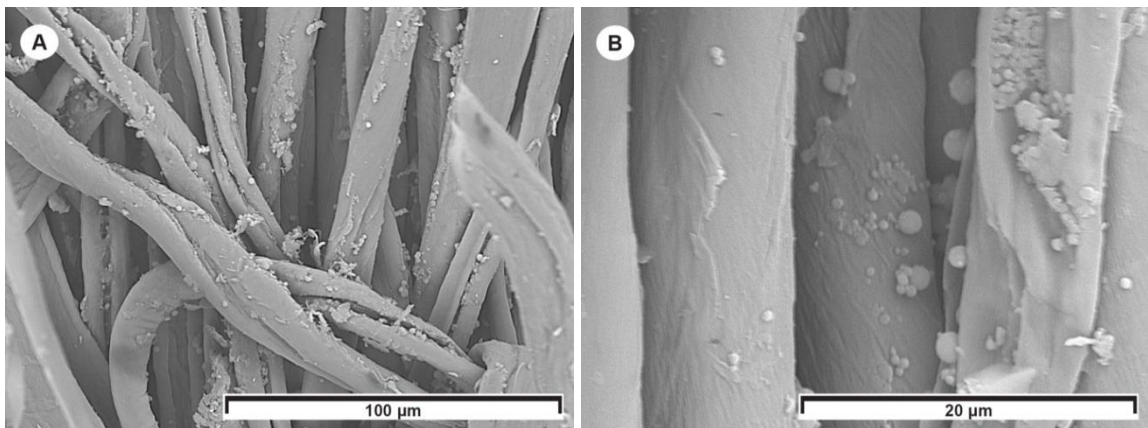
tejido seco, del mismo modo, en la Figura 35 (B), también se observa microcápsulas rotas en la fricción del tejido húmedo.

Figura 34 – Imágenes de SEM: (A) y (B) Prueba de resistencia al frote Seco – Impregnación 30 g/L.



Fuente: Registro del autor.

Figura 35 – Imágenes de SEM: (A) y (B) Prueba de resistencia al frote Mojada - Impregnación 30 g/L.

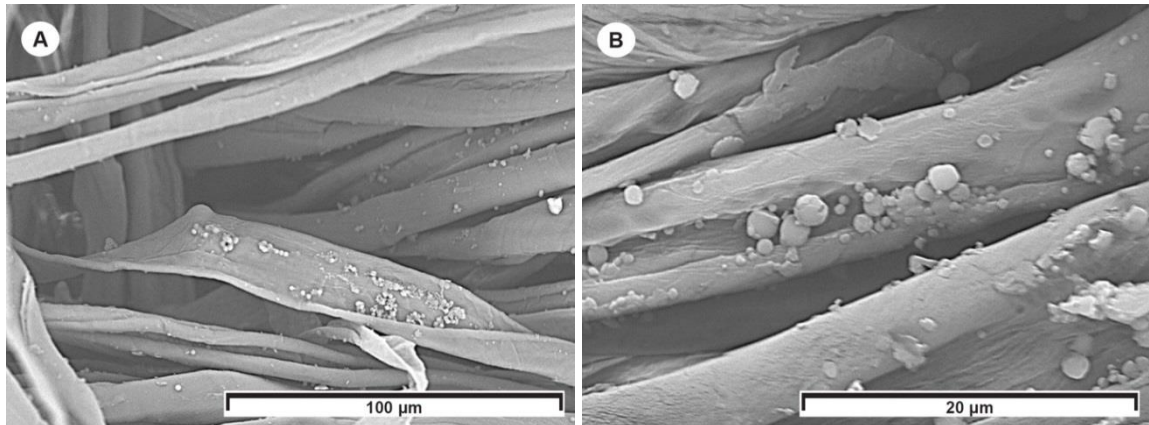


Fuente: Registro del autor.

En las Figuras 36 y 37 se presentan los resultados de la prueba de resistencia al frote de la impregnación 15 g/L por baño acuoso con MAEN.

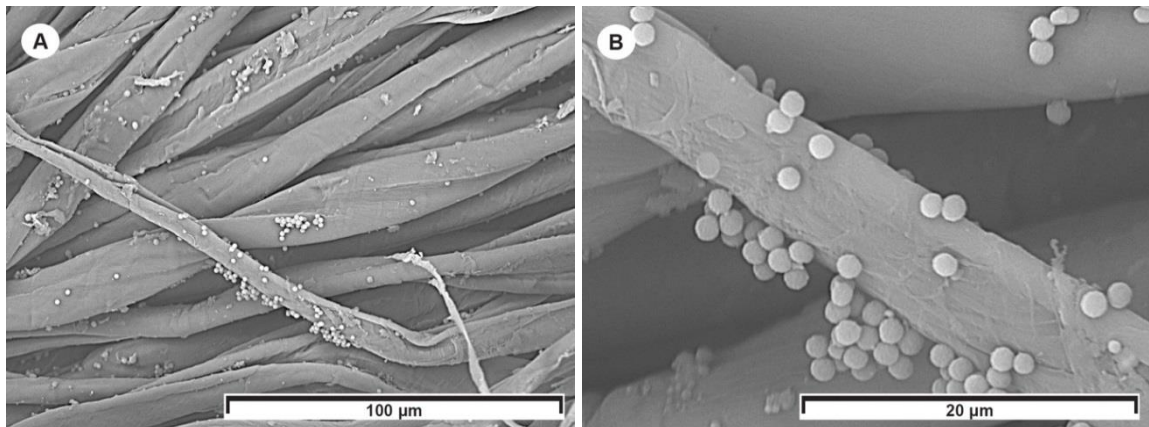
En las Figuras 36 y 37, es posible visualizar la morfología esférica de las microcápsulas. También se pueden observar por las imágenes al SEM algunas microcápsulas aplanadas por la acción de la fricción en el tejido y otras rotas. En la Figura 36 (B), es posible visualizar más allá del aplastamiento, algunos pedazos de microcápsulas que parecen membranas rotas. En la Figura 37 (A), es posible observar áreas de microcápsulas aplanadas.

Figura 36 – Imágenes de SEM: (A) y (B) Prueba de resistencia al frote Seco – Impregnación 15 g/L.



Fuente: Registro del autor.

Figura 37 – Imágenes de SEM: (A) y (B) Prueba de resistencia al frote Mojada - Impregnación 15 g/L.



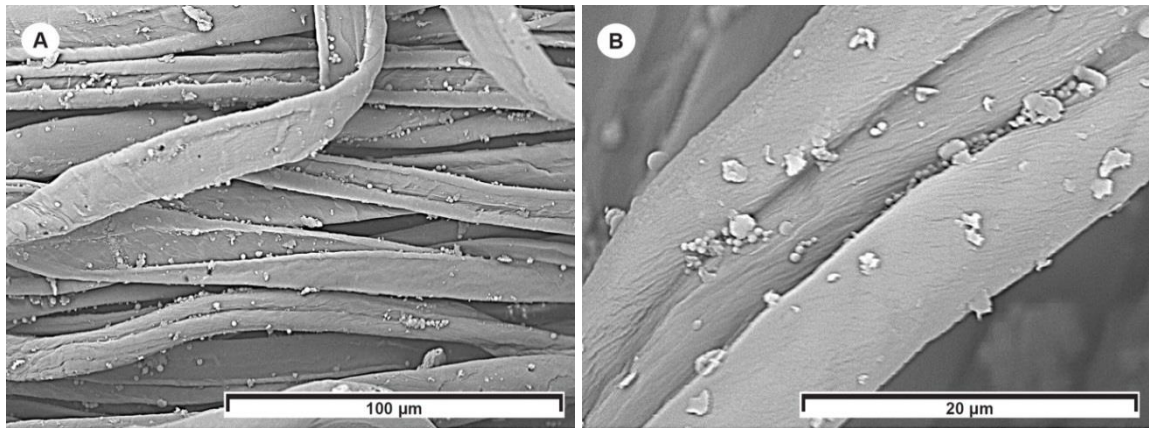
Fuente: Registro del autor.

En las Figuras 38 y 39 se presentan los resultados de la prueba de resistencia al frote de la impregnación de 7,5 g/L de microcápsulas por baño acuoso con MAEN.

En las imágenes al SEM se observa también algunas microcápsulas rotas por la acción de la fricción. En la Figura 38 (A, B) se puede visualizar, partes de microcápsulas rotas adherido a la fibra de algodón.

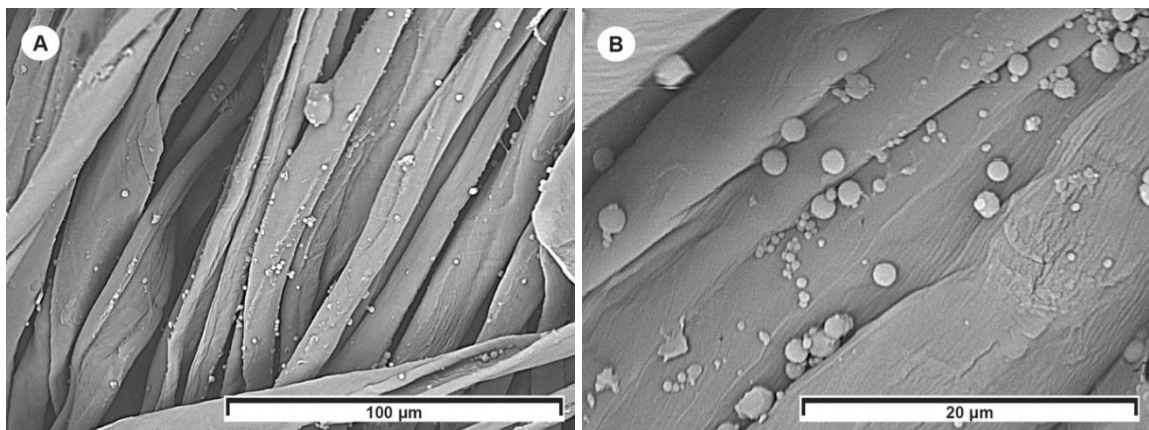
Del mismo modo, en la Figura 39 (A, B), algunas de las microcápsulas presentan cambios en su morfología, dicho cambio indica que fueron aplanadas y rotas durante la fricción con tejido mojado.

Figura 38 – Imágenes de SEM: (A) y (B) Prueba de resistencia al frote Seco – Impregnación 7,5 g/L.



Fuente: Registro del autor.

Figura 39 – Imágenes de SEM: (A) y (B) Prueba de resistencia al frote Mojada - Impregnación 7,5 g/L.



Fuente: Registro del autor.

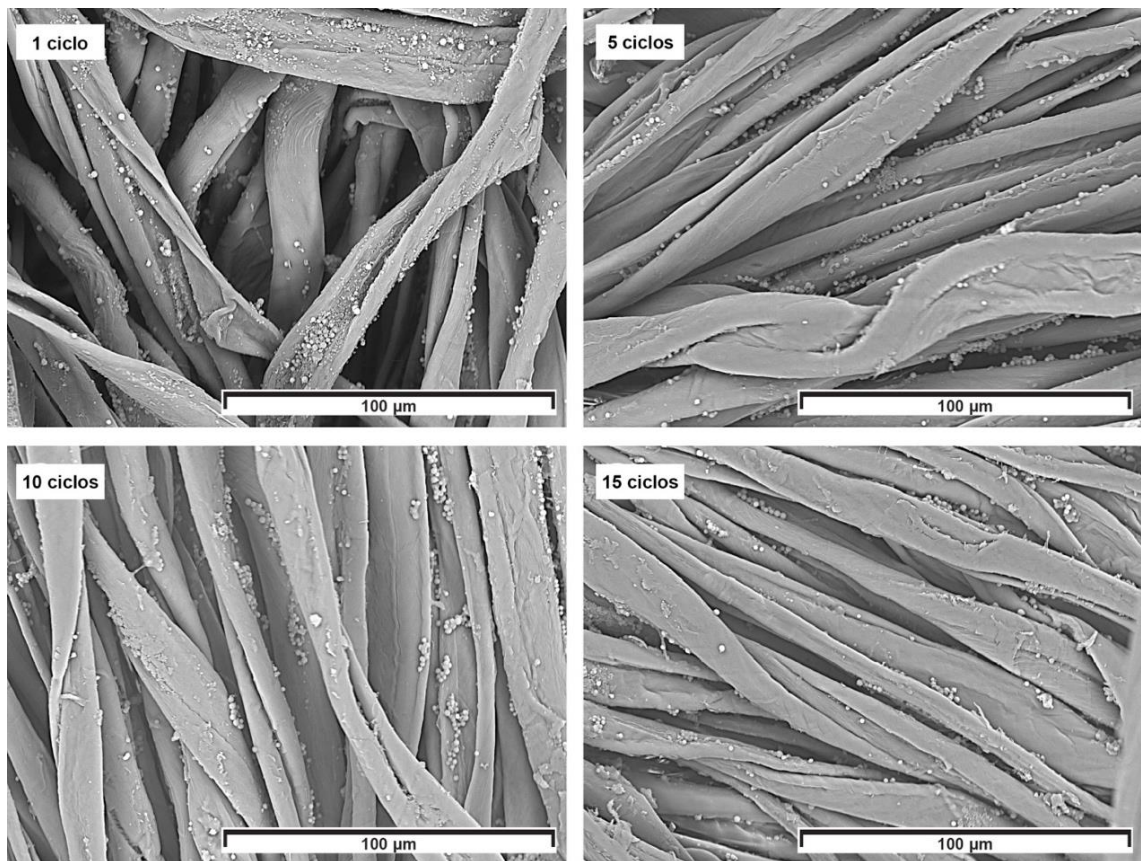
Los resultados de las pruebas de fricción de la impregnación en baño acuoso con MAEN se observaron por las imágenes SEM que independientemente de la cantidad impregnada en los tejidos, no hubo cambio en la morfología en la mayoría de las microcápsulas por la acción de la fricción en el tejido, independientemente de estar seco o húmedo, según Son, Yoo y Shin (2014) el resultado indica que las microcápsulas son estables en los tejidos, debido a que la forma de los MAEN observados en la fibra frotada seca o húmeda es similar a la imagen SEM antes del frote.

- **Prueba de resistencia al lavado**

- Microscopio Electrónico de Barrido

En la Figura 40 se presentan los resultados de la prueba de resistencia al lavado de la impregnación realizada a una concentración de microcápsulas de 30 g/L. De acuerdo con las imágenes de SEM, se puede observar que ocurrió una disminución de la presencia de microcápsulas en las fibras del tejido del primero al décimo quinto ciclo de lavado, pero aún, se pueden observar microcápsulas presentes en las fibras del tejido mismo después de 15 ciclos de tejido lavado. Ello indica que se pierde la cantidad de microcápsulas pero el AEN aún permanece en el tejido después de los 15 ciclos de lavado.

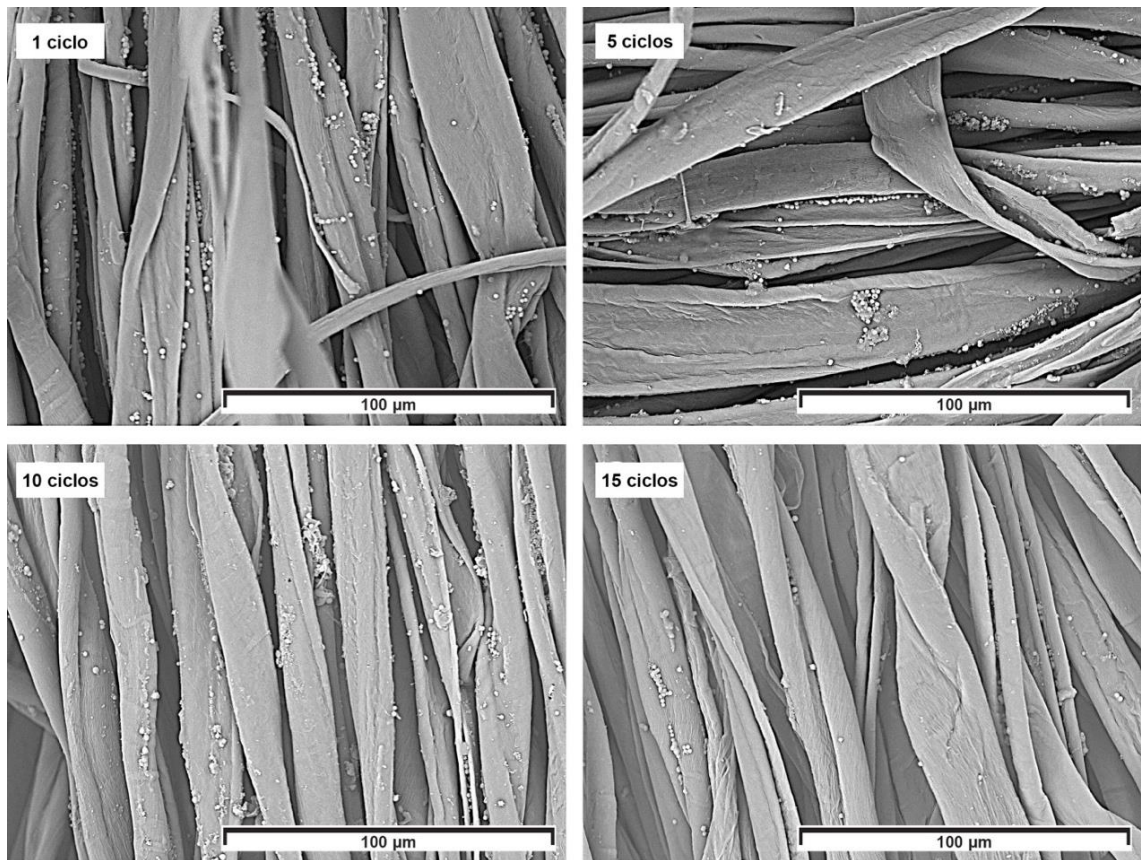
Figura 40 – Imágenes de SEM - Prueba de resistencia al lavado - Impregnación 30 g/L.



Fuente: Registro del autor.

En la Figura 41 se presentan los resultados de la prueba de resistencia al lavado de la impregnación 15 g/L. De acuerdo con las imágenes de SEM se puede observar una disminución de la presencia de microcápsulas en las fibras del tejido del primero al décimo quinto ciclo de lavado, pero al igual que sucede con el tratamiento a 30 g/L aún permanecen microcápsulas adheridas a la superficie de las fibras del tejido después de 15 ciclos de lavado.

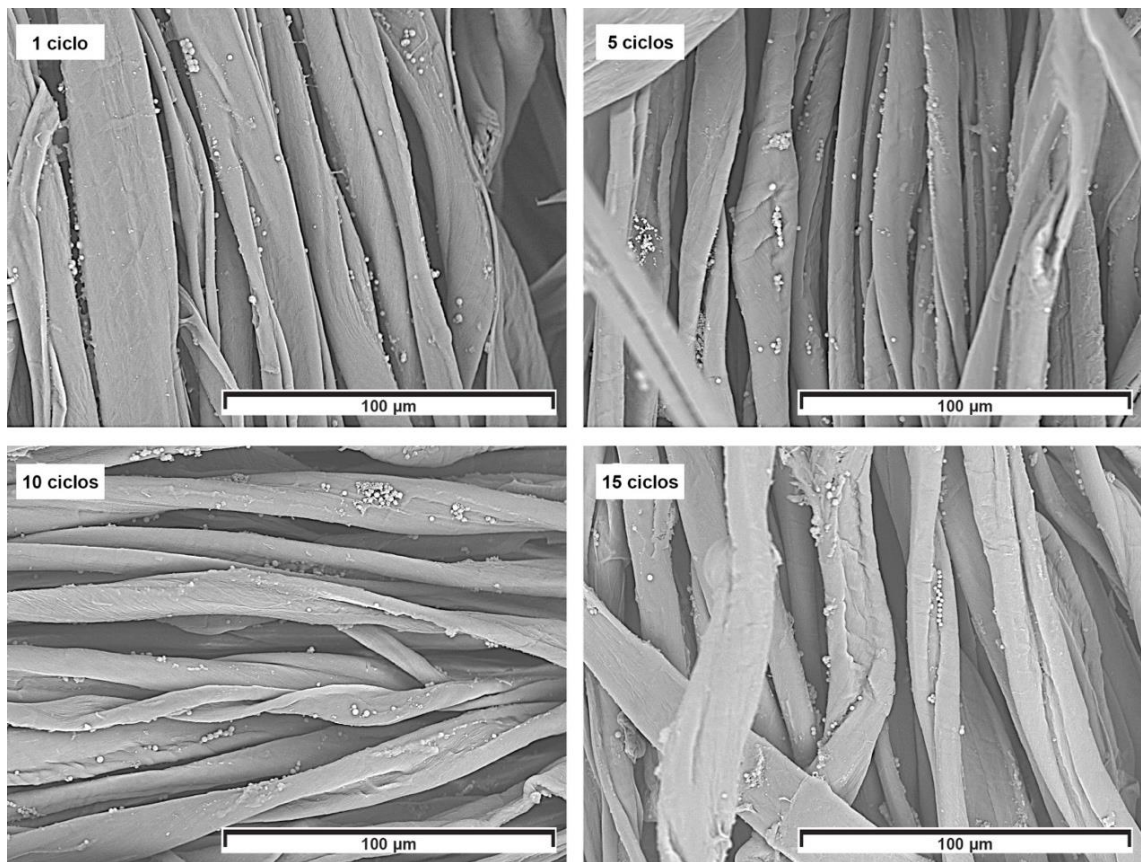
Figura 41 – Imágenes de SEM - Prueba de resistencia al lavado - Impregnación 15 g/L.



Fuente: Registro del autor.

En la Figura 42 se presentan los resultados de la prueba de resistencia al lavado de la impregnación de 7,5 g/L de microcápsulas. De acuerdo con las imágenes de SEM también se puede observar la disminución de la presencia de microcápsulas en las fibras del tejido del primero al quinto ciclo de lavado y que un número significativo de microcápsulas aún está presente en el tejido después de 15 ciclos de lavado.

Figura 42 – Imágenes de SEM - Prueba de resistencia al lavado - Impregnación 7,5 g/L.



Fuente: Registro del autor.

Las imágenes SEM de la prueba de resistencia al lavado de la impregnación de 30 g/L, 15 g/L y 7,5 g/L demuestran una disminución de la presencia de las microcápsulas en las fibras del tejido desde el primer hasta el decimoquinto ciclo de lavado, pero aún se pueden observar las microcápsulas presentes en las fibras del tejido incluso después de 15 ciclos de lavado. Por lo tanto, con respecto a la resistencia al lavado, todas las aplicaciones presentaron resistencia al lavado.

Al final de las pruebas de fricción y lavado de la impregnación MOEL, se pudo constatar de la misma manera como Pan *et al.* (2012) que los MOEL sintetizados en

la investigación tienen una característica importante, la resistencia al lavado, ya que permanecen dispuestos en la superficie de la tela incluso después del lavado hasta que se rompen por la presión mecánica y el frote con el tejido.

4.2.3 Aplicaciones por pulverización, prueba de resistencia al frote y prueba de resistencia al lavado

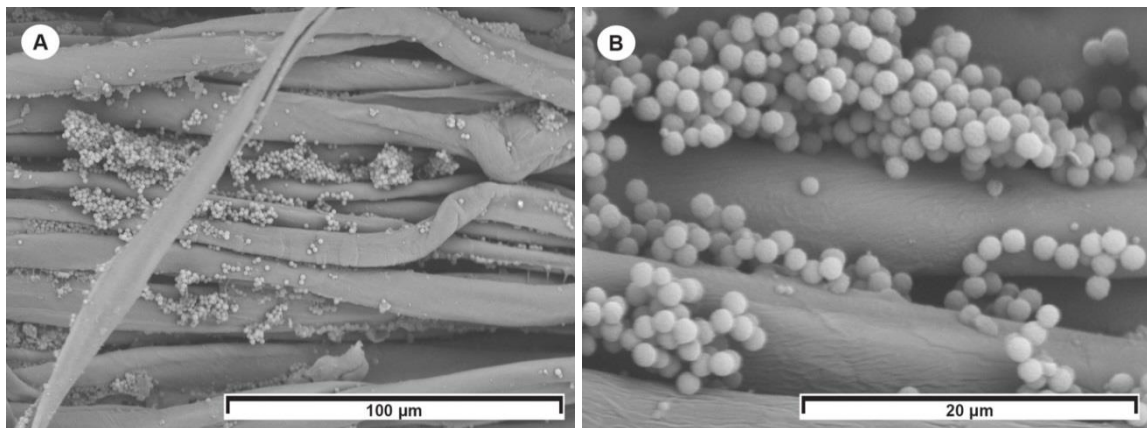
- **Aplicaciones por pulverización**

- Microscopía Electrónica de Barrido

En las Figuras 43, 44 e 45 se presentan los resultados de la pulverización por spray con MAEN. Se observa en las imágenes al SEM la presencia de las microcápsulas en las fibras del tejido, del mismo modo que la impregnación.

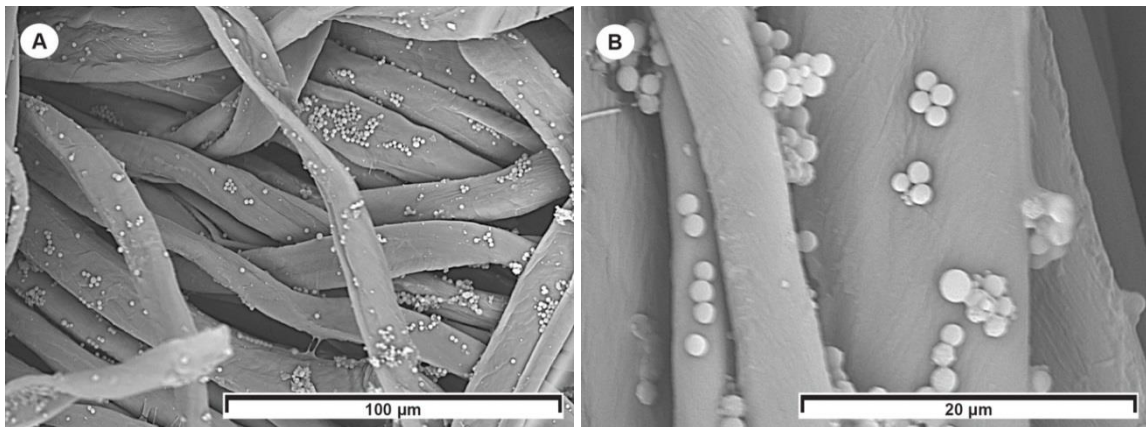
En las imágenes de SEM de las Figuras 44B, 45B e 46B también es posible observar la morfología esférica con diferentes tamaños de las microcápsulas fijadas en la superficie de las fibras del tejido. De la misma manera que en la impregnación, las microcápsulas aplicadas por pulverización tendieron a aglomerarse, conforme Figuras 43A, 44A e 45A.

Figura 43 – Imágenes de SEM: (A) y (B) Pulverización 30 g/L.



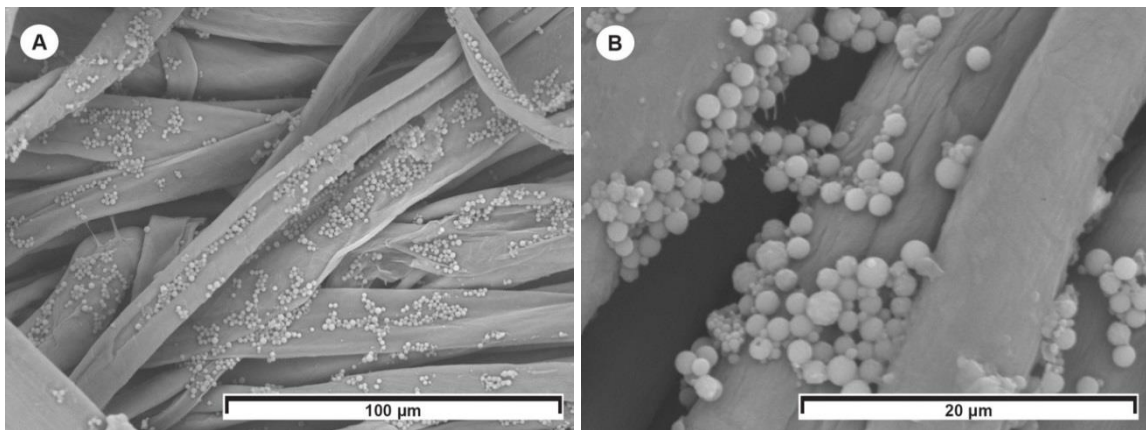
Fuente: Registro del autor.

Figura 44 – Imágenes de SEM: (A) y (B) Pulverización 15 g/L



Fuente: Registro del autor.

Figura 45 – Imágenes de SEM: (A) y (B) - Pulverización 7,5 g/L.



Fuente: Registro del autor.

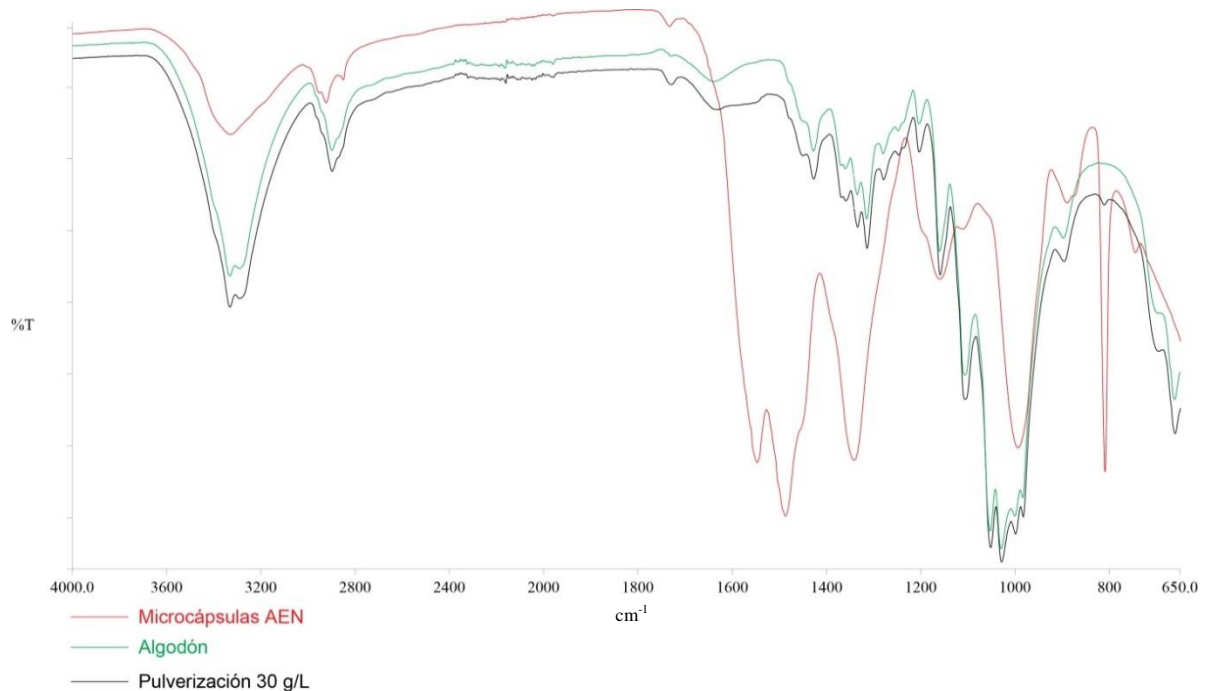
En cuanto a la eficiencia de la pulverización, al hacer la comparación por medio de las Imágenes de SEM, se puede observar que en relación a la presencia de microcápsulas pulverizadas en las muestras de algodón analizadas, no hubo diferencia significativa en las aplicaciones independientes de la concentración.

- Espectroscopía en el Infrarrojo por Transformada de Fourier

En la Figura 46, se presentan las comparaciones de la FTIR de las MAEN, del tejido de algodón y de la pulverización 30 g/L. De la misma forma que en la impregnación la semejanza de los espectros de la pulverización puede ser observada entre las bandas 1800 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} y alrededor de 800 cm^{-1} , esto puede ser resultado de la interacción de las MAEN con el tejido algodón. También existe la similitud en los espectros entre las bandas 2800 cm^{-1} y 3200 cm^{-1} , dificultando la identificación de los componentes.

En la aplicación por pulverización con MAEN, mediante imágenes SEM, fue posible identificar la presencia de microcápsulas en las fibras del tejido, así como la impregnación en baño acuoso. También fue posible observar la morfología esférica de las microcápsulas fijadas a la superficie de las fibras del tejido, así como en la impregnación, la tendencia de las microcápsulas aplicadas por pulverización a aglomerarse en las fibras del tejido. En cuanto a la eficiencia de la aplicación por pulverización, a través del análisis de imágenes SEM, se puede observar que, en relación con la presencia de microcápsulas pulverizadas en las muestras, no hubo diferencias significativas en las aplicaciones, independientemente de la concentración. El resultado de la FTIR de los MANE aplicadas por pulverización de la misma manera que en la impregnación mostró similitud en los espectros entre las bandas de 1800 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} y alrededor de 800 cm^{-1} , esto puede ser resultado de la interacción de las MAEN con el tejido de algodón.

Figura 46 – Espectros de FTIR de las MAEN y del tejido de algodón y de la Pulverización 30 g/L.

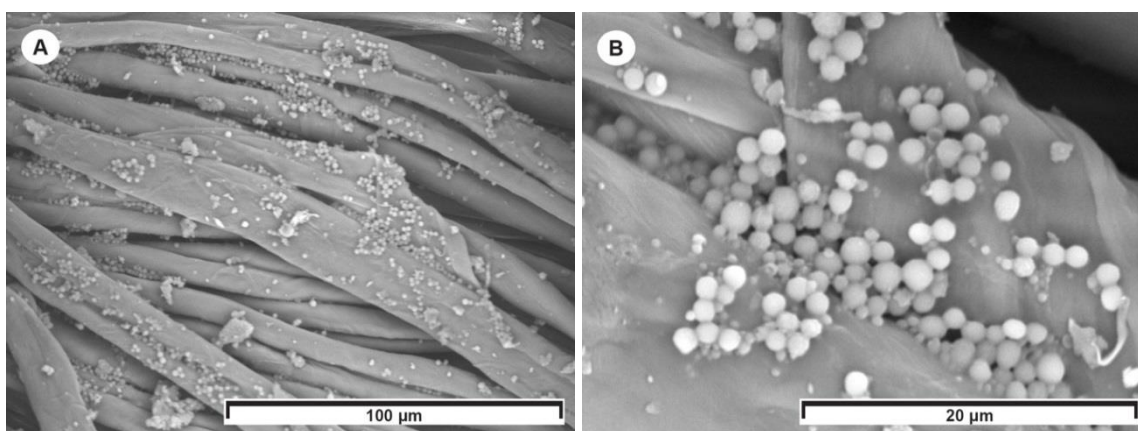


- **Prueba de resistencia al frote - pulverización**

- Microscopia Eletrônica de Varredura

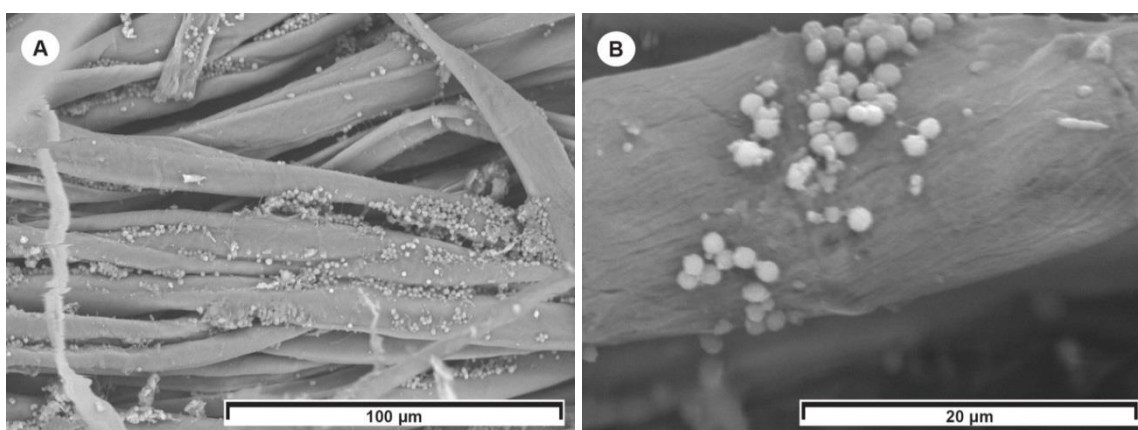
En las Figuras 47 y 48, los resultados de la prueba de resistencia al frote de la aplicación con pulverización 30 g/L con MAEN. Se puede observar por las imágenes de SEM que independiente de la acción de la fricción en el tejido, tanto seco y mojado, no hubo modificación significativa de la morfología de las microcápsulas (Figuras 47 y 48).

Figura 47 – Imágenes de SEM: (A) y (B) Prueba de resistencia al frote Seco - Pulverización 30 g/L.



Fuente: Registro del autor.

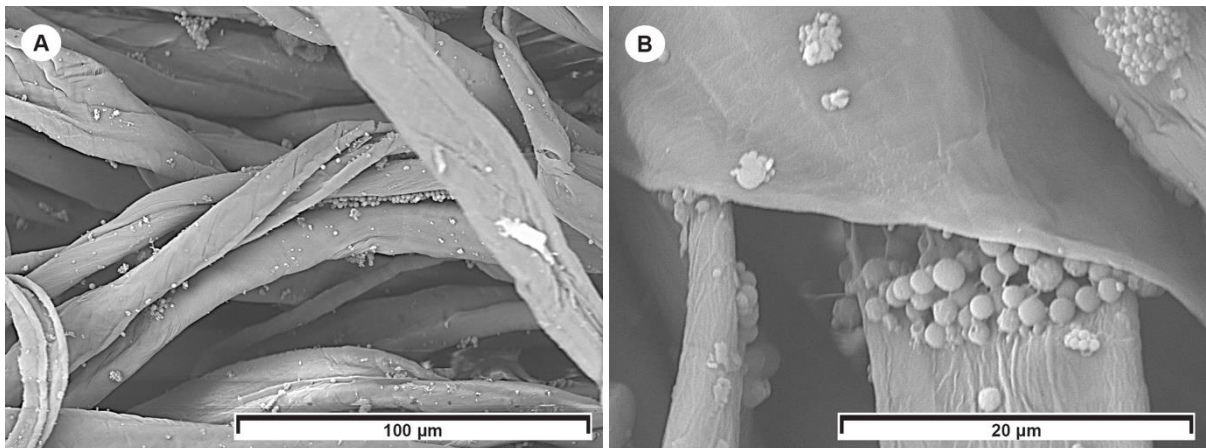
Figura 48 – Imágenes de SEM: (A) y (B) Prueba de resistencia al frote Mojada - Pulverización 30 g/L.



Fuente: Registro del autor.

En las Figuras 49 y 50 se presentan los resultados de la prueba de resistencia al frote de la aplicación con pulverización 15 g/L con MAEN. En la Figura 49 (B) se pueden visualizar algunas microcápsulas aplanadas que pueden ser resultado de la fricción con el tejido seco, pero la morfología de las microcápsulas aún se conserva en la mayor parte de la imagen analizada.

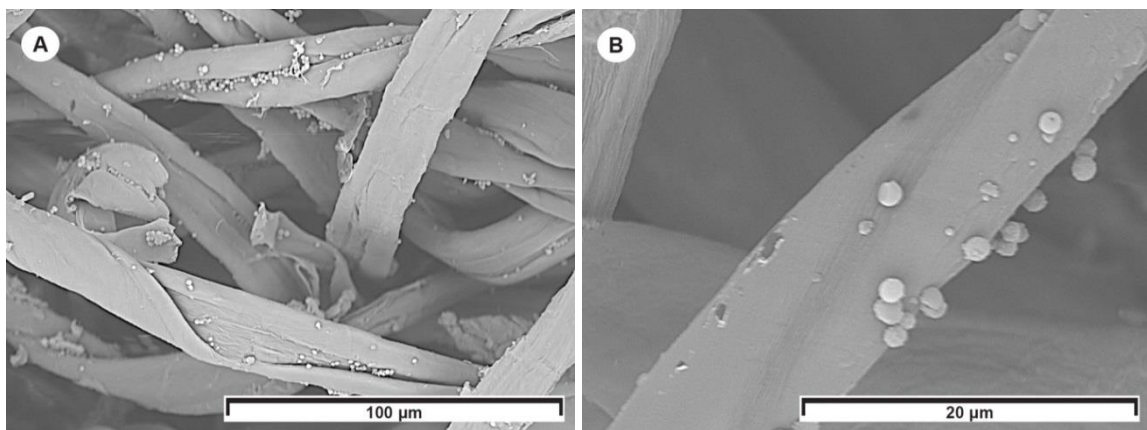
Figura 49 – Imágenes de SEM: (A) y (B) Prueba de resistencia al frote Seco - Pulverización 15 g/L.



Fuente: Registro del autor.

En la Figura 50 (A, B), no es posible observar cambios en la morfología de las microcápsulas. En la Figura 50 (B), también es posible notar algunas marcas oscuras en la fibra que pueden indicar desprendimiento de MOEL que se adhirieron a la fibra debido a la fricción.

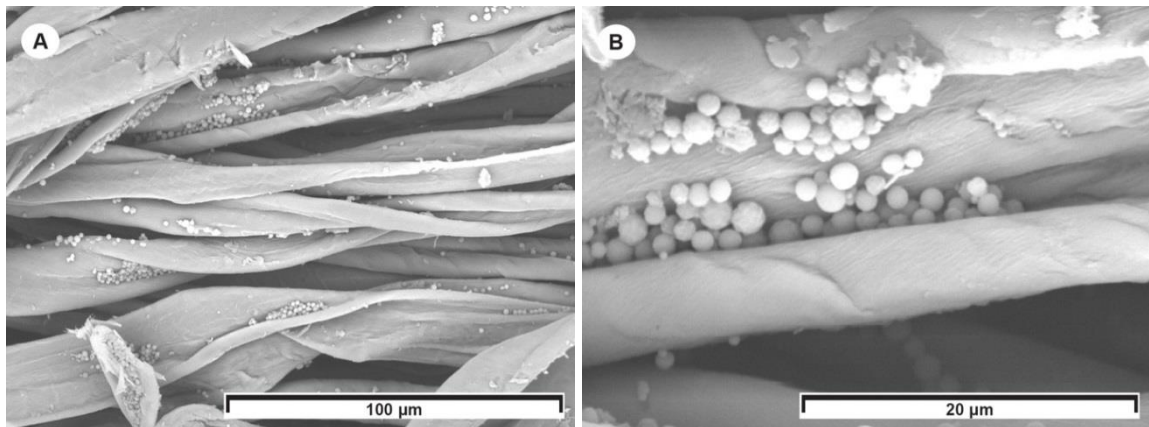
Figura 50 – Imágenes de SEM: (A) y (B) Prueba de resistencia al frote Mojada - Pulverización 15 g/L.



Fuente: Registro del autor.

En las Figuras 51 y 52 se presentan los resultados de la prueba de resistencia al frote de la aplicación con pulverización 7,5 g/L con MAEN. En la Figura 51 (B) en la parte superior de la imagen se pueden visualizar algunas microcápsulas aplanadas que pueden ser resultado de la fricción con el tejido seco.

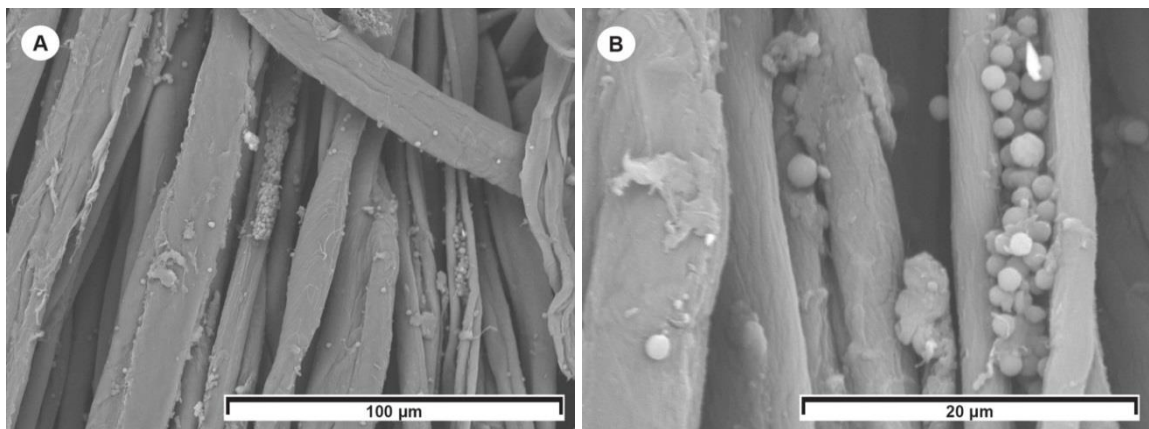
Figura 51 – Imágenes de SEM: (A) y (B) Prueba de resistencia al frote Seco - Pulverización 7,5 g/L.



Fuente: Registro del autor.

En la Figura 52 (A, B), de la misma manera, se pueden observar áreas de microcápsulas aplastadas que pueden ser debido a la acción de la fricción del tejido mojado.

Figura 52 – Imágenes de SEM: (A) y (B) Prueba de resistencia al frote Mojada - Pulverización 7,5 g/L.



Fuente: Registro del autor.

De la misma forma que los resultados de las pruebas de fricción del baño acuoso por impregnación con MAEN se observaron en las pruebas de fricción de la aplicación por pulverizado, las imágenes SEM mostraron que no hubo cambio en la morfología en la mayoría de las microcápsulas por la acción de fricción sobre el tejido, independientemente de que esté seco o húmedo en aplicaciones de 15 g/L y 7,5 g/L.

Solamente en la prueba de fricción de la aplicación con pulverización de 30 g/L tras el análisis de las imágenes SEM, independientemente de la acción de fricción sobre el tejido, tanto seco como húmedo, no hubo cambio en la morfología

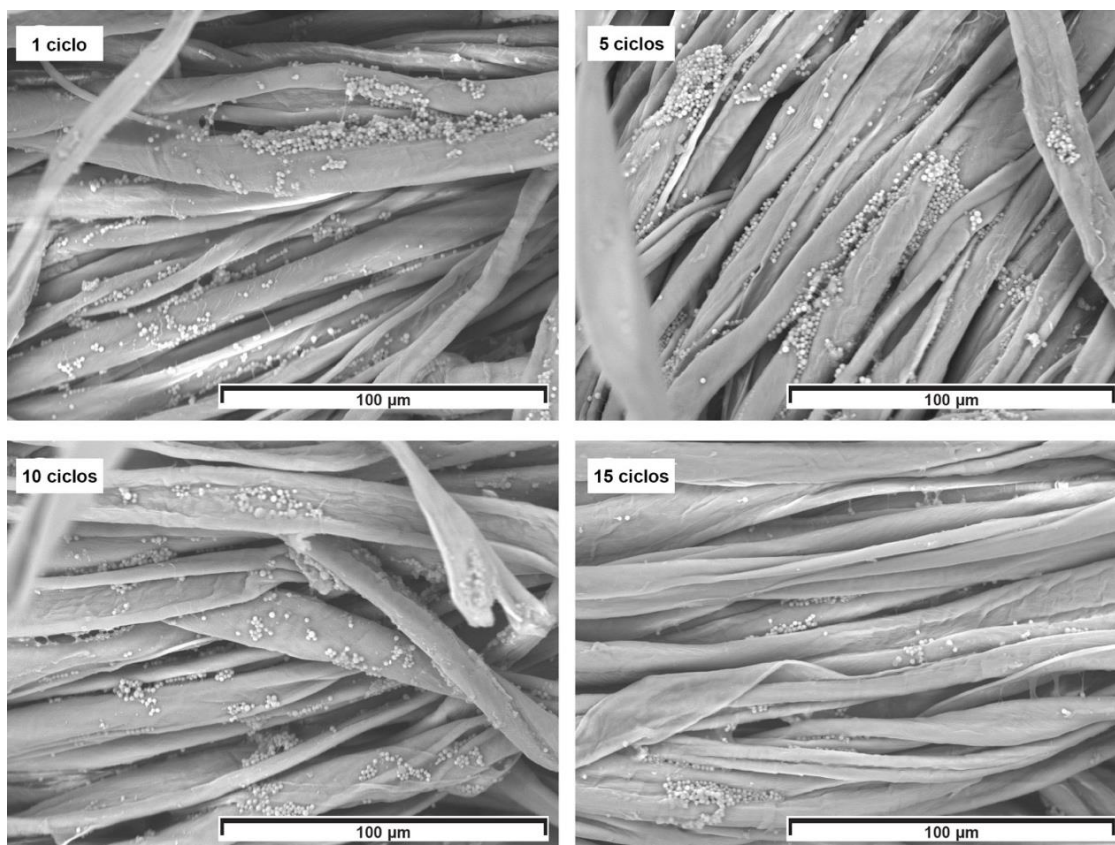
de las microcápsulas. Este resultado puede representar que el método de aplicación por pulverización puede proporcionar una mejor disposición y adherencia de las microcápsulas sobre el tejido, protegiéndolas mejor de la fricción cuando se aplica en mayor concentración sobre el tejido 100 % algodón, esto puede resultar en microcápsulas estables, ya que la forma de la MAEN observada en la fibra frotada seca o húmeda es similar a la imagen SEM antes de frotar.

- **Prueba de resistencia al lavado - pulverización**

- Microscopía Electrónica de Barrido

En la Figura 53, los resultados de la prueba de resistencia al lavado de la pulverización 30 g/L. Se puede observar en las imágenes de SEM, la disminución de la presencia de microcápsulas en las fibras del tejido, principalmente las que se depositar en la superficie del área analizada, del primero al quinto ciclo de lavado. Sin embargo, un número significativo de microcápsulas está presente en el tejido después de 15 ciclos de lavado.

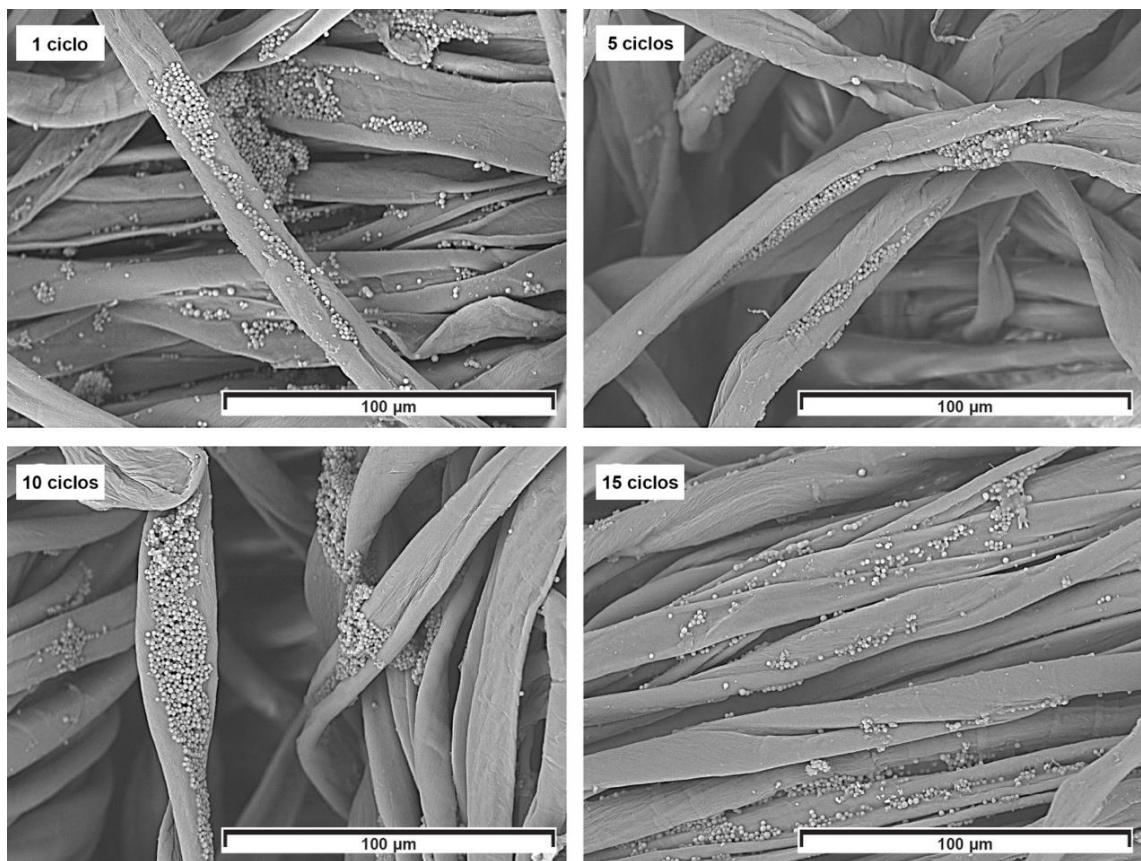
Figura 53 – Imágenes de SEM - Prueba de resistencia al lavado - Pulverización 30 g/L.



Fuente: Registro del autor.

En la Figura 54, los resultados de la prueba de resistencia al lavado de la pulverización 15 g/L. Se puede observar en las imágenes de SEM que no hubo la disminución de la presencia de microcápsulas en las fibras del tejido del primero al quinto ciclo de lavado. Por lo tanto, un número significativo de microcápsulas está presente en la muestra de tejido analizado, incluso después de 15 ciclos de lavado.

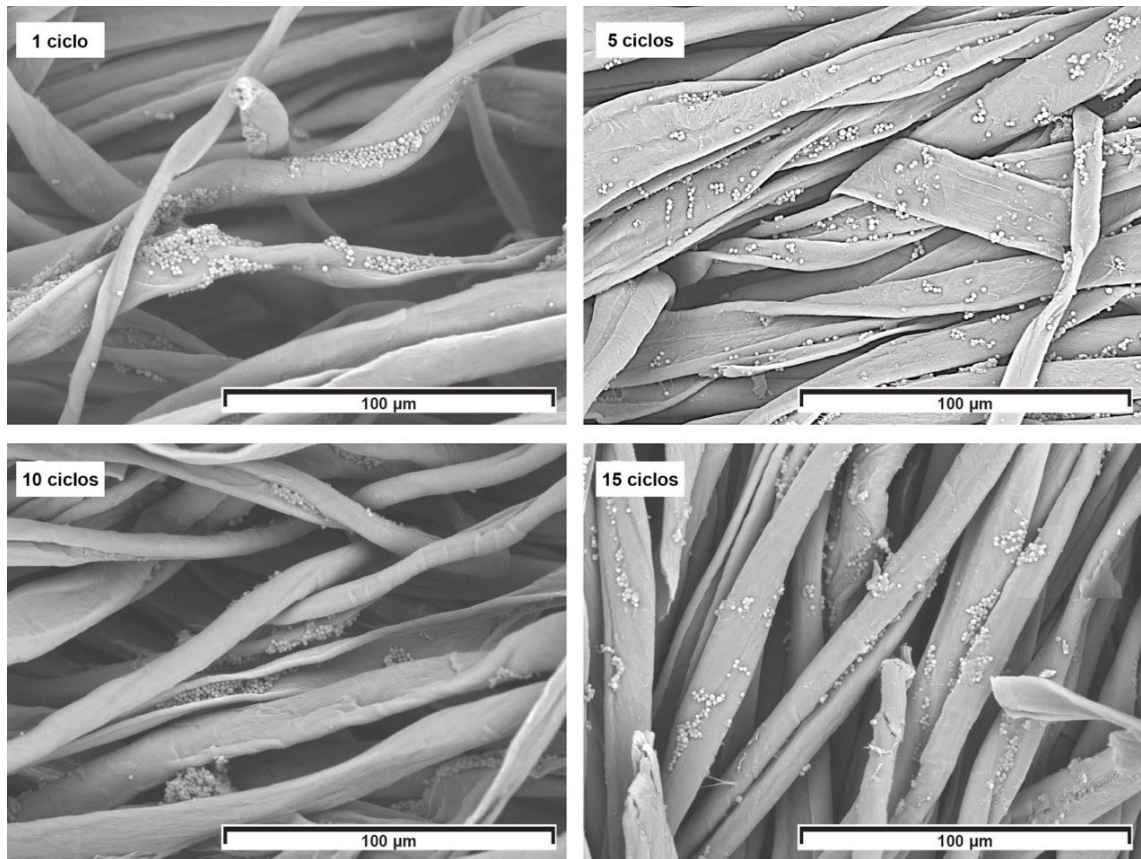
Figura 54 – Imágenes de SEM - Prueba de resistencia al lavado - Pulverización 15 g/L.



Fuente: Registro del autor.

En la Figura 55, los resultados de la prueba de resistencia al lavado de la pulverización 7,5 g/L. Se puede observar en las imágenes de SEM, la presencia de las microcápsulas en las fibras en las muestras de tejido analizadas, del primero al décimo ciclo de lavado. En el décimo ciclo, se observa la disminución de las MAEN depositadas en la superficie del área analizada, las MAEN están localizadas en los pliegues de las fibras. En el decimoquinto ciclo, las microcápsulas están presentes en la superficie de la muestra analizada. Por lo tanto, un número significativo de microcápsulas está presente después de los lavados.

Figura 55 – Imágenes de SEM - Prueba de resistencia al lavado - Pulverización 7,5 g/L.



Fuente: Registro del autor.

Mediante el análisis de imágenes de SEM de la prueba de resistencia al lavado de la pulverización de 30 g/L, 15 g/L y 7,5 g/L se observó la disminución en la presencia de microcápsulas en las fibras del tejido, principalmente aquellas depositadas en la superficie del área analizada a lo largo de los ciclos. Pero al final del decimoquinto ciclo, todavía había un número significativo de microcápsulas en el tejido después de los 15 ciclos de lavado. De la misma manera que con la impregnación, para la resistencia al lavado, todas las aplicaciones a través de la pulverización mostraron resistencia al lavado.

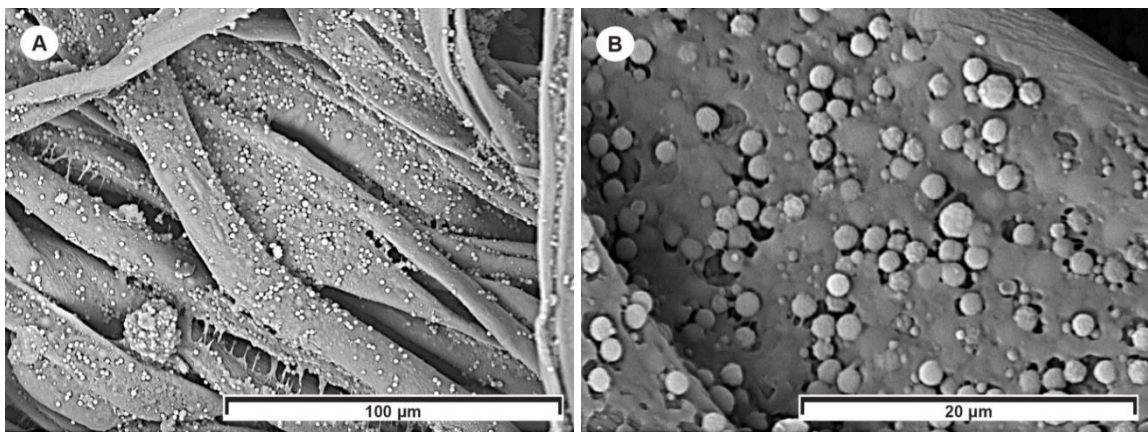
4.2.4 Aplicaciones por Estampación, prueba de resistencia al frote y prueba de resistencia al lavado

- **Aplicaciones por Estampación**

- Microscopía Electrónica de Barrido

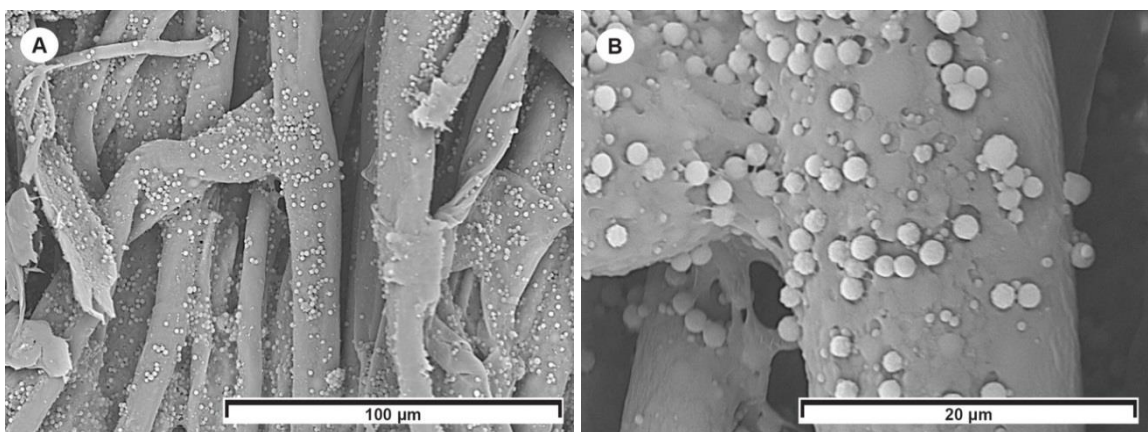
En las Figuras 56, 57 y 58 se presentan los resultados de las aplicaciones por estampación con MAEN. Podemos observar en las imágenes al SEM en las diferentes ampliaciones la presencia de las microcápsulas fijadas con la pasta base para estampación en las fibras del tejido (56B, 57B y 58B).

Figura 56 – Imágenes de SEM: (A) y (B) - Estampación 50 g/kg.



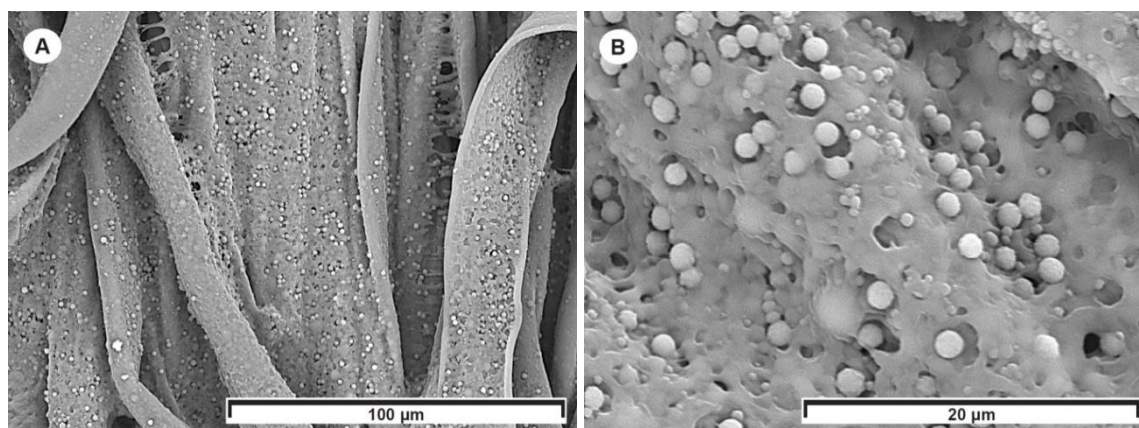
Fuente: Registro del autor.

Figura 57 – Imágenes de SEM: (A) y (B) - Estampación 25 g/kg.



Fuente: Registro del autor.

Figura 58 – Imágenes de SEM: (A) y (B) - Estampación 12,5 g/kg.



Fuente: Registro del autor.

Diferente de la aplicación de la impregnación y de la pulverización, las microcápsulas aplicadas por estampación no se aglomeran en la superficie de la fibra, depositándose de manera uniforme, según las Figuras 56A, 57A y 58A. Esto puede deberse a la aplicación de MAEN con la pasta madre base para estampación.

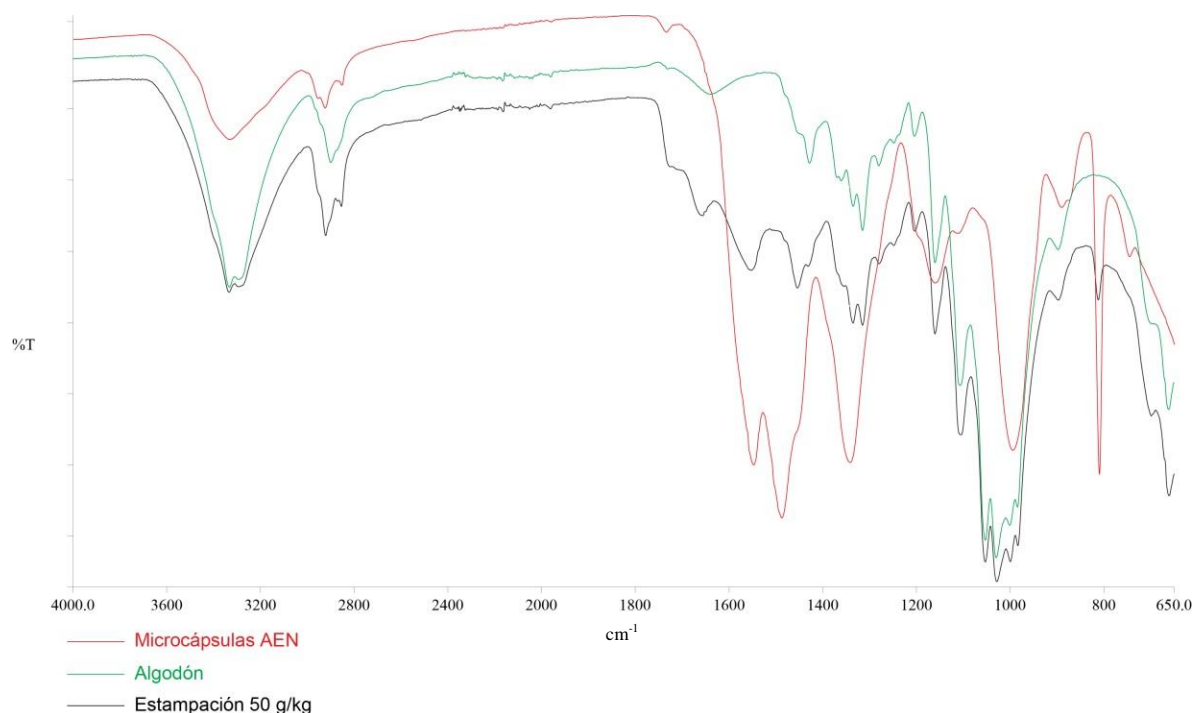
En cuanto a la eficiencia de la aplicación por estampación, al hacer la comparación por medio de las Imágenes de SEM, se puede observar que en relación a la presencia de microcápsulas en las muestras de algodón analizadas, no hubo diferencia significativa en las aplicaciones de las diferentes concentraciones, o sea, las tres se mostraron eficientes.

- Espectroscopia en el Infrarrojo por Transformada de Fourier

En la Figura 59, se presentan las comparaciones de la FTIR de las MAEN, del tejido algodón y de la estampación 50 g/kg. La semejanza de los espectros de la estampación se puede observar entre las bandas 2800 cm^{-1} y 3200 cm^{-1} y alrededor de 800 cm^{-1} , esto puede ser el resultado de la interacción de las MAEN con el tejido de algodón.

También existe una diferencia en los espectros en relación a las aplicaciones por impregnación y pulverización entre las bandas 1800 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} , esto puede ser el resultado de la interacción entre las microcápsulas y la pasta base utilizada para la estampación.

Figura 59 – FTIR de las MAEN y del tejido de algodón y de la Estampación 50 g/kg.



En las aplicaciones por estampación con MAEN, mediante imágenes SEM en las diferentes formulaciones aplicadas, se identificó la presencia de microcápsulas fijadas con la pasta madre para estampación en las fibras del tejido. El uso de la pasta madre cambió la forma en que las microcápsulas se distribuyeron en las fibras del tejido, diferente de la impregnación y de la pulverización, las microcápsulas aplicadas por estampación no se aglomeran en la superficie de la fibra, depositándose de manera uniforme. Al comparar a través de imágenes SEM para identificar la aplicación por estampación más eficiente cuanto la presencia de microcápsulas en la fibra de tejido en las muestras de algodón analizadas, no hubo diferencias significativas en las aplicaciones de las diferentes concentraciones, es decir, las tres fueron eficientes. Para comparar con análisis anteriores, se realizó FTIR en la muestra con la mayor concentración de microcápsulas en g/kg, 50 g/kg. Las comparaciones de la FTIR de las MAEN, de la tela de algodón y de la estampación de 50 g/kg mostraron la similitud de los espectros del tejido aplicado por estampación entre las bandas 2800 cm^{-1} y 3200 cm^{-1} y alrededor de 800 cm^{-1} . Esto puede ser el resultado de la interacción de las MAEN con la tela de algodón. También hubo una diferencia en los espectros en relación con las aplicaciones de impregnación y pulverización entre las bandas de 1800 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} , esto puede

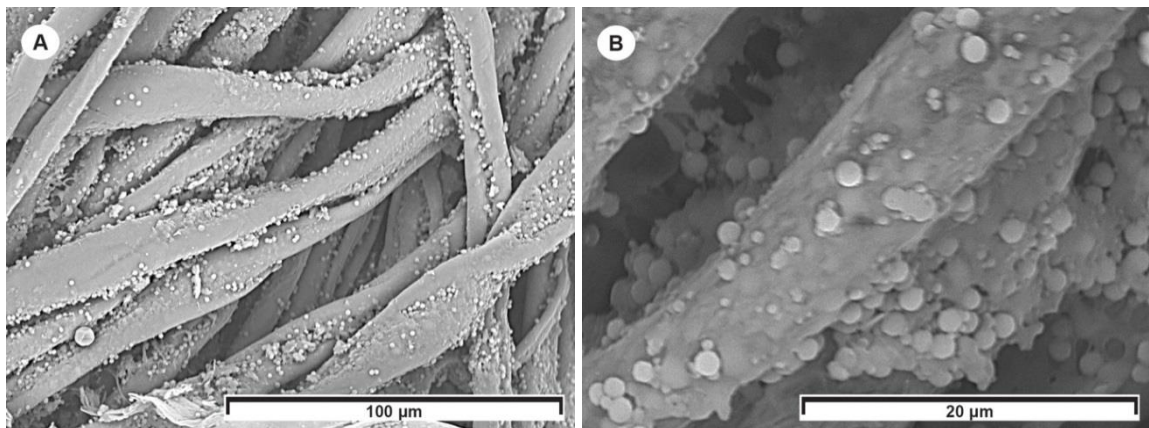
ser el resultado de la interacción entre las microcápsulas y la pasta madre utilizada para la estampación.

- **Prueba de resistencia al frote - estampación**

- Microscopía Electrónica de Barrido

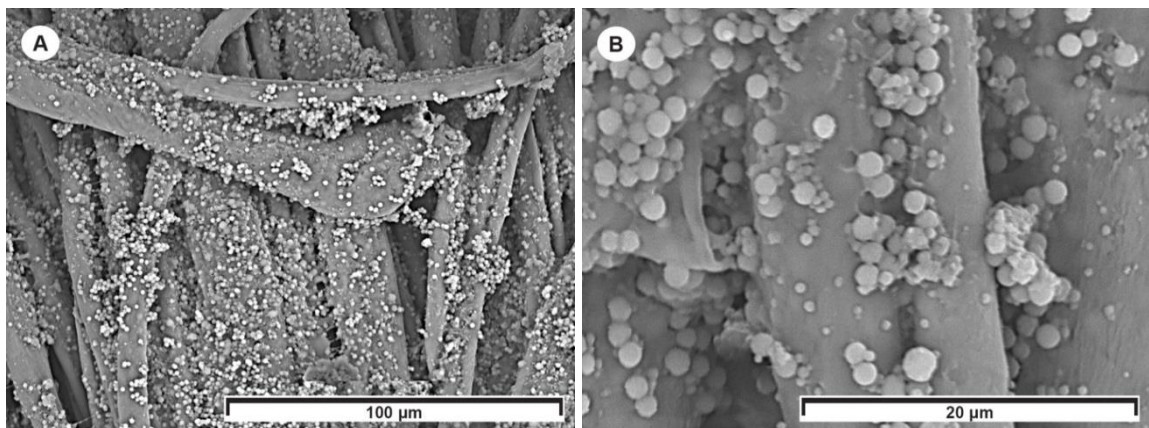
En las Figuras 60 y 61, los resultados de la prueba de resistencia al frote de la aplicación con estampación 50 g/kg con MAEN. Se puede observar por las imágenes al SEM que independiente de la acción de la fricción en el tejido, tanto seco y mojado, no hubo modificación de la morfología de las microcápsulas.

Figura 60 – Imágenes de SEM: (A) y (B) - Prueba de resistencia al Frote Seco - Estampación 50 g/kg.



Fuente: Registro del autor.

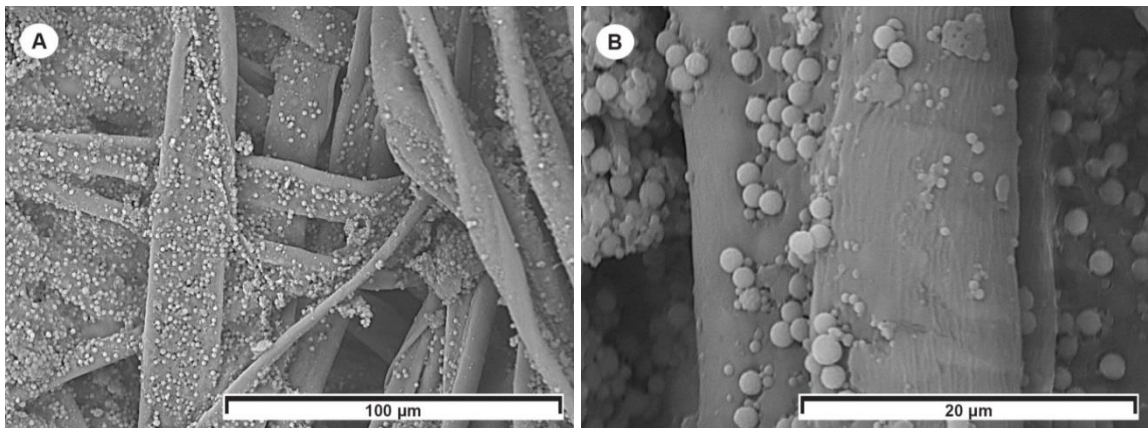
Figura 61 – Imágenes de SEM: (A) y (B) - Prueba de resistencia al Frote Mojada - Estampación 50 g/kg.



Fuente: Registro del autor.

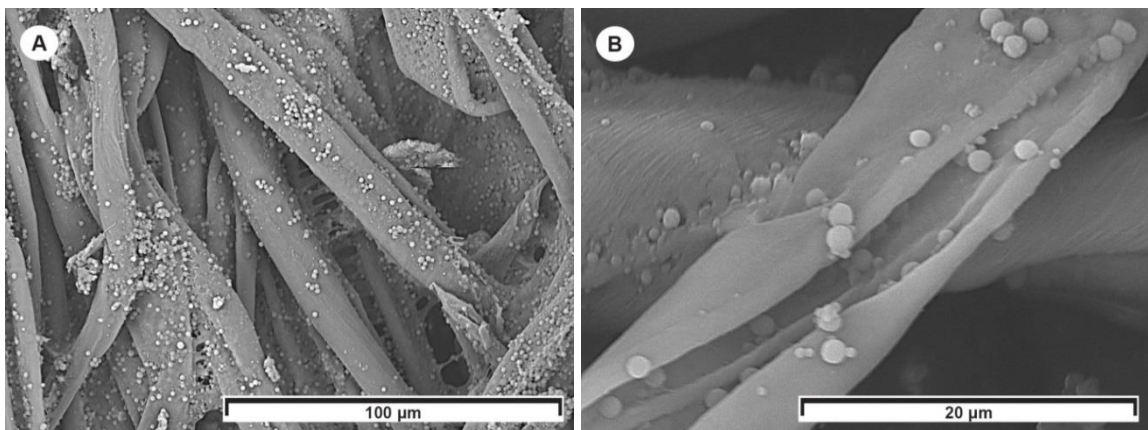
En las Figuras 62 y 63, los resultados de la prueba de resistencia al frote de la aplicación con estampación 25 g/kg con MAEN. Se puede observar por las imágenes al SEM de la Figura 62 (B), que algunas MAEN depositadas en la superficie de la fibra del tejido están aplastadas, esto puede ser resultado de la acción de la fricción. En la Figura 63 no se observó en la muestra analizada cambios en la morfología de las microcápsulas debido a la fricción.

Figura 62 – Imágenes de SEM: (A) y (B) - Prueba de resistencia al Frote Seco - Estampación 25 g/kg.



Fuente: Registro del autor.

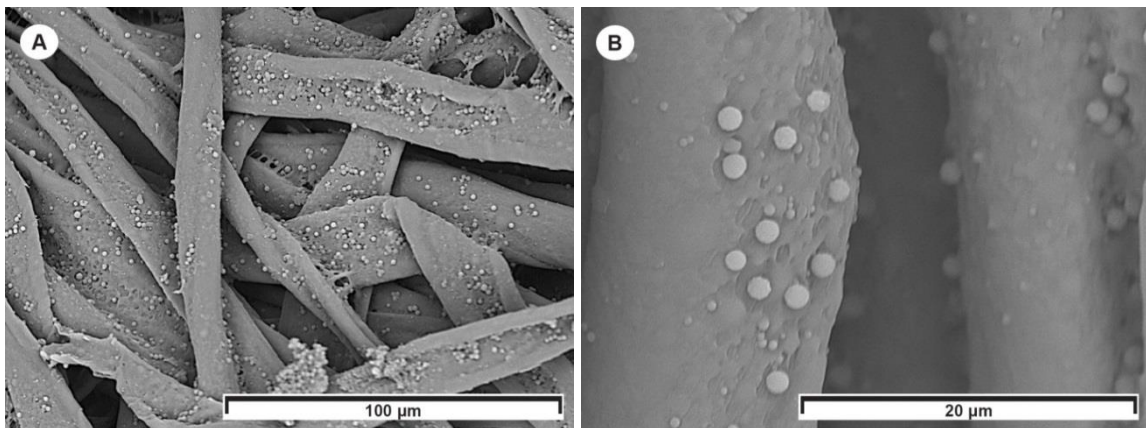
Figura 63 – Imágenes de SEM: (A) y (B) Prueba de resistencia al Frote Mojada – Estampación 25 g/kg.



Fuente: Registro del autor.

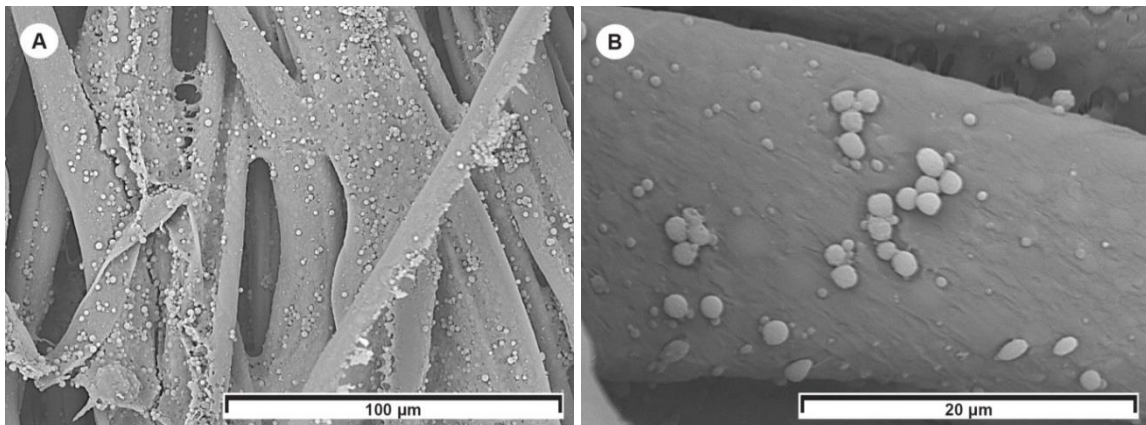
En las Figuras 64 y 65, los resultados de la prueba de resistencia al frote de la aplicación con estampación 12,5 g/kg con MAEN. Se puede observar por las imágenes al SEM que no ocurrieron cambios en la morfología de las microcápsulas debido a la fricción en las muestras analizadas, tanto en la fricción con el tejido seco y mojado.

Figura 64 – Imágenes de SEM: (A) y (B) - Prueba de resistencia al Frote Seco – Estampación 12,5 g/kg.



Fuente: Registro del autor.

Figura 65 – Imágenes de SEM: (A) y (B) - Prueba de resistencia al Frote Mojada - Estampación 12,5 g/kg.



Fuente: Registro del autor.

En los resultados de la prueba de resistencia al frote de la aplicación por estampación de 50 g/kg con MAEN, las imágenes SEM mostraron que, independientemente de la acción de la fricción sobre el tejido seco o mojado, no hubo modificación de la morfología de la microcápsula. Los resultados de la prueba resistencia al frote de la estampación de 25 g/kg con MAEN, en las imágenes SEM, se pueden observar algunas MAEN depositadas en la superficie de la fibra de tejido

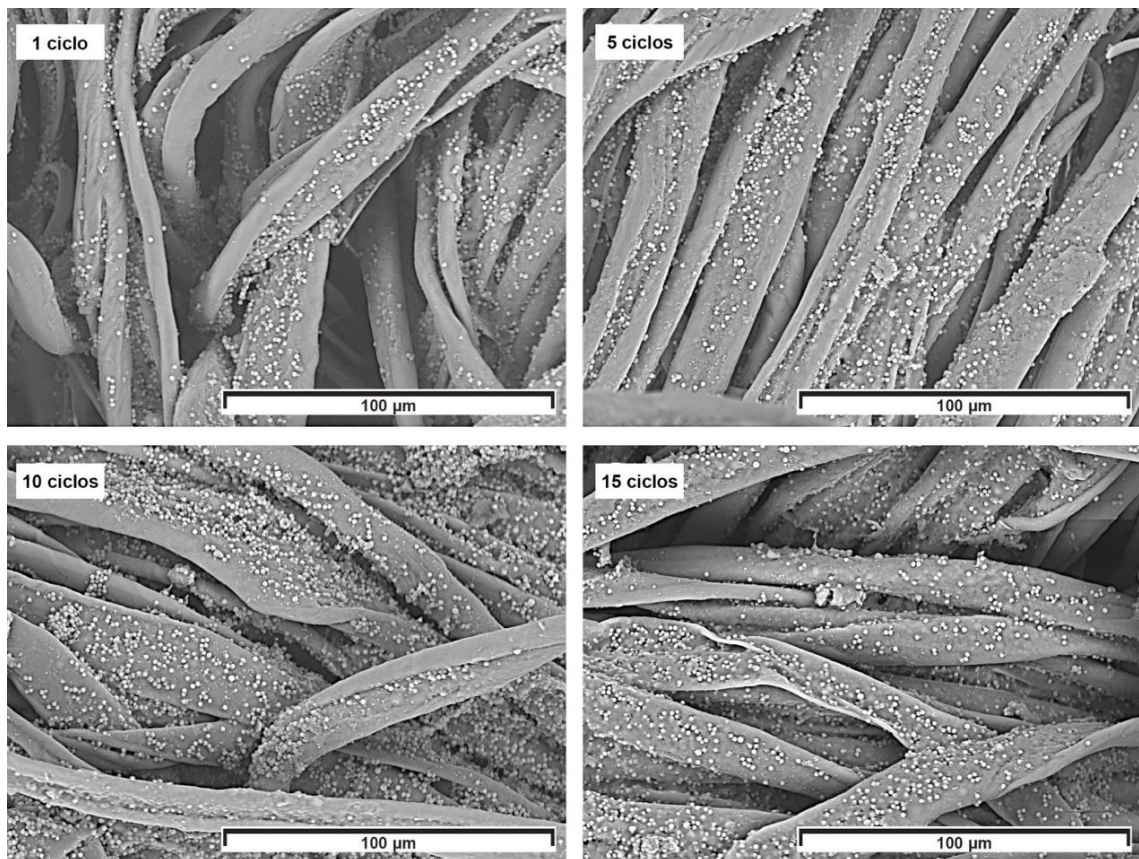
aplanadas, resultado de la acción del frote sobre el tejido seco. En el tejido mojado, no se observaron cambios en la morfología de las microcápsulas debido al frote en la muestra analizada. En la prueba de resistencia al frote de la aplicación por estampación de 12,5 g/kg con MAEN, por medio de imágenes SEM, no se observaron cambios en la morfología de las microcápsulas debido a al frote, sea en el frote del tejido seco o mojado.

- **Prueba de resistencia al lavado - estampación**

- Microscopia Eletrônica de Varredura

En la Figura 66 se presentan los resultados de la prueba de resistencia al lavado de la estampación 50 g/kg. De acuerdo con las imágenes de SEM se puede observar que las MAEN continúan adheridas a la fibra del tejido mezcladas con la pasta base para estampación. Por lo tanto, del primer a el décimo quinto ciclo de lavado, las microcápsulas siguen adheridas a las fibras de los tejidos en las muestras analizadas.

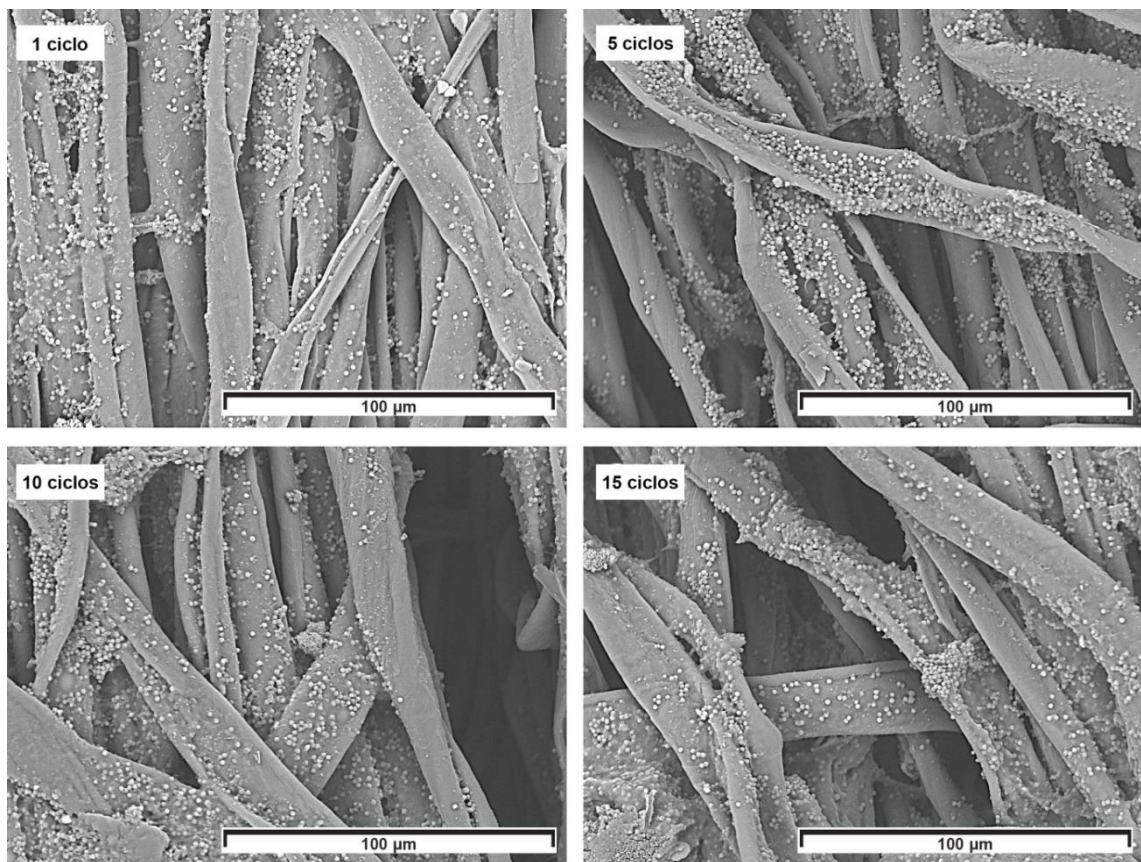
Figura 66 – Imágenes de SEM - Prueba de resistencia al lavado - Estampación 50 g/kg.



Fuente: Registro del autor.

En la Figura 67 se presentan los resultados de la prueba de resistencia al lavado de la estampación 25 g/kg. De acuerdo con las imágenes de SEM se puede observar, del mismo modo que la aplicación de MAEN por estampación 50 g/kg que las MAEN continúan adheridas a la fibra del tejido mezcladas con la pasta base para estampación del primero al quinto ciclo de lavado en las muestras analizadas.

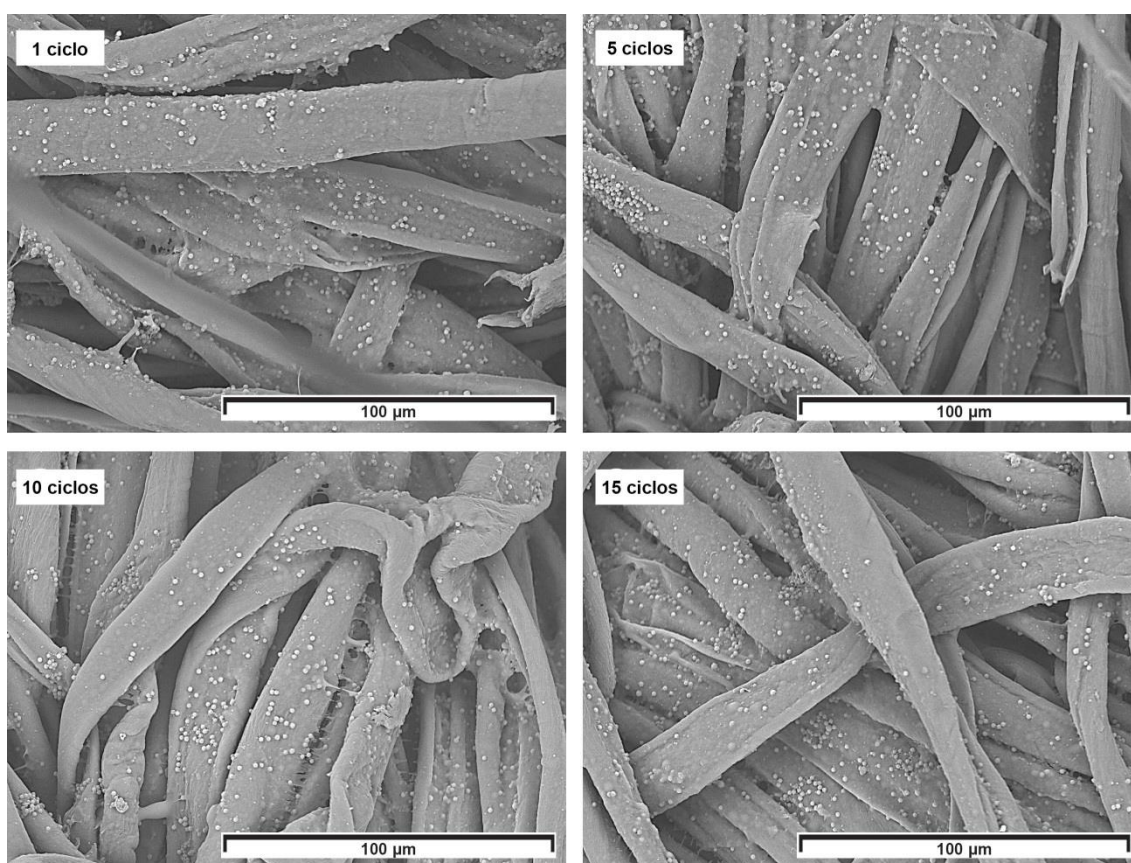
Figura 67 – Imágenes de SEM - Prueba de resistencia al lavado - Estampación 25 g/kg: (A) ampliación de 1000x, (B) ampliación de 5000x.



Fuente: Registro del autor.

En la Figura 68 se presentan los resultados de la prueba de resistencia al lavado de la estampación 12,5 g/kg. De acuerdo con las imágenes de SEM se puede observar que las MAEN también continúan adheridas a la fibra del tejido mezcladas con la pasta base para estampación del primero al quinto ciclo de lavado en las muestras analizadas.

Figura 68 – Imágenes de SEM - Prueba de resistencia al lavado - Estampación 12,5 g/kg.



Fuente: Registro del autor.

Los resultados de la prueba de resistencia al lavado de la estampación de 50 g/kg, 25 g/kg y 12,5 g/kg mostraron, según las imágenes de SEM, que las MAEN permanecen adheridos a la fibra de la tela mezclada con la pasta madre a lo largo de los ciclos de lavado. Aunque en la impregnación y en la pulverización hubo una disminución en las microcápsulas presentes en las muestras, en términos de resistencia al lavado, todas las aplicaciones mostraron resistencia al lavado durante los 15 ciclos, como lo sugiere la norma ISO 105 C06: 2010.

La Tabla 6 muestra los resultados de las aplicaciones en tejido de algodón de MAEN. En la Tabla 6 se destacaron los aspectos analizados en las aplicaciones y ensayos de durabilidad de microcápsulas en tejido de algodón.

Tabla 6 – Resultados de las aplicaciones

Método	Cantidad de microcápsulas	Aplicación	Encapsulación del AEN	Prueba de resistencia al frote		Prueba de resistencia al lavado
				Seco	Mojado	
Impregnación	30 g/L	MAEN y aglomerados de MAEN	FTIR y TGA: sugieren que el AEN ha sido encapsulado. SEM y FIB: diámetro y estructura núcleo-membrana de las MAEN.	MAEN aplanadas	MAEN aplanadas	Disminución de las MAEN a lo largo de los 15 ciclos
	15 g/L			MAEN aplanadas y rotas	MAEN aplanadas	
	7,5 g/L			MAEN aplanadas y rotas	MAEN aplanadas y rotas	
Pulverización	30 g/L	MAEN y aglomerados de MAEN		Sin cambios	Sin cambios	Disminución de las MAEN a lo largo de los 15 ciclos
	15 g/L			MAEN aplanadas	Sin cambios	
	7,5 g/L			MAEN aplanadas	MAEN aplanadas	
Estampación	50 g/kg	MAEN depositadas de manera uniforme		Sin cambios	Sin cambios	No hubo disminución aparente de las MAEN a lo largo de los 15 ciclos
	25 g/kg			MAEN aplastadas	Sin cambios	
	12,5 g/kg			Sin cambios	Sin cambios	

Los análisis se presentan a continuación: la aplicación, el encapsulado del AEN, la prueba de resistencia a fricción (seco y húmedo) y la prueba de resistencia al lavado según el método de aplicación y la cantidad de MAEN aplicado a las muestras.

- Aplicaciones

Independientemente de la cantidad de MAEN aplicada, todas las aplicaciones mostraron, mediante análisis del SEM, MAEN adherido a la fibra del tejido. Pero, las aplicaciones por impregnación y pulverización, independientemente de la cantidad de MAEN, presentaron microcápsulas aglomeradas en la muestra. Por eso, fue necesario seleccionar formulaciones para el análisis FTIR. Así, tanto en la impregnación como en la pulverización se seleccionó la formulación con mayor concentración de microcápsulas en la solución aplicada, 30 g/L, ya que las imágenes

SEM mostraron una mejor visualización de la presencia de microcápsulas impregnadas en las muestras de algodón en relación a las otras concentraciones. La FTIR de las muestras de tejido seleccionadas aplicadas por impregnación y pulverización proporcionó, mediante la comparación, la detección de la similitud de los espectros, lo que indicó la interacción de las MAEN con el tejido de algodón, confirmando la aplicación de las MAEN en el tejido 100 % algodón por ambos métodos.

En las aplicaciones por estampación de MAEN, las imágenes SEM proporcionaron la identificación de la presencia de microcápsulas fijadas con la pasta madre sobre las fibras del tejido. Por eso la pasta madre puede haber sido un factor importante para la distribución de microcápsulas en la superficie del tejido, evitando los aglomerados presentes en la impregnación y pulverización. Del mismo modo las aplicaciones anteriores, la FTIR se realizó en la muestra con mayor concentración de microcápsulas a 50 g/kg. En la FTIR de las MAEN, aplicadas por estampación 50 g/kg, también se observó la similitud de los espectros, resultado de la interacción de las MAEN con el tejido de algodón. También es importante resaltar la diferencia en los espectros en relación a las aplicaciones por impregnación y pulverización entre las bandas de 1800 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} , se cree que puede ser el resultado de la interacción entre las microcápsulas y la pasta madre utilizada para la estampación.

- Encapsulación del AEN

Los análisis de los espectros FTIR permitieron identificar el material de la membrana, MF (espectros entre 3464 cm^{-1} y 3125 cm^{-1} , entre 1504 cm^{-1} y 1462 cm^{-1} , alrededor de 3304 cm^{-1} , alrededor de 1347 cm^{-1} y 1599 cm^{-1} y el pico de vibración alrededor de 1011 cm^{-1}), y las bandas de absorción específicas para el material del núcleo, AEN (alargamiento de los espectros entre 3200 cm^{-1} y 2800 cm^{-1} y entre 800 cm^{-1} y 900 cm^{-1}), por eso, se puede deducir que el material del núcleo y el material de la membrana de las microcápsulas son AEN y resina MF, es decir, el AEN fue encapsulado por la membrana MF. Del mismo modo, el resultado de la TGA también sugirió que la membrana MF encapsuló el AEN, ya que identificó una tasa de pérdida de peso más lenta y en un rango de temperatura más amplio, en comparación con el AEN antes de ser encapsulado. Mediante el análisis de SEM y FIB también es posible determinar la formación de MAEN, esto se debió a dos

aspectos relacionados con la morfología de las MAEN, el primero, el diámetro promedio de las microcápsulas; en segundo, la estructura núcleo-membrana de las MAEN, es decir, el espacio vacío dentro de las MAEN, puede sugerir que el AEN ha sido encapsulado.

- Prueba de frote

Mediante análisis SEM, de las pruebas de frote de la impregnación, pulverización y estampación, se observó que independientemente de la cantidad impregnada en los tejidos, no hubo cambio en la morfología en la mayoría de las microcápsulas por la acción de la fricción en el tejido, independientemente de que esté seco o húmedo el resultado puede indicar que las microcápsulas son estables en los tejidos, porque la forma de las MAEN observados en la fibra del tejido frotado seco o húmedo es similar a la imagen SEM antes de frotar. Lo que se aprecia en algunas imágenes de SEM es la presencia de microcápsulas rotas, trozos de microcápsulas pegados en la fibra y marcas de microcápsulas adheridas antes del frote.

- Prueba de lavado

En la impregnación y en la pulverización, fue observado a través de SEM una disminución de las MAEN en las muestras analizadas, pero al final del decimoquinto ciclo aún se observaba la presencia de microcápsulas en las muestras. En la estampación no hubo tal disminución, es decir, se observaron MAEN en la fibra del tejido a lo largo de los ciclos, esto puede ser el resultado de la adición de pasta madre para la aplicación de microcápsulas. Debido a la presencia de las MAEN independientemente del método de aplicación y la cantidad de MAEN aplicados a las muestras de tejido, hasta el decimoquinto ciclo, se puede considerar que las MAEN mostró resistencia al lavado.

4.2.5 Prueba de actividad antibacteriana

Para la prueba de actividad antibacteriana fue aplicado por impregnación 10 g/L en el tejido algodón. Los resultados de las pruebas de actividad antibacteriana (Tabla 7) de la aplicación por impregnación 10 g/L, no hubo reducción de la actividad antibacteriana para los dos microorganismos (*Escherichia coli* y *Staphylococcus*

aureus). Por tanto, se aumentó la concentración de MAEN para 50 g/L en la aplicación por impregnación, con el fin de incrementar la presencia de AEN en el tejido.

Del mismo modo que en la impregnación de 10 g/L, en los resultados de las pruebas de actividad antibacteriana, también no se observó para la concentración de 50 g/L, reducción de la actividad antibacteriana para ambos microorganismos. Por eso, la concentración se incrementó hasta los 100 g/L de MAEN y se aplicó por impregnación en el tejido algodón.

Para la aplicación por impregnación 100 g/L, en el resultado de la prueba de actividad antibacteriana, no hubo reducción de la actividad antibacteriana para los dos microorganismos. Pero, se procedió a aplicar un frote manual de 10 fricciones, tejido contra tejidos, sobre la prenda previamente a la inoculación de los microorganismos. Según el resultado de la prueba realizada sobre la muestra frotada de 100 g/L, se observó una reducción de la actividad antibacteriana de 5,9 % para *Staphylococcus aureus* y de 26,7 % para *Escherichia coli*. La actividad antibacteriana del AEN también ha sido informada para estos dos microorganismos por Ambrosio *et al.* (2017) y por Goulart *et al.* (2018). Esta misma prueba de frote se aplicó a la muestra tratada con 50 g/L de MAEN y no se pudo apreciar incremento de la actividad antimicrobiana como consecuencia del frote.

En la Tabla 7 los resultados de las pruebas de actividad antibacteriana:

Tabla 7 – Resultados de las pruebas de actividad antibacteriana

Método	Cantidad de microcápsulas	Frote	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>
Impregnación	10 g/L	No	No se observó reducción	No se observó reducción
	50 g/L	No	No se observó reducción	No se observó reducción
	50 g/L	Sí	No se observó reducción	No se observó reducción
	100 g/L	No	No se observó reducción	No se observó reducción
	100 g/L	Sí	5,9 % de reducción	26,7 % de reducción

El resultado para la actividad antimicrobiana en la impregnación 100 g/L se puede relacionar con tres factores: el diámetro medio de las microcápsulas (1,4 μm y 1,8 μm), la cantidad de MAEN aplicadas al tejido y el frote. El diámetro promedio puede indicar una pequeña cantidad de AEN dentro de su núcleo y, por eso, una

mayor cantidad de MAEN aplicada al tejido puede ser necesaria para la liberación del AEN. Es importante mencionar que la reducción de la actividad antibacteriana solo se observó en el tejido de algodón después del frote, lo que puede indicar la liberación del AEN a través del frote.

5 CONCLUSIONES

Se pudo realizar el proceso de síntesis de microcápsulas de aceite esencial de naranja (*Citrus sinensis*) y estudiar su comportamiento cuando se aplica en tejido de algodón. De esta forma, se verificaron las condiciones para el proceso de síntesis de microcápsulas de aceite esencial de naranja con membrana de MF obtenidas por polimerización *in situ* y se analizó su comportamiento para la optimización de aplicaciones por impregnación, pulverización y estampación en tejido 100 % algodón.

El aceite esencial de naranja (*Citrus sinensis*) se utilizó como ingrediente activo de las microcápsulas, ya que es un aceite que tiene características funcionales y propiedades sensoriales. Como características funcionales destaca su función antimicrobiana (AMBROSIO *et al.*, 2017; DEEPIKA, *et al.*, 2018; FISHER; PHILLIPS, 2006; GOULART *et al.*, 2018). La característica funcional de protección contra microorganismos en el aceite esencial de naranja también fue importante para su selección para aplicación en tejido 100% algodón, ya que es una fibra hidrofílica natural, más sensible a la proliferación de microorganismos (ALCÂNTARA; DALVIN, 1996; DONG *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2013). Además, es una alternativa sostenible para aprovechar los residuos de la producción de naranja (ODUNTAN; ARUEYA, 2019).

El **aceite esencial de naranja** (*Citrus sinensis*) seleccionado para la investigación fue adquirido a la empresa Sigma-Aldrich®, extraído mediante el proceso mecánico de prensado en frío. Para su **caracterización** se utilizaron las técnicas de CG, FTIR, TGA y balanza termogravimétrica. Por medio de la CG se identificó 66,29 % de limoneno, principal componente presente en los aceites cítricos, caracterizando la sustancia analizada como un aceite esencial cítrico. La análisis de FTIR del aceite esencial de naranja (*Citrus sinensis*) también detectó la presencia de limoneno en la composición del aceite. Al final, fue posible caracterizar el aceite esencial de naranja (*Citrus sinensis*) por los picos 2918 cm^{-1} , 1644 cm^{-1} , 1436 cm^{-1} e 886 cm^{-1} . El resultado de la TGA mostró que la evaporación del aceite esencial de naranja comenzó a alrededor de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta que alcanzó la evaporación completa a $112\text{ }^{\circ}\text{C}$. A través del gráfico de evaporación, obtenido por la balanza termogravimétrica, se concluyó que al ser expuesto a una temperatura de $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, el

aceite pierde gran parte de su masa en los primeros 30 minutos, resultado de la alta volatilidad de los compuestos presentes en el AEN.

En cuanto al **proceso de síntesis de las microcápsulas**, se utilizó una membrana polimérica de melamina-formaldehído para envolver el núcleo AEN mediante el método de polimerización in situ basado en Hwang *et al.* (2006a, 2006b) e Marcuzzo (2012). La selección de la resina de melamina-formaldehído (MF) para la membrana MAEN tuvo en cuenta los siguientes factores: alta dureza y resistencia mecánica, excelente resistencia térmica, resistencia al agua, resistencia a la intemperie y al aire libre y posibilidad de colorear ilimitada (FEI *et al.*, 2015; HE, *et al.*, 2018). Factores que cuando se usan para proteger los aceites aromáticos aumentan la durabilidad del perfume (HONG; PARK, 1999; HWANG *et al.*, 2006b).

Con el método se realizaron 15 experimentos con diferentes variaciones en la velocidad de agitación mecánica (500 rpm a 3000 rpm) y tiempo de agitación mecánica (15 min a 40 min) en la emulsión. En la polimerización, se variaron la velocidad de agitación mecánica (de 500 rpm a 3000 rpm), el tiempo de agitación mecánica (40 min a 110 min) y la temperatura (50 °C a 70 °C). Al final de las pruebas mediante análisis SEM y FTIR se seleccionó la formulación resultante de la prueba 8, de acuerdo con los siguientes parámetros delimitados en la investigación: emulsión, velocidad de agitación de 500 rpm y tiempo de agitación mecánica de 15 min; polimerización, velocidad de agitación mecánica, 500 rpm, tiempo de agitación mecánica, 40 min y temperatura entre 55 °C y 60 °C.

Las microcápsulas de la prueba 8 (Tabla 1) se caracterizaron por FTIR, TGA, SEM y FIB, los análisis sugirieron que **el AEN ha sido encapsulado**. Los análisis FTIR pudieron identificar el material de la membrana, MF y las bandas de absorción específicas para el material del núcleo, AEN. La TGA también sugirió que la membrana MF encapsulaba el AEN, ya que identificó una tasa de pérdida de peso más lenta y en un rango de temperatura más amplio, en comparación con el AEN antes de ser encapsulado. En consecuencia, los análisis SEM y FIB indicaron la formación de MAEN, pues fue posible visualizar la morfología de las MAEN por medio del diámetro promedio de las microcápsulas (1,4 e 1,8 μm) y la visualización de su estructura núcleo-membrana. Siendo así, se puede deducir que el material del núcleo y el material de la membrana de las microcápsulas son AEN y resina MF, es decir, el AEN fue encapsulado por la membrana MF.

En cuanto a las **aplicaciones**, pruebas de frote y lavado, el análisis de las imágenes SEM mostró la presencia de las MAEN adherido a la fibra del tejido en todos los métodos probados, independientemente de la cantidad. Pero, al comparar las aplicaciones mediante impregnación y pulverización con la estampación, independientemente de la cantidad de MAEN, las imágenes SEM mostraron algunas microcápsulas aglomeradas.

En cuanto a la selección para análisis FTIR, debido a que las imágenes SEM muestran una mejor visualización de las microcápsulas impregnadas en las muestras de tejido 100 % algodón en relación a las otras concentraciones en la impregnación y pulverización, se seleccionó la formulación de 30 g/L, es decir, con más concentración de microcápsulas en la solución. La análisis FTIR de las muestras seleccionadas permitió detectar la similitud de los espectros, lo que indicó la interacción de las MAEN con el tejido de algodón.

Las imágenes SEM de aplicaciones por **estampación** también identificaron la presencia de microcápsulas en las muestras analizadas, se cree que un aspecto importante para la distribución uniforme de las MAEN en las muestras fue la presencia de la pasta madre, que puede haber ayudado a evitar los aglomerados identificados en los otros dos métodos. También se realizó FTIR en la muestra con la mayor concentración de microcápsulas (50 g/kg). Del mismo modo que las aplicaciones anteriores, la FTIR de las MAEN, aplicadas por estampación de 50 g/kg, presentó una similitud de los espectros, resultado de la interacción de las MAEN con el tejido de algodón. La interacción con la pasta madre también se detectó en la FTIR, ya que la gráfica mostró una diferencia en los espectros en relación a las aplicaciones por impregnación y pulverización, resultado de la interacción entre las microcápsulas y la pasta madre utilizada para la estampación.

Las pruebas de **frote y lavado** confirmaron la estabilidad de las MAEN adheridos al tejido, ya que, en las pruebas de frote, la forma de las MAEN observados en la fibra del tejido frotado en seco o húmedo es similar a la imagen SEM antes del frote, aunque en algunas imágenes del SEM hay presencia de microcápsulas rotas, trozos de microcápsulas pegados en la fibra y restos de marcas de microcápsulas adheridas antes del frote. En las pruebas de lavado se puede comprobar del mismo modo que en las aplicaciones la **diferencia entre los métodos de aplicación**. En la *impregnación y pulverización*, aunque se observó una disminución de MAEN en las muestras a través del SEM, al final del

decimoquinto ciclo de lavado, aún existe la presencia de microcápsulas en las muestras. Con relación a la estampación, esta disminución no se produjo de manera significativa, se cree que esto también puede ser el resultado de la adición de pasta madre para la aplicación de microcápsulas. Al final, se puede considerar que las MAEN mostró resistencia al lavado, pues, independientemente del método de aplicación y la cantidad de MAEN aplicado a las muestras, las MAEN resistieron hasta el decimoquinto ciclo de lavado.

En la prueba de **actividad antimicrobiana** en el tejido con impregnación 100 g/L, se observó una reducción del 5,9% para *Staphylococcus aureus* y del 26,7% para *Escherichia coli*, indicando la acción antibacteriana del AEN, que puede estar relacionada con el diámetro promedio de las microcápsulas, la cantidad de MOEL aplicada al tejido y el frote.

Cabe señalar que el AEN es un compuesto volátil y que este hecho provocó que incluso después de frotar el tejido no fue posible percibir el olor característico del AEN. Esta **no percepción del olor de AEN**, de la misma forma que lo comportamiento de la **acción antibacteriana** puede deberse **al tamaño medio de las microcápsulas** (1,4 y 1,8 μm), que en consecuencia tienen un núcleo con poco AEN así como la cantidad de microcápsulas presentes en el tejido. Otro factor importante a informar es que las MAEN cuando se almacena en un recipiente cerrado mantienen el olor característico. Por tanto, son necesarias pruebas organolépticas para mejor determinar la liberación de olor en el MAEN aplicado al tejido de algodón.

Así, se elaboró un informe detallado sobre las pruebas de síntesis, aplicaciones, durabilidad y actividad antibacteriana de las MAEN que, cuando aplicadas al tejido de algodón por los métodos seleccionados, logró resistir 15 ciclos de lavado.

Al final, se enfatiza la importancia de la investigación en verificar las condiciones y analizar la síntesis de microcápsulas para posteriormente estudiar su comportamiento cuando se aplica sobre tejido de algodón por los tres métodos diferentes y en tres concentraciones diferentes de microcápsulas de AEN para cada aplicación, elaborando un informe de forma sistemática y detallada para avanzar en el estudio de la selección de materiales para aplicación en textiles que puedan ser utilizados para el desarrollo de productos innovadores.

6 TRABAJOS FUTUROS

Realizar pruebas con tela de algodón aplicados con MAEN para evaluar la eficacia contra otros microorganismos de las microcápsulas de aceite esencial de naranja (*Citrus sinensis*).

Evaluar el olor en los tejidos de algodón aplicados con MAEN mediante prueba de liberación de fragancia y ensayo organoléptico.

Desarrollar productos con la tela de algodón que utilicen las características funcionales y sensoriales del aceite esencial de naranja (*Citrus sinensis*).

REFERÊNCIAS/REFERENCIAS

- ABDELKADER, M. B. *et al.* New microcapsules based on isosorbide for cosmetotextile: Preparation and characterization. **Industrial crops and products**, v. 123, p. 591-599, 2018.
- ABKENAR, S. S.; MALEK, R. M. A. Preparation, characterization, and antimicrobial property of cotton cellulose fabric grafted with poly (propylene imine) dendrimer. **Cellulose**, n. 10, p. 1701-1714, 2012.
- ALCÂNTARA, M.; DALTIM, D. A química do processamento têxtil. **Química Nova**, São Paulo, v. 3, n. 19, p.320-330, 1996. Disponível em/Disponible en: http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol19No3_320_v19_n3_17.pdf. Acesso em/Acceso en: 11 mar./marzo 2013.
- ALI, B. *et al.* Essential oils used in aromatherapy: A systemic review. **Asian Pacific Journal Of Tropical Biomedicine**, p.1-11, July. 2015. Disponível em/Disponible en: <http://api.elsevier.com/content/article/PII:S2221169115001033?httpAccept=text/xml>. Acesso em/Acceso en: 8 ago./agosto 2015.
- ALOUI, H. *et al.* Efficacy of the combined application of chitosan and Locust Bean Gum with different citrus essential oils to control postharvest spoilage caused by *Aspergillus flavus* in dates. **International Journal of Food Microbiology**, v. 170, 17, p. 21-28, Jan. 2014. Disponível em/Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168160513004893>. Acesso em/Acceso en: 31 jan./enero 2015.
- AMBROSIO, C. M. S. *et al.* Antimicrobial activity of several essential oils on pathogenic and beneficial bacteria. **Industrial Crops and Products**, v. 97, p. 128-136, 2017.
- AZEVEDO, F. R. de; FREIRE, F. das C. O. **Tecnologia de aplicação de defensivos agrícolas**. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2006. Disponível em/Disponible en: <http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CNPAT-2010/10340/1/Dc-102.pdf>. Acesso em/Acceso en: 21 maio/mayo 2015.
- AZIZI, N.; CHEVALIER, Y.; MAJDOUB, M. Isosorbide-based microcapsules for cosmeto-textiles. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 150-157, Jan. 2014. Disponível em/Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669013005797>. Acesso en: 20 fev./feb. 2015.
- BADAWY, M. E. I.; ABDELGALEIL, S. A. M. Composition and antimicrobial activity of essential oils isolated from Egyptian plants against plant pathogenic bacteria and fungi. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 776-782, Jan. 2014. Disponível em/Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669013006808>. Acesso em/Acceso en: 31 jan./enero 2015.
- BAKKALI, F. *et al.* Biological effects of essential oils – A review. **Food and Chemical Toxicology**, v. 46, n. 2, p. 446-475, Feb. 2008. Disponível em/Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0278691507004541>. Acesso en: 31 jan./enero 2015.

- BAKRY, Amr M. *et al.* Microencapsulation of oils: A comprehensive review of benefits, techniques, and applications. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 15, n. 1, p. 143-182, 2016.
- BALDISSERA, M. D. *et al.* Trypanocidal action of tea tree oil (*Melaleuca alternifolia*) against *Trypanosoma evansi* in vitro and in vivo used mice as experimental model. **Experimental Parasitology**, v. 141, p. 21-27, June 2014. Disponível em/Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014489414000411>. Acesso em/ Acceso en: 1 fev./feb. 2015.
- BERETTA, E. M. *et al.* Production, characterization and application of eicosane microcapsules in polyurethane foams as a means to improve thermal comfort of wheelchair users. **Journal of Engineering Science and Technology**, v. 11, n. 12, p. 1818-1834, Dec. 2016. Disponível em/Disponible en: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/188089>. Acesso em/ Acceso en: 20 jan./enero 2020.
- BEZERRA, F. M. *et al.* Assessment of the delivery of citronella oil from microcapsules supported on wool fabrics. **Powder technology**, v. 343, p. 775-782, 2019.
- BOH, B.; SUMIGA, B. Microencapsulation technology and its applications in building construction materials. **RMZ – Materials and Geoenvironment**, v. 55, n. 3, p. 329-344, 2008. Disponível em/Disponible en: http://www.rmz-mg.com/letniki/rmz55/RMZ55_0329-0344.pdf. Acesso em/ Acceso en: 28 jan./enero 2013.
- BÔNE, S. *et al.* Microencapsulated Fragrances in Melamine Formaldehyde Resins. **Chimia International Journal For Chemistry**, v. 65, n. 3, p.177-181, 30 Mar. 2011. Swiss Chemical Society. Disponível em/Disponible en: <http://www.ingentaconnect.com/content/scs/chimia/2011/00000065/00000003/art00008>. Acesso em/ Acceso en: 15 ago./agosto 2013.
- BONET, M. Á. A. *et al.* A comparison between padding and bath exhaustion to apply microcapsules onto cotton. **Cellulose**, v. 22, n. 3, p.2117-2127, Mar. 2015. Springer Science + Business Media.
- BONSIEPE, G. **Design, cultura e sociedade**. São Paulo: Blucher, 2011.
- BOUGHENDJIOUA, H.; DJEDDI, S. Fourier transformed infrared spectroscopy analysis of constituents of lemon essential oils from Algeria. **American Journal of Optics and Photonics**, v. 5, n. 3, p. 30, 2017.
- CALO, J. R. *et al.* Essential Oils as Antimicrobials in Food Systems– A Review. **Food Control**, v. 54, p. 111-119, Aug. 2015. Disponível em/Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodcont.2014.12.040>. Acesso em/ Acceso en 31 jan./enero 2015.
- CAMPOLO, O. *et al.* Effects of inert dusts applied alone and in combination with sweet orange essential oil against *Rhyzopertha dominica* (Coleoptera: Bostrichidae) and wheat microbial population. **Industrial Crops and Products**, v. 61, p. 361-369, Nov. 2014. Disponível em/Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669014004610>. Acesso em/ Acceso en: 31 jan./enero 2015.

CAPABLANCA, Lucía Francés. **Evaluación de las variables que intervienen en el proceso de aplicación de microcápsulas a estructuras textiles**. 2013. 291 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ingeniería Textil e Papelera, Departamento de Ingeniería Textil e Papelera, Universitat Politècnica de València, Alcoi, 2013.

CEYLAN, Ö. *et al.* Combustion characteristics of cellulosic loose fibres. **Fire Mater**, v. 37, n. 6, p.482-490, July 2012. Wiley-Blackwell. Disponível em/Disponible en: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/fam.2147/full>. Acesso em/Acceso en: 15 maio/mayo 2013.

CHEN, C.; CHIANG, C. Preparation of cotton fibers with antibacterial silver nanoparticles. In: **Materials Letters**, n. 62, p. 3607–3609, 2008.

CHUNG, C.; LEE, M.; C., Eun Kyung. Characterization of cotton fabric scouring by FT-IR ATR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, n. 4, p. 417-420, 2004.

DEEPIKA, M. S. *et al.* Combined effect of a natural flavonoid rutin from *Citrus sinensis* and conventional antibiotic gentamicin on *Pseudomonas aeruginosa* biofilm formation. **Food control**, v. 90, p. 282-294, 2018.

DEVALLEN COURT, C. *et al.* Thermogravimetry/Fourier transform infrared coupling investigations to study the thermal stability of melamine formaldehyde resin. **Thermochimica acta**, v. 259, n. 1, p. 143-151, 1995.

DO, T. K. T. *et al.* Authenticity of essential oils. **Trac Trends In Analytical Chemistry**, v. 66, p.146-157, Mar. 2015. Elsevier BV. Disponível em/Disponible en: <http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0165993614002519?httpAccept=text/xml>. Acesso em/Acceso en: 07 maio/mayo 2015.

DONG, C. *et al.* Preparation and properties of cotton fabrics treated with a novel polysiloxane water repellent and flame retardant. **Materials Letters**, v. 152, p.276-279, Aug. 2015. Disponível em/Disponible en: <http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0167577X15005261?httpAccept=text/xml>. Acesso em/Acceso en: 22 jul. 2015.

DYER, J. *et al.* The use of aromasticks at a cancer centre: A retrospective audit. **Complementary Therapies In Clinical Practice**, v. 20, n. 4, p.203-206, Nov. 2014. Elsevier BV. Disponível em/Disponible en: <http://api.elsevier.com/content/article/PII:S1744388113000947?httpAccept=text/xml>. Acesso em/Acceso en: 20 jul. 2015.

EL ASBAHANI, A. *et al.* Essential oils: from extraction to encapsulation. **International journal of pharmaceutics**, v. 483, n. 1-2, p. 220-243, 2015.

EL-RAFIE, H. M. *et al.* Antibacterial and anti-inflammatory finishing of cotton by microencapsulation using three marine organisms. **International journal of biological macromolecules**, v. 86, p. 59-64, 2016.

ESCOBAR, C. F. *et al.* Nanoencapsulation mechanism of fragrant oil: effect of formaldehyde– melamine molar ratio. **Polymer International**, v. 67, n. 2, p. 220-226, 2018.

FAOSTAT, Data. Food and agriculture organization of the United Nations. **Statistical database**, 2019.

FATURI, C. B. *et al.* Anxiolytic-like effect of sweet orange aroma in Wistar rats. **Progress in Neuro-Psychopharmacology and Biological Psychiatry**, v. 34, n. 4, p. 605-609, May 2010. Disponível em/Disponível en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0278584610000679>. Acesso em/Acesso en: 28 jan 2015.

FEI, X. *et al.* Microencapsulation mechanism and size control of fragrance microcapsules with melamine resin shell. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 469, p.300-306, Mar. 2015. Elsevier BV. Disponível em/Disponível en: <http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0927775715000618?httpAccept=text/xml>. Acesso em/Acesso en: 21 maio/mayo 2015.

FERRÁNDIZ, M. *et al.* Microencapsulation of essential oils by interfacial polymerization using polyurea as a wall material. In: **Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences**. Scientific Research Publishing, 2015. p. 165-177.

FERRARA, M.; BENGISU, M. Manufacturing and Processes Related to Chromogenic Materials and Applications. In: **Materials that Change Color**. Springer, Cham, 2014. p. 61-79.

FERREIRA, F. T. R.; VENDRAMIM, J. D.; FORIM, M. R.. Bioatividade de nanoformulações de nim sobre a traça-do-tomateiro. **Ciência Rural**. v. 42, n. 8, p. 1347-1353, 2012.

FISHER, K.; PHILLIPS, C. A. The effect of lemon, orange and bergamot essential oils and their components on the survival of *Campylobacter jejuni*, *Escherichia coli* O157, *Listeria monocytogenes*, *Bacillus cereus* and *Staphylococcus aureus* in vitro and in food systems. **Journal of applied microbiology**, v. 101, n. 6, p. 1232-1240, 2006.

FORGEARINI, J. C. **Desenvolvimento de um spray repelente de insetos de uso têxtil contendo nanocápsulas de núcleo lipídico contendo permetrina**. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

GALVÃO, J. G. *et al.* β -cyclodextrin inclusion complexes containing *Citrus sinensis* (L.) Osbeck essential oil: An alternative to control *Aedes aegypti* larvae. **Thermochimica Acta**, v. 608, p.14-19, May 2015. Elsevier BV. Disponível em/Disponível en: <http://api.elsevier.com/content/article/PII:S004060311500129X?httpAccept=text/xml>. Acesso em/Acesso en: 07 jun. 2015.

GHOSH, S. K. **Functional coatings: by polymer microencapsulation**. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.

GIANNUZZI, L. A.; STEVIE, F. A. (Ed.). **Introduction to focused ion beams: instrumentation, theory, techniques and practice**. Springer Science & Business Media, 2004.

GIRARDI, N. S. *et al.* Microencapsulation of Peumus boldus essential oil and its impact on peanut seed quality preservation. **Industrial Crops and Products**, v. 114, p. 108-114, 2018.

GONSALVES, J. K. M. C. *et al.* Microencapsulação do óleo essencial de Citrus sinensis (L) Osbeck pelo método da coacervação simples. **Scientia Plena**, v. 5, n. 11, 2009.

GOULART, A. L. R. M. *et al.* Atividade antibacteriana do óleo essencial extraído da casca da laranja pêra frente às bactérias da família enterobactereacea. **Acta Biomedica Brasiliensia**, v. 9, n. 2, p. 117-123, 2018.

GRAY, A. *et al.* Determination of microcapsule physicochemical, structural, and mechanical properties. **Particuology**, v. 24, p. 32-43, 2016.

HE, Y. *et al.* Synthesis of melamine-formaldehyde microcapsules containing oil-based fragrances via intermediate polyacrylate bridging layers. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, 2018.

HEKKERT, P.; SCHIFFERSTEIN, H. N. J. Introducing product experience. In: HEKKERT, P.; SCHIFFERSTEIN, H. N. J. **Product Experience**. San Diego: Elsevier, 2008. p. 1-8.

HENRIQUES, A.; VASCONCELOS, C.; CERCA, N.. A importância dos biofilmes nas infecções nosocomiais: O estado da arte. **Arquivos de Medicina**, v. 27, n. 1, p. 27-36, 2013.

HONG, K; PARK, S. Melamine resin microcapsules containing fragrant oil: synthesis and characterization. **Materials Chemistry And Physics**, v. 58, n. 2, p.128-131, Mar. 1999. Elsevier BV. Disponível em/Disponible en: <http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0254058498002636?httpAccept=text/xml>. Acesso em/Acesso en: 15 jun. 2013.

HU, A. *et al.* Preparation of melamine-formaldehyde encapsulated fluorescent dye dispersion and its application to cotton fabric printing. **Coloration Technology**, v. 135, n. 2, p. 103-110, 2019.

HU, J. *et al.* Properties of Aroma Sustained-release Cotton Fabric with Rose Fragrance Nanocapsule. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 19, p. 523–528, July. 2011. Disponível em/Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1004954111600165>. Acesso em/Acesso en: 10 jan./enero 2013.

HWANG, J. *et al.* Factors affecting the characteristics of melamine resin microcapsules containing fragrant oils. **Biotechnology And Bioprocess Engineering**, v. 11, n. 5, p.391-395, Oct. 2006a. Disponível em/Disponible en: <http://link.springer.com/article/10.1007/BF02932304>. Acesso em/Acesso en: 15 maio/mayo 2013.

HWANG, J. *et al.* Preparation and characterization of melamine-formaldehyde resin microcapsules containing fragrant oil. **Biotechnology And Bioprocess**

Engineering, v. 11, n. 4, p.332-336, Aug. 2006b. Disponível em/Disponible en: <http://link.springer.com/article/10.1007/BF03026249#page-1>. Acesso em/Acesso en: 15 maio/mayo 2013.

HYLDGAARD, M.; MYGIND T.; MEYER, R. L. Essential Oils in Food Preservation: Mode of Action, Synergies, and Interactions with Food Matrix Components. **Frontiers in Microbiology**, v. 3, n. 2, 2012.

INA, M. *et al.* The design of wrinkled microcapsules for *enhancement* of release rate. **Journal of colloid and interface science**, v. 478, p. 296-302, 2016.

JIAO, S. *et al.* Preparation and Application in Ink of Aromatic Microspheres. In: **Advances in Graphic Communication, Printing and Packaging**. Springer, Singapore, 2019. p. 806-812.

JONES, S. J. **Fashion Design**: manual do estilista. São Paulo: Cosac Naify. 2005.

KALITA, Ranjan Dutta *et al.* Extraction and characterization of microcrystalline cellulose from fodder grass; *Setaria glauca* (L) P. Beauv, and its potential as a drug delivery vehicle for isoniazid, a first line antituberculosis drug. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 108, p. 85-89, 2013.

KATIKI, L. M. *et al.* Synergistic interaction of ten essential oils against *Haemonchus contortus* in vitro. **Veterinary parasitology**, v. 243, p. 47-51, 2017.

KAUR, R. *et al.* Potential use of polymers and their complexes as media for storage and delivery of fragrances. **Journal of controlled release**, 2018.

KIM, S. **Handbook of Marine Macroalgae**: Biotechnology and Applied Phycology. Wiley. 2012.

KIM, S.; LEE, D. Toxicity of basil and orange essential oils and their components against two coleopteran stored products insect pests. **Journal of Asia-Pacific Entomology**, v. 17, n. 1, p. 13-17, March 2014. Disponível em/Disponible en: <http://www.science direct.com/science/article/pii/S122686151300085X>. Acesso em/Acesso en: 15 abr. 2014.

KOZICKI, M. *et al.* Facile and durable antimicrobial finishing of cotton textiles using a silver salt and UV light. **Carbohydrate polymers**, v. 91, n. 1, p. 115-127, 2013.

LEE, C. *et al.* Correlations of the components of tea tree oil with its antibacterial effects and skin irritation. **Journal Of Food And Drug Analysis**, v. 21, n. 2, p.169-176, June 2013. Elsevier BV. Disponível em/Disponible en: <http://api.elsevier.com/content/article/PII:S1021949813000082?httpAccept=text/xml>. Acesso em/Acesso en: 21 jul. 2014.

LIU, J. *et al.* Study on the grafting of chitosan–gelatin microcapsules onto cotton fabrics and its antibacterial effect. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 109, p. 103-108, Sep. 2013. Disponível em/Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927776513002270>. Acesso em/Acesso en: 21 fev./feb. 2015.

LÖBACH, B. **Design Industrial**: bases para configuração dos produtos industriais. São Paulo: Edgard Blücher, 2001.

LONG, Y. *et al.* Composite microcapsules with enhanced mechanical stability and reduced active ingredient leakage. **Particuology**, v. 26, p. 40-46, 2016.

MANTHEY, John A. Fourier transform infrared spectroscopic analysis of the polymethoxylated flavone content of orange oil residues. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 54, n. 9, p. 3215-3218, 2006.

MARCUZZO, L. C. **Obtenção, caracterização e aplicação de microcápsulas em espumas de poliuretano visando o conforto térmico para potencial uso na tecnologia assistiva**. 2012. 80 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Design, Escola de Engenharia e Faculdade de Arquitetura, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012. Disponível em/Disponível en: <http://hdl.handle.net/10183/60722>. Acesso em/Acesso en: 11 maio/mayo 2014.

MERLINE, D. J.; VUKUSIC, S.; ABDALA, A. A. Melamine formaldehyde: curing studies and reaction mechanism. **Polymer journal**, v. 45, n. 4, p. 413, 2013.

MILOŠEVIĆ, R. *et al.* The characterization of microcapsules printed by screen printing and coating technology. **Journal of Graphic Engineering and Design**, v. 8, n. 1, p. 45, 2017.

MONLLOR, P; BONET, M. A; CASES, F. Characterization of the behaviour of flavour microcapsules in cotton fabrics. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 6, p. 2481–2490, June 2007. Disponível em/Disponível en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001430570700211X>. Acesso em/Acesso en: 28 jan./enero 2013.

NELSON, G. Application of microencapsulation in textiles. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 242, n. 1, p. 55-62, 2002. Disponível em/Disponível en: <http://www.tipo.org.tw/docs/fup/%EF%BC%88%E9%86%AB20%EF%BC%89Application%20of%20microencapsulation%20in%20textiles.pdf>. Acesso em/Acesso en: 8 maio/mayo 2014.

NELSON, G. Microencapsulated colourants for technical textile application. In: **Advances in the Dyeing and Finishing of Technical Textiles**. Woodhead Publishing, 2013. p. 78-104.

NENGGUO, T.; JIA, L.; ZHOU, H. Anti-fungal activity of Citrus reticulata Blanco essential oil against *Penicillium italicum* and *Penicillium digitatum*. **Food Chemistry**, v. 153, p. 265-271, 15 June 2014. Disponível em/Disponível en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814613019389>. Acesso em/Acesso en: 31 jan./enero 2015.

NEUBAUER, Martin P.; POEHLMANN, Melanie; FERY, Andreas. Microcapsule mechanics: From stability to function. **Advances in colloid and interface science**, v. 207, p. 65-80, 2014.

NORMAN, D. A. **Design Emocional**: por que adoramos (ou detestamos) os objetos do dia-a-dia. Rio de Janeiro: Rocco, 2008.

ODUNTAN, A. O.; ARUEYA, G. L. Design, formulation, and characterization of a potential 'whole food' using fibre rich orange (*Citrus sinensis Lin*) pomace as base. **Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre**, v. 17, p. 1-8, 2019.

OLLIER, R. P.; ALVAREZ, V. A. Synthesis of epoxy-loaded poly (melamine-formaldehyde) microcapsules: effect of pH regulation method and emulsifier selection. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 520, p. 872-882, 2017.

PAN, X. *et al.* Size and strength distributions of melamine-formaldehyde microcapsules prepared by membrane emulsification. *Powder technology*, v. 227, p. 43-50, 2012.

PAN, Y. *et al.* Effect of genipin crosslinked layer-by-layer self-assembled coating on the thermal stability, flammability and wash durability of cotton fabric. **Carbohydrate polymers**, v. 206, p. 396-402, 2019.

PARK, S.; SHIN, Y.; LEE, J.. Preparation and Characterization of Microcapsules Containing Lemon Oil. **Journal Of Colloid And Interface Science**, v. 241, n. 2, p.502-508, Sept. 2001. Elsevier BV. Disponível em/Disponível en: <http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0021979701977276?httpAccept=text/xml>. Acesso em/Acesso en: 20 jul. 2013.

PEÑA, B. *et al.* Preparation and characterization of polysulfone microcapsules for perfume release. **Chemical Engineering Journal**, n. 179, p. 394-403, 2012. Disponível en: www.elsevier.com/locate/cej. Acesso em/Acesso en: maio/mayo 2014.

PORRAS-SAAVEDRA, Josefina *et al.* Chemical components distribution and morphology of microcapsules of paprika oleoresin by microscopy and spectroscopy. **Food hydrocolloids**, v. 81, p. 6-14, 2018.

PRAKASH, B. *et al.* Plant essential oils as food preservatives to control moulds, mycotoxin contamination and oxidative deterioration of agri-food commodities – Potentials and challenges. **Food Control**, v. 47, p. 381-391, Jan. 2015. Disponível em/Disponível en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956713514004083>. Acesso em/Acesso en: 31 jan./enero 2015.

PRATA, A. S.; GROSSO, C. R. F. Production of microparticles with gelatin and chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v. 116, p. 292-299, Feb. 2015. Disponível em/Disponível en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861714002975>. Acesso em/Acesso en: 1 mar./marzo 2015.

PURWAR, R. Antimicrobial textiles. In: *The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology*. **Woodhead Publishing**, 2019. p. 281-306.

RAVANFAR, R.; COMUNIAN, T. A.; ABBASPOURRAD, A. Thermoresponsive, water-dispersible microcapsules with a lipid-polysaccharide shell to protect heat-sensitive colorants. **Food hydrocolloids**, v. 81, p. 419-428, 2018.

RAZZAGHI, S. E. *et al.* Operational efficiencies of six microwave based extraction methods for orange peel oil. **Journal of food engineering**, v. 241, p. 26-32, 2019.

REGNIER, S. *et al.* Application of essential oils as multi-target fungicides for the control of *Geotrichum citri-aurantii* and other postharvest pathogens of citrus. **Industrial Crops and Products**, v. 61, p. 151-159, Nov. 2014. Disponível em/Disponível en: <http://www.science-direct.com/science/article/pii/S092666901400332X>. Acesso em/Acesso en: 31 jan./enero 2015.

RODRIGUES, S.N. *et al.* Scentfashion®: Microencapsulated perfumes for textile application. In: **Chemical Engineering Journal**, n. 149, p. 463-472, 2009. Disponível em/Disponível en: www.elsevier.com/locate/cej. Acesso em/Acesso en: 13 maio/mayo 2013.

RODRIGUEZ, Julia *et al.* Current encapsulation strategies for bioactive oils: From alimentary to pharmaceutical perspectives. **Food Research International**, v. 83, p. 41-59, 2016.

ROSSI, W. S. **Estudo de aplicações e testes de durabilidade de microcápsulas em tecidos**. 2012. 113 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Design, Escola de Engenharia/faculdade de Arquitetura, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012. Disponível em/Disponível en: <http://hdl.handle.net/10183/76173>. Acesso em/Acesso en: 15 jun. 2017.

ROSSI, Y. E., PALACIOS, S. M. Fumigant toxicity of *Citrus sinensis* essential oil on *Musca domestica* L. adults in the absence and presence of a P450 inhibitor. **Acta Tropica**, v. 127, n. 1, p. 33-37, Jul. 2013. Disponível em/Disponível en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001706X13000776>. Acesso em/Acesso en: 28 jan 2015.

RUIZ, B., FLOTATS, X. Citrus essential oils and their influence on the anaerobic digestion process: An overview. **Waste Management**, v. 34, n. 11, p. 2063-2079, Nov. 2014. Disponível em/Disponível en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X14002827>. Acesso em/Acesso en: 31 jan./enero 2015.

RYTWO, G.; ZAKAI, R.; WICKLEIN, B. The Use of ATR-FTIR Spectroscopy for Quantification of Adsorbed Compounds. **Journal Of Spectroscopy**, p.1-8, 2015. Hindawi Publishing Corporation. Disponível em/Disponível en: <http://downloads.hindawi.com/journals/jspec/2015/727595.pdf>. Acesso em/Acesso en: 07 maio/mayo 2015.

SAEKI, Y; TANAKA, Y. Effect of inhaling fragrances on relieving pricking pain. **International Journal Of Aromatherapy**, v. 15, n. 2, p.74-80, 2005. Elsevier BV. Disponível em/Disponível en: <http://api.elsevier.com/content/article/PII/S0962456205000147?httpAccept=text/xml>. Acesso em/Acesso en: 20 jul. 2015.

SAIFULLAH, Md *et al.* Micro and nano encapsulation, retention and controlled release of flavor and aroma compounds: A critical review. **Trends in Food Science & Technology**, 2019.

SALAÜN, F. Microencapsulation technology for smart textile coatings. In: **Active Coatings for Smart Textiles**. Woodhead Publishing, 2016. p. 179-220.

SALAÜN, F.; VROMAN, I.; ELMAJID, I. A novel approach to synthesize and to fix microparticles on cotton fabric. **Chemical engineering journal**, v. 213, p. 78-87, 2012.

SALAZAR, Gerson Javier Torres *et al.* Phytochemical characterization of the *Baccharis dracunculifolia* DC (Asteraceae) essential oil and antibacterial activity evaluation. **Industrial crops and products**, v. 122, p. 591-595, 2018.

SALEM, V. **Tingimento Têxtil: fibras, conceitos e tecnologias**. São Paulo: Blucher, 2010.

SÁNCHEZ, P. *et al.* Development of thermo-regulating textiles using paraffin wax microcapsules. **Thermochimica Acta**, v. 498, n. 1–2, p. 16-21, Jan. 2010. Disponível em/Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603109003529>. Acesso em/Acesso en: 21 fev./feb 2015.

SANSUKCHAREARNPON, A. *et al.* High loading fragrance encapsulation based on a polymer-blend: preparation and release behavior. **Int J Pharm**, v. 391, n. 1-2, p. 267-273, May 2010. Disponível em/Disponible en: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20170720>. Acesso em/Acesso en: 21 fev./feb 2015.

SANTOS, R. C. V. *et al.* Antimicrobial activity of tea tree oil nanoparticles against American and European foulbrood diseases agents. **Journal of Asia-Pacific Entomology**, v. 17, n. 3, p. 343-347, Sep. 2014. Disponível em/Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226861514000284>. Acesso em/Acesso en: 1 fev./feb 2015.

SARASWATHI, R.; KRISHNAN, P.N.; DILIP, C. Antimicrobial activity of cotton and silk fabric with herbal extract by micro encapsulation. **Asian Pacific Journal of Tropical Medicine**, v. 3, n. 2, p. 128-132, Feb. 2010. Disponível em/Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S199576451060051X>. Acesso em/Acesso en: 21 fev./feb 2015.

SARI, A. *et al.* Micro/nano-encapsulated n-heptadecane with polystyrene shell for latent heat thermal energy storage. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 126, p. 42-50, July 2014. Disponível em/Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024814001548>. Acesso em/Acesso en: 21 fev./feb 2015.

SCHULZ, H. *et al.* Quantitative Analysis of Various Citrus Oils by ATR/FTIR and NIR-FT Raman Spectroscopy. **Appl. Spectrosc**, 56, p. 117-124, 2002. Disponível em/Disponible en: <http://proxy.osapublishing.org/as/abstract.cfm?uri=as-56-1-117>. Acesso em/Acesso en: 31 jan./enero 2014.

SCHÜTTE, S. *et al.* Affective meaning: The Kansei Engineering approach. In: HEKKERT, P.; SCHIFFERSTEIN, H. N. J. **Product Experience**. San Diego: Elsevier, 2008. p. 477–496.

SHAH, M. Microbial degradation of Reactive Orange M2R dye by bacterial consortium ETL-A. **J Microb Biochem Technol**, v. 8, n. 6, p. 483-487, 2016.

SHAHID-UL-ISLAM; SHAHID, M.; MOHAMMAD, F.. Perspectives for natural product based agents derived from industrial plants in textile applications – a review. **Journal Of Cleaner Production**, v. 57, p.2-18, Oct. 2013. Elsevier BV. Disponível em/Disponível en: <http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0959652613003855?httpAccept=text/xml>. Acesso em/Acesso en: 22 jul. 2015.

SITES, D. S. *et al.* Controlled Breathing With or Without Peppermint Aromatherapy for Postoperative Nausea and/or Vomiting Symptom Relief: A Randomized Controlled Trial. **Journal of PeriAnesthesia Nursing**, v. 29, Is. 1, p. 12-19, Feb. 2014. Disponível em/Disponível en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1089947213004954>. Acesso em/Acesso en: 28 jan./enero 2015.

SOARES-LATOURE, E. M. *et al.* Environmentally benign 100 % bio-based oligoamide microcapsules. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 524, p. 193-203, 2017.

SOLOMON, B. *et al.* Microencapsulation of citronella oil for mosquito-repellent application: Formulation and in vitro permeation studies. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 80, Jan. 2012, p. 61–66, 2012. Disponível em/Disponível en: <http://www.science direct.com/science/article/pii/S0939641111002402>. Acesso em/Acesso en: jan./enero 2013.

SON, K.; YOO, D. I.; SHIN, Y. Fixation of vitamin E microcapsules on dyed cotton fabrics. **Chemical Engineering Journal**, v. 239, p. 284-289, Mar. 2014. Disponível em/Disponível en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894713015052>. Acesso em/Acesso en: 31 jan./enero 2015.

SOUZA, M. E. de *et al.* Antimycobacterial and antifungal activities of Melaleuca alternifolia oil nanoparticles. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 24, n. 5, p. 559-560, 2014. Disponível em/Disponível en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1773224714501050>. Acesso em/Acesso en: 1 fev./feb 2015.

SPECOS, M. *et al.* Microencapsulated citronella oil for mosquito repellent finishing of cotton textiles. **Transactions of the Royal Society of Tropical Medicine and Hygiene**, v. 104, n. 10, p. 653-658, 2010.

STEVENSEN, C. J. **Aromatherapy in dermatology**. Clinics In Dermatology, v. 16, n. 6, p.689-694, Nov. 1998. Elsevier BV. Disponível em/Disponível en: <http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0738081X98000583?httpAccept=text/xml>. Acesso em/Acesso en: 21 jul. 2014.

SUN, D. *et al.* Aided regeneration system of aged asphalt binder based on microcapsule technology. **Construction and Building Materials**, v. 201, p. 571-579, 2019.

TAJKARIMI, M. M.; IBRAHIM, S. A.; CLIVER, D. O. Antimicrobial herb and spice compounds in food. *Food Control*, v. 21, n. 9, p.1199-1218, Sept. 2010. Disponível em/Disponível en: <http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0956713510000459?httpAccept=text/xml>. Acesso em/Acesso en: 20 set./sept. 2015.

TEIXEIRA, C. S. N. R. *et al.* Characterization and evaluation of commercial fragrance microcapsules for textile application. **Journal of the Textile Institute**, v. 103, n. 3, p. 269-282, 2012. Disponível em/Disponível en: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00405000.2011.566312>. Acesso em/Acesso en: 13 maio/mayo 2013.

TOMSIC, B. *et al.* Biodegradability of cellulose fabric modified by imidazolidinone. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, n. 3, p.478-488, June 2007. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.carbpol.2007.01.003. Disponível em/Disponível en: <http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0144861707000379?httpAccept=text/xml>. Acesso em/Acesso en: 20 ago./agosto 2014.

UEKI, S. *et al.* Effectiveness of aromatherapy in decreasing maternal anxiety for a sick child undergoing infusion in a paediatric clinic. **Complementary Therapies in Medicine**, v. 22, Is. 6, p. 1019-1026, Dec. 2014. Disponível em/Disponível en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0965229914001496>. Acesso em/Acesso en: 29 mar 2015.

UGUR, Ş. S.; SARIİŞİK, M.; AKTAŞ, A. H. The fabrication of nanocomposite thin films with TiO₂ nanoparticles by the layer-by-layer deposition method for multifunctional cotton fabrics. **Nanotechnology**, v. 21, n. 32, p. 325603, 2010.

USACHEV, E. V. *et al.* Antiviral activity of tea tree and eucalyptus oil aerosol and vapour. **Journal Of Aerosol Science**, v. 59, p.22-30, May 2013. Elsevier BV. Disponível em/Disponível en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021850213000086>. Acesso em/Acesso en: 11 maio/mayo 2014.

VAN LANGENHOVE, L; PAUL, R. Insect repellent finishes for textiles. In: PAUL, R. (Ed.) **Functional Finishes for Textiles: Improving Comfort, Performance and Protection**, UK: Elsevier (Woodhead Publishing), 2014. p. 333–360.

VAN VUUREN, S. F. *et al.* Essential oil composition and antimicrobial interactions of understudied tea tree species. **South African Journal Of Botany**, v. 92, p.7-14, May 2014. Elsevier BV. Disponível em/Disponível en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254629914000076>. Acesso em/Acesso en: 14 maio/mayo 2015.

VELÁZQUEZ-NUÑEZ, M. J. *et al.* Antifungal activity of orange (*Citrus sinensis* var. *Valencia*) peel essential oil applied by direct addition or vapor contact. **Food Control**, v. 31, is. 1, p. 1-4, May 2013. Disponível em/Disponível en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956713512005294>. Acesso em/Acesso en: 28 jan./enero 2014.

VELMURUGAN, P. *et al.* Encapsulation of orange and lavender essential oils in chitosan nanospherical particles and its application in leather for aroma enrichment. **Surfaces and Interfaces**, v. 9, p. 124-132, 2017.

VILA, M. M.; CHAUD, M. V.; BALCÃO, V. M. Microencapsulation of Natural Anti-Oxidant Pigments. **Microencapsulation and Microspheres for Food Applications**, p. 369–389, 2015.

VIUDA-MARTOS, Y. M. *et al.* Antifungal activity of lemon (*Citrus lemon* L.), mandarin (*Citrus reticulata* L.), grapefruit (*Citrus paradisi* L.) and orange (*Citrus sinensis* L.) essential oils. **Food Control**, v. 19, is. 12, p. 1130-1138, Dec. 2008. Disponível em/Disponível en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956713507002629>. Acesso em/Acesso en: 28 jan./enero 2014.

WAD, H. **Arquivo**: Silketrykk.svg. 2007. Disponível em/Disponível en: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Silketrykk.svg>. Acesso em/Acesso en: 20 ago. /agosto 2018.

WALENTOWSKA, J., FOKSOWICZ-FLACZYK, J., Thyme essential oil for antimicrobial protection of natural textiles. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 84, p. 407-411, Oct. 2013. Disponível em/Disponível en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2012.06.028>. Acesso em/Acesso en: 31 jan./enero 2015.

WANG, C. X.; CHEN, Sh. L. Aromachology and its Application in the Textile Field. **Fibres & Textiles in Eastern Europe**, v. 13, n. 6, p. 41-44, 2005. Disponível em/Disponível en: http://www.fibtex.lodz.pl/54_14_41.pdf. Acesso em/Acesso en: 12 maio/mayo 2013.

WILLIAMS, L. Essential oils with high antimicrobial activity for therapeutic use. **International Journal Of Aromatherapy**, v. 8, n. 4, p.30-40, 1998. Elsevier BV. Disponível em/Disponível en: [http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0962-4562\(98\)80079-9?httpAccept=text/xml](http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0962-4562(98)80079-9?httpAccept=text/xml). Acesso em/Acesso en: 21 jul. 2015.

WU, J. *et al.* Modulatory effects of aromatherapy massage intervention on electroencephalogram, psychological assessments, salivary cortisol and plasma brain-derived neurotrophic factor. **Complementary Therapies in Medicine**, v. 22, n. 3, p. 456-462, June 2014. Disponível em/Disponível en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0965229914000582>. Acesso em/Acesso en: 28 jan 2015.

XU, S. *et al.* The effect of polybenzimidazole coating on the morphology and abrasion of silk screen stencil film. **Progress in Organic Coatings**, v. 131, p. 11-16, 2019.

YEH, K. *et al.* Release model of alginate microcapsules containing volatile tea-tree oil. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 380, is. 1–3, p. 152-155, 5 May 2011.

YIP, J.; LUK, M. Y. A. Microencapsulation technologies for antimicrobial textiles. In: **Antimicrobial Textiles**. Woodhead Publishing, 2016. p. 19-46.

YUAN, Li *et al.* Synthesis and characterization of microencapsulated dicyclopentadiene with melamine–formaldehyde resins. **Colloid and Polymer Science**, v. 285, n. 7, p. 781-791, 2007.

YUEN, C. M. Chitosan microcapsules loaded with either miconazole nitrate or clotrimazole, prepared via emulsion technique. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, n. 3, p. 795-801, July 2012. Disponível em/Disponível en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861712003517>. Acesso em/Acceso en: 28 jan./enero 2014.

ZHANG, Y.; WANG, X.; WU, D. Design and fabrication of dual-functional microcapsules containing phase change material core and zirconium oxide shell with fluorescent characteristics. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 133, p. 56-68, Feb 2015. Disponível em/Disponível en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024814005662>. Acesso em/Acceso en: 1 mar./marzo 2015.

ZHAO, H. *et al.* Controlling the size of fragrance microcapsules using designed agitator paddles: Experiment and CFD simulation. **Particuology**, v. 43, p. 38-45, 2019.

ZHOU, F. *et al.* Affect prediction from physiological measures via visual stimuli. **International Journal of Human-Computer Studies**, v. 69, p. 801–819, Dec. 2011. Disponível em/Disponível en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1071581911000929>. Acesso em/Acceso en: 28 jan./enero 2014.

ZHOU, Y. *et al.* Preparation and application of melamine-formaldehyde photochromic microcapsules. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 188, p. 502-512, 2013.

Apêndice A – Testes preliminares - Síntese das microcápsulas de óleo essencial de laranja + triglicerídeos de cadeia média com tensoativo CTAB e Tween 20

1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

1.1 MATERIAIS EMPREGADOS

Os materiais utilizados foram: óleo essencial de laranja (*Citrus sinensis*), originário da Califórnia, adquirido da empresa Sigma-Aldrich®; tensoativo CTAB (brometo de cetiltrimetilamônio) e tween 20 (polissorbato 20); formaldeído e ácido acético glacial, da Panreac Applichem ITW Companies; melamina, da Alfa Aesar, Johnson Mathey Company; óleo fixo triglicérides do ácido cáprico e caprílico ou TCM (triglicerídeos de cadeia média), adquirido da empresa Delaware® e trietanolamina, da VWR International.

1.2 MÉTODOS EMPREGADOS

As microcápsulas foram obtidas utilizando-se o método de polimerização *in situ* conforme apresentado por Hwang *et al.* (2006a, 2006b) e Marcuzzo (2012). Para o preparo da emulsão foi colocado em um béquer jaquetado de 600 mL, 200 mL de água deionizada com o tensoativo (2 g). A mistura foi agitada em um agitador mecânico (Fisatron 713D), após a agitação foi adicionado 4,6 mL de óleo essencial de laranja (*Citrus sinensis*) e 2,4 mL de TCM, a mistura foi levada para o ultrassom (Cole Parmer modelo CV33) a uma amplitude de 60 % durante 15 minutos. Foi feito o ajuste do pH para 4,5 utilizando uma solução de ácido acético 90 %, para essa conferência foram utilizadas fitas medidoras de pH. A emulsão foi reservada. O pré-polímero foi preparado em outro béquer de 50 mL contendo 7 mL de água deionizada e 6 mL de formaldeído, após foi utilizado um agitador magnético (TE-085) com temperatura de 70 °C, mantendo-se a agitação branda foi adicionada a melamina (2,5 g). Com uma solução de trietanolamina 60 % o pH foi ajustado para 8,5, para essa conferência foram utilizadas fitas medidoras de pH. O pré-polímero foi reservado. Foi utilizada uma proporção de 2:1 de OEL e TCM, pois, o objetivo é encapsular o óleo de laranja, por isso, foi utilizado em maior quantidade na mistura.

Para a preparação das microcápsulas o béquer jaquetado contendo a emulsão foi conectado ao banho termostático com temperatura de 70 °C. Essa emulsão foi submetida a um agitador mecânico a 500 rpm. Durante essa agitação o pré-polímero foi adicionado lentamente à emulsão com o auxílio de uma pipeta descartável. Após a adição do pré-polímero o timer do agitador mecânico foi ajustado para 1h e 30 min e sua velocidade para 100 rpm, ajustando também o pH para 9,0 com uma solução de trietanolamina 60 %, para essa conferência foram utilizadas fitas medidoras de pH. Passadas 1h e 30 min da agitação, a solução foi colocada em uma centrífuga (Marca Quimis, Centrífuga para tubos) em sua velocidade máxima por pelo menos 30 min para a separação de fases. As microcápsulas foram filtradas e lavadas com água deionizada em um papel filtro com a utilização de uma bomba de vácuo. Após as microcápsulas foram levadas ao dessecador (ARSEC) para a secagem.

1.3 TÉCNICAS INSTRUMENTAIS EMPREGADAS

Os procedimentos experimentais foram realizados no Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LDSM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), no Laboratório de Engenharia Têxtil da Universidade Politécnica de Valência (UPV), campus Alcoi e no Centro de microscopia da Universidade de Valência (UV).

As técnicas instrumentais utilizadas foram microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão, para caracterizar a morfologia das microcápsulas. Para as análises foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), FEI modelo Phenom (Fei, Oregon, Estados Unidos) da (UPV) e o Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET), JEM modelo 1010 – 100 kV com câmera digital AMT RX80 (JEOL, Estados Unidos) da (UV).

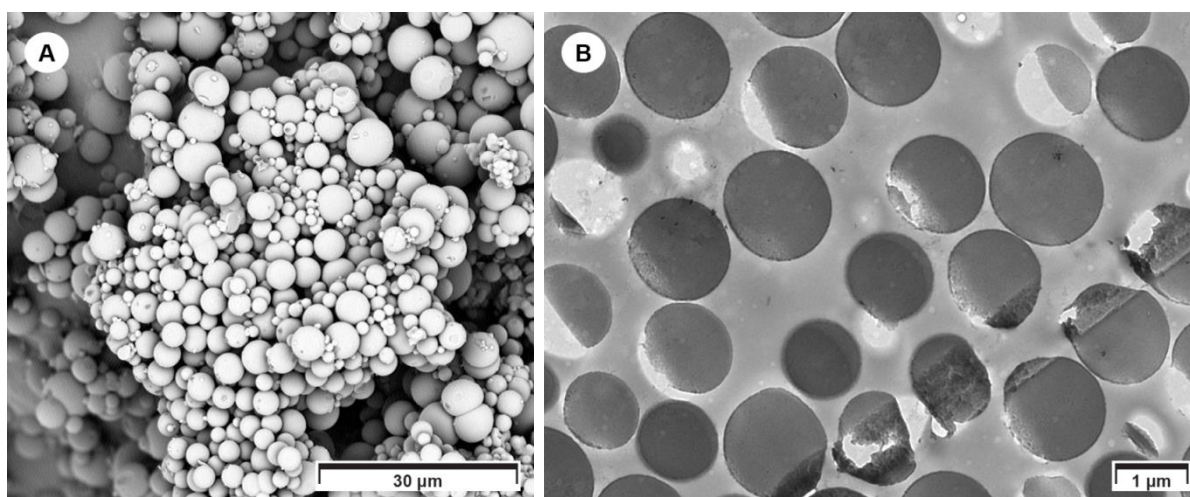
Do mesmo modo que o MEV, segundo Gray *et al.* (2016), a microscopia eletrônica de transmissão usa um feixe de elétrons de alta energia para transmitir a imagem. Sendo assim, o MET também pode ser utilizado para analisar a morfologia das partículas por meio da caracterização estrutural, investigação da distribuição, além de permitir a identificação de estruturas internas (GRAY, *et al.*, 2016; FALSAFI *et al.*, 2020). Além disso, o MET tem uma resolução maior que o MEV, mas, entre as desvantagens de seu uso, segundo Gray *et al.* (2016) e Falsafi *et al.* (2020), estão: a

necessidade de ser realizado em alto vácuo para evitar colisões entre elétrons e moléculas de ar; e o trabalho empregado e o custo para a preparação da amostra, o que causa demora, por isso, seu uso deve ser considerado somente quando absolutamente necessário.

2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1(A), a imagem de MEV das MOEL com OEL+TCM com CTAB. Pode-se observar que houve formação de microcápsulas aglomeradas. Mas, na imagem de MET, Figura 1(B), é possível visualizar que as microcápsulas estão maciças.

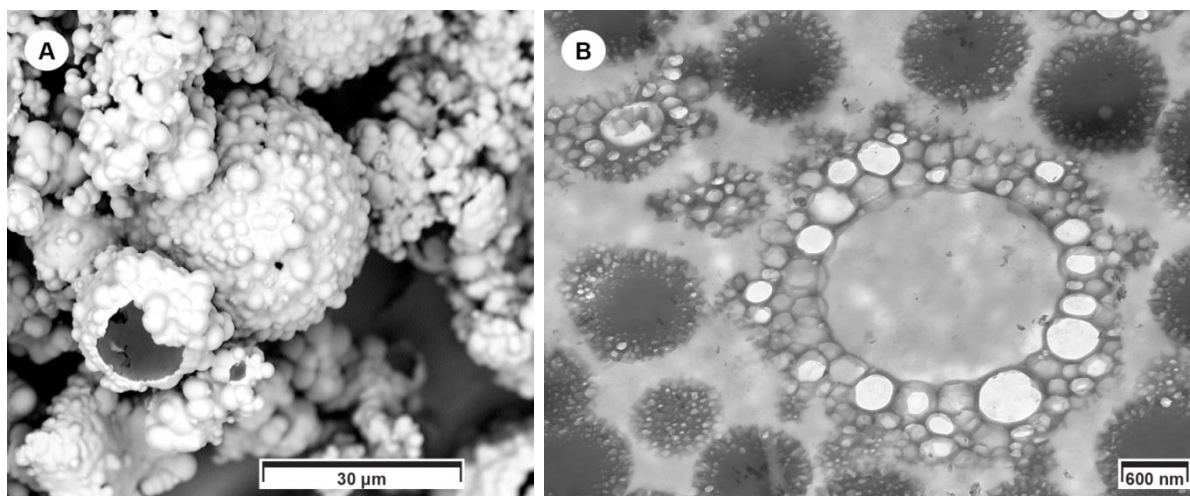
Figura 1: Microcápsulas com óleo de laranja + triglicerídeos de cadeia média + CTAB
(A) Imagem de MEV e (B) Imagem de MET



Fonte: Registro do autor.

Na Figura 2(A), a imagem de MEV das MOEL com OEL+TCM com Tween 20. Pode-se observar que houve formação de múltiplas microcápsulas aglomeradas em formato esférico. Na imagem de MET, Figura 2(B), também é possível visualizar os aglomerados, mas, diferente da Figura 1(B) observa-se a estrutura multinuclear e que algumas microcápsulas estão maciças com múltiplas microcápsulas ao seu redor.

Figura 2: Microcápsulas com óleo de laranja + triglicerídeos de cadeia média + Tween 20
(A) Imagem de MEV e (B) Imagem de MET



Fonte: Registro do autor.

3 CONCLUSÕES

Ao final dos testes preliminares, foi possível compreender o comportamento do TCM e dos tensoativos (CTAB e Tween 20) quando adicionado na emulsão.

Com relação ao TCM, por meio das imagens analisadas, foi possível observar que em relação aos testes sem a adição de TCM (conforme Tabela 1, no corpo do trabalho) não contribuiu para melhorar a síntese das MOEL. Por isso, optou-se por seguir os testes sem adição de TCM.

Quanto aos tensoativos, por meio dos testes preliminares, foi possível observar pelas análises de MEV e MET que a adição de CTAB as MOEL mesmo apresentando morfologia esférica, estão maciças. Quando adicionado o tensoativo Tween 20, o resultado é a formação de microcápsulas aglomeradas multinúcleo irregulares e algumas apresentam-se aglomeradas multinúcleo irregulares em torno de microcápsulas maciças.

Em virtude desses resultados preliminares, foram realizados a partir daqui, testes sem adição de TCM e com o tensoativo Tween 80 e com variações de velocidade e de tempo de agitação na emulsão e de velocidade e de tempo de agitação mecânica e de temperatura na polimerização.

REFERÊNCIAS

FALSAFI, S. R. *et al.* Morphology and microstructural analysis of bioactive-loaded micro/nanocarriers via microscopy techniques; CLSM/SEM/TEM/AFM. **Advances in Colloid and Interface Science**, p. 102166, 2020.

GRAY, A. *et al.* Determination of microcapsule physicochemical, structural, and mechanical properties. **Particuology**, v. 24, p. 32-43, 2016.

HWANG, J. *et al.* Factors affecting the characteristics of melamine resin microcapsules containing fragrant oils. **Biotechnology And Bioprocess Engineering**, v. 11, n. 5, p.391-395, Oct. 2006a. Disponível em: <http://link.springer.com/article/10.1007/BF02932304>. Acesso em: 15 maio 2013.

HWANG, J. *et al.* Preparation and characterization of melamine-formaldehyde resin microcapsules containing fragrant oil. **Biotechnology And Bioprocess Engineering**, v. 11, n. 4, p.332-336, Aug. 2006b. Disponível em: <http://link.springer.com/article/10.1007/BF03026249#page-1>. Acesso em: 15 maio 2013.

MARCUZZO, L. C. **Obtenção, caracterização e aplicação de microcápsulas em espumas de poliuretano visando o conforto térmico para potencial uso na tecnologia assistiva.** 2012. 80 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Design, Escola de Engenharia e Faculdade de Arquitetura, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/60722>. Acesso em: 11 maio 2014.

Apéndice A - Pruebas preliminares - Síntesis de microcápsulas de aceite esencial de naranja + triglicéridos de cadena media con tensioactivo CTAB y Tween 20

1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

1.1 MATERIALES EMPLEADOS

Los materiales utilizados fueron: aceite esencial de naranja (*Citrus sinensis*), originario de la California, adquirido de la empresa Sigma-Aldrich®; tensioactivo CTAB (bromuro de cetiltrimetilamonio) y tween 20 (polisorbato 20); formaldehído y ácido acético glacial, de la Panreac Applichem ITW Companies; melamina, de la Alfa Aesar, Johnson Mathey Company; aceite fijo de triglicéridos del ácido cáprico y caprílico o TCM (triglicéridos de cadena media), adquirido de la empresa Delaware® y trietanolamina, de la VWR International.

1.2 MÉTODOS EMPLEADOS

Las microcápsulas se obtuvieron mediante el método de polimerização *in situ* conforme presentado por Hwang *et al.* (2006a, 2006b) y Marcuzzo (2012). Para la preparación de la emulsión, se colocó en un becker encamisado de 600 mL, 200 mL de agua desionizada con el tensioactivo (2 g). La mezcla se agitó en un agitador mecánico (Fisatron 713D), después de agitar se añadió 4,6 mL de aceite esencial de naranja (*Citrus sinensis*) y 2,4 mL de TCM, la mezcla se tomó para ultrasonido (Cole Parmer modelo CV33) a una amplitud de 60 % durante 15 minutos. Se realizó el ajuste del pH para 4,5 usando una solución de ácido acético 90 %, para ello se utilizaron cintas medidoras de pH. Se reservó la emulsión. El precondensado se preparó en otro becker de 50 mL contiendo 7 mL de agua desionizada y 6 mL de formaldehído, después se utilizó un agitador magnético (TE-085) con una temperatura de 70 °C, manteniendo la agitación suave, se agregó melamina (2,5 g). Con una solución de trietanolamina al 60 % se ajustó el pH a 8,5, para ello se utilizaron cintas medidoras de pH. El precondensado fue reservado. Se utilizó una proporción de 2:1 AEN y TCM, ya que el objetivo es encapsular el aceite de naranja, por lo que se utilizó en mayor cantidad en la mezcla.

Para la preparación de las microcápsulas, el becker encamisado que contiene la emulsión se conectó al baño termostático a una temperatura de 70 °C. Esta emulsión se sometió a un agitador mecánico a 500 rpm. Durante esta agitación, el precondensado se añadió lentamente a la emulsión con la ayuda de una pipeta desechable. Después de añadir el precondensado, se fijó el temporizador del agitador mecánico en 1 hora y 30 minutos y su velocidad en 100 rpm, ajustando también el pH a 9,0 con una solución de trietanolamina al 60 %, para ello se utilizaron cintas de medición de pH. Después de 1h y 30 min de agitación, la solución se colocó en una centrífuga (marca Quimis, Centrifuge para tubos) a su velocidad máxima durante al menos 30 min para la separación de fases. Las microcápsulas fueron filtradas y lavadas con agua desionizada sobre un papel de filtro usando una bomba de vacío. Después, las microcápsulas se llevaron al desecador (ARSEC) para su secado.

1.3 TÉCNICAS INSTRUMENTALES EMPLEADAS

Los procedimientos experimentales se realizaron en el Laboratorio de Diseño y Selección de Materiales (LDSM) de la Universidad Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), en el Laboratorio de Ingeniería Textil de la Universidad Politécnica de Valencia (UPV), campus de Alcoi y en el Centro de Microscopía de Universidad de Valencia (UV).

Las técnicas instrumentales utilizadas fueron microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión, para caracterizar la morfología de las microcápsulas. Para los análisis se utilizó el Microscópio Electrónico de Barrido (SEM, del inglés, *Scanning Electron Microscopy*), modelo FEI Phenom (Fei, Oregon, Estados Unidos) de la (UPV) y el Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET), modelo JEM 1010 - 100 kV con cámara digital AMT RX80 (JEOL, Estados Unidos) de la (UV).

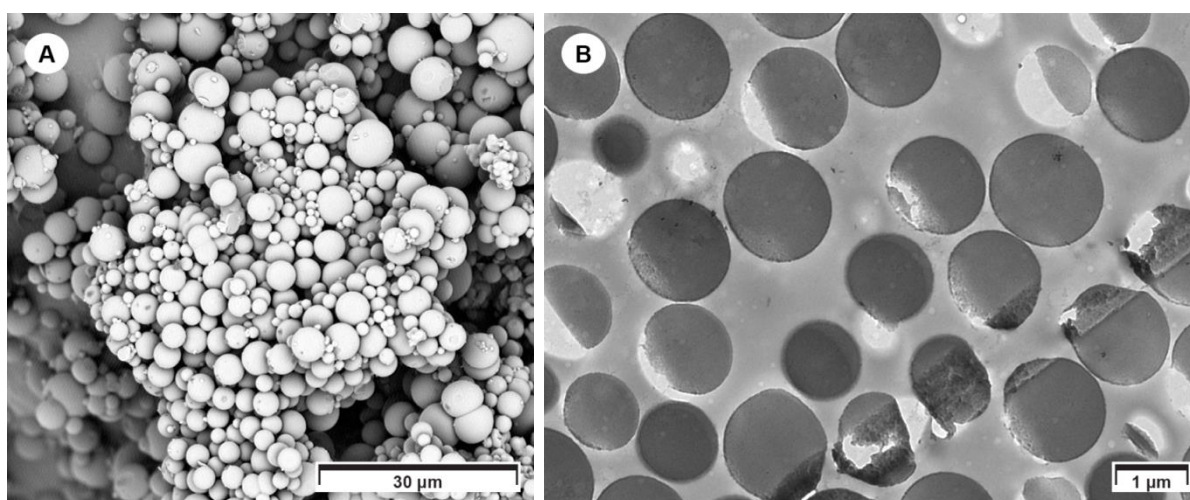
De la misma forma que el SEM, según Gray *et al.* (2016), la microscopía electrónica de transmisión utiliza un haz de electrones de alta energía para transmitir la imagen. Siendo así, el MET también se puede utilizar para analizar la morfología de las partículas mediante caracterización estructural, investigación de distribución, además de permitir la identificación de estructuras internas (GRAY, *et al.*, 2016; FALSAFI *et al.*, 2020). Además, el MET tiene una resolución más alta que el SEM,

pero, entre las desventajas de su uso, según Gray *et al.* (2016) y Falsafi *et al.* (2020), son: la necesidad de realizarse en alto vacío para evitar colisiones entre electrones y moléculas de aire; la mano de obra empleada y el costo de preparación de la muestra, lo que provoca demoras, por eso, su uso debe considerarse solo cuando sea absolutamente necesario.

2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 (A), la imagen SEM de las MAEN con AEN + TCM con CTAB. Puede verse que hubo formación de microcápsulas aglomeradas. Pero, en la imagen MET, Figura 1 (B), es posible ver que las microcápsulas están macizas.

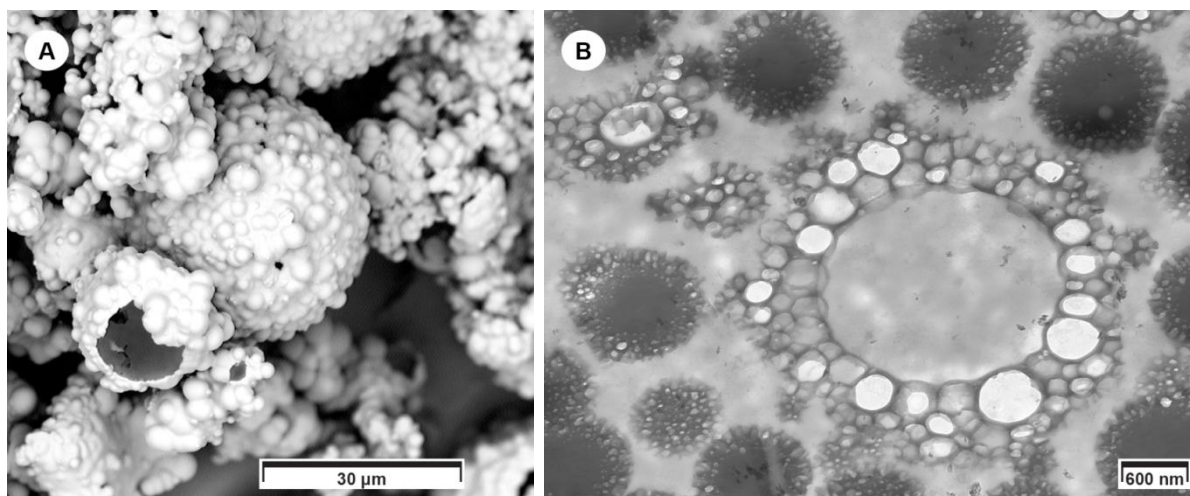
Figura 1: Microcápsulas con aceite de naranja + triglicéridos de cadena media + CTAB
(A) imagen SEM y (B) imagen MET



Fuente: Registro del autor.

En la Figura 2 (A), la imagen de SEM de las MAEN con AEN + TCM con Tween 20. Se puede observar que hubo la formación de múltiples microcápsulas aglomeradas de forma esférica. En la imagen de MET, Figura 2 (B), también es posible visualizar los aglomerados, pero, diferente de la Figura 1 (B), se observa la estructura multinuclear y que algunas microcápsulas son macizas con múltiples microcápsulas a su alrededor.

Figura 2: Microcápsulas con aceite de naranja + triglicéridos de cadena media + Tween 20
(A) imagen de SEM y (B) imagen de MET



Fuente: Registro del autor.

3 CONCLUSIONES

Al final de las pruebas preliminares, fue posible comprender el comportamiento de TCM y de los tensioactivos (CTAB y Tween 20) cuando añadidos a la emulsión. Con respecto al TCM, a través de las imágenes analizadas, se pudo observar que en relación a las pruebas sin la adición de TCM (según la Tabla 1, en el cuerpo del trabajo), no contribuyó a mejorar la síntesis de las MAEN. Por lo tanto, se decidió seguir las pruebas sin la adición TCM.

En cuanto a los tensioactivos, a través de pruebas preliminares, se pudo observar a través de los análisis SEM y MET que la adición de CTAB a las MAEN, incluso con morfología esférica, están macizas. Cuando se añade el tensioactivo Tween 20, el resultado es la formación de microcápsulas aglomeradas multinúcleo irregulares y algunas tienen aglomerados multinúcleo irregulares alrededor de microcápsulas macizas.

A la vista de estos resultados preliminares, a partir de aquí se realizaron ensayos sin añadir TCM y con el tensioactivo Tween 80 y con variaciones de velocidad y tiempo de agitación en la emulsión y velocidad y tiempo de agitación mecánica y temperatura en la polimerización.

REFERENCIAS

FALSAFI, S. R. *et al.* Morphology and microstructural analysis of bioactive-loaded micro/nanocarriers via microscopy techniques; CLSM/SEM/TEM/AFM. **Advances in Colloid and Interface Science**, p. 102166, 2020.

GRAY, A. *et al.* Determination of microcapsule physicochemical, structural, and mechanical properties. **Particuology**, v. 24, p. 32-43, 2016.

HWANG, J. *et al.* Factors affecting the characteristics of melamine resin microcapsules containing fragrant oils. **Biotechnology And Bioprocess Engineering**, v. 11, n. 5, p.391-395, Oct. 2006a. Disponible en: <http://link.springer.com/article/10.1007/BF02932304>. Acceso en: 15 mayo 2013.

HWANG, J. *et al.* Preparation and characterization of melamine-formaldehyde resin microcapsules containing fragrant oil. **Biotechnology And Bioprocess Engineering**, v. 11, n. 4, p.332-336, Aug. 2006b. Disponible en: <http://link.springer.com/article/10.1007/BF03026249#page-1>. Acceso en: 15 mayo 2013.

MARCUZZO, L. C. **Obtenção, caracterização e aplicação de microcápsulas em espumas de poliuretano visando o conforto térmico para potencial uso na tecnologia assistiva.** 2012. 80 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Design, Escola de Engenharia e Faculdade de Arquitetura, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/60722>. Acceso em: 11 mayo 2014.