

Mestrado Integrado em Engenharia Química

***Produção de Fibras Têxteis com Libertação
Controlada de Odores***

Tese de Mestrado

de

Sara Andreia da Rocha Severo

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

CeNTI - Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes



Orientador na FEUP: Prof. Fernando Pereira

Orientador no CeNTI: Nelson Cardoso



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

FEUP

Departamento de Engenharia Química

fevereiro de 2016

Agradecimentos

Começo por agradecer ao *CeNTI - Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes* a oportunidade criada para o desenvolvimento deste projeto.

Gostaria de agradecer especificamente ao orientador do *CeNTI* por toda a orientação dada e pelo apoio ao longo destes meses, um bem haja ao Nelson Cardoso. Gostaria ainda de deixar um obrigada ao Engenheiro Nelson Durães e um agradecimento particular ao Professor Fernando Pereira por todos os conhecimentos partilhados e pela ajuda no desenvolvimento desta dissertação.

Aos colaboradores do *CeNTI* um muito obrigada por toda a ajuda prestada ao longo destes meses, em particular à Diana Azevedo que tornou a estadia no laboratório muito mais animada e que deu nova vida à música do *Tetris*, à Anabela Carvalho pela sua boa disposição e ajuda, e um muito obrigada à Anabela Martins e ao seu pequeno chinês por todo o tempo comigo despendido e por todo o conhecimento partilhado.

Aos meus colegas estagiários no *CeNTI* uma palavra de apreço por todas as ideias trocadas, pela companhia ao longo deste percurso e pelas horas de distração partilhadas. Um destaque especial à Filipa Cruz pela fonte sem fim de paciência e ao João Oliveira por tornar mais descontraída as horas passadas à secretária.

Numa outra vertente, aos meus pais, um agradecimento muito sentido pela paciência durante todos estes anos, pelas palavras de incentivo, todas as lições de vida e a por me terem possibilitado a melhor educação possível.

Aos meus amigos um obrigado por me terem ajudado a tornar na pessoa que sou, pela amizade em geral e por todo o apoio prestado ao longo destes anos. Um brinde especial ao Ricardo Matos, Ricardo Costa, Diogo Costa e Mafalda Koppensteiner pelos nove anos de amizade. À Alberta Mendes um obrigada especial por todo o incentivo e pela amizade sem fim. À Inês Guimarães, à Liliana Pais um obrigada pelas novas experiências e por tornarem a minha estada na faculdade algo que para sempre carregarei junto a mim.

E por fim, à Ana Isabel Carvalho por tudo.

Resumo

O presente trabalho teve como principal objetivo o desenvolvimento de fibras têxteis com capacidade de liberação controlada de odores.

A introdução de fibras com esta capacidade no mercado é vista pelas empresas como uma nova oportunidade de negócio, não só no setor têxtil, mas também no mercado dos ambientadores.

No que toca a processos de encapsulação de fragrâncias, estes são comumente utilizados hoje em dia em diversas indústrias. Neste projeto, a fragrância em estudo foi o óleo essencial de lavanda, para a qual foram testados quatro agentes encapsulantes: as sílicas porosas, as β -ciclodextrinas, o acetato de celulose e a α -celulose. Quanto à base polimérica para a produção de fibras, estudou-se o polietileno, o polipropileno, o tereftalato de butileno e duas formas distintas do polímero polissuccinato de butileno, *PBS MD 1020* e *PBS MD 3020*.

A estabilidade térmica dos polímeros foi analisada com recurso a ensaios termogravimétricos e de calorimetria diferencial de varrimento. Adicionalmente, com recurso à microscopia ótica foi ainda possível avaliar a influência de diferentes velocidades de arrefecimento na sua estrutura cristalina. Com base nos resultados obtidos, o polietileno e o *PBS MD 3020* foram selecionados como matrizes poliméricas.

Paralelamente, a fragrância foi encapsulada nos diferentes agentes e a sua liberação foi estudada com recurso à cromatografia gasosa. A capacidade de encapsulação dos diferentes agentes e estabilidade térmica foram estudadas através de análises termogravimétricas. Devido à sua elevada estabilidade térmica e capacidade de encapsulação de cerca de 75% em massa, selecionou-se a sílica porosa como o agente encapsulante a utilizar. Após formar o complexo entre a fragrância e a sílica porosa numa razão de 75:25, procedeu-se à fase de composição de polímeros para os materiais selecionados. Os compostos produzidos apresentavam 1% de complexo para 99% de polímero. Estes compostos foram posteriormente utilizados na etapa de extrusão de fibras, onde se produziram fibras com geometria *sheath-core* numa razão de massa de 50:50. O composto constitui a camada externa da fibra sendo o núcleo formado pelo polímero sem fragrância. Tendo-se verificado que, na prática, foi possível produzir fibras com 0,0017% em massa de lavanda.

As propriedades mecânicas das fibras produzidas, assim como a capacidade de liberação da fragrância foram avaliadas, concluindo-se que a fragrância alterou o seu odor nas etapas de processamento do polietileno, mantendo-se inalterada no caso da fibra de *PBS*. Assim, embora as suas propriedades mecânicas careçam de otimização, as fibras de *PBS* apresentam-se como o melhor resultado obtido, cumprindo o principal objetivo deste trabalho.

Palavras Chave (Tema): Liberação Controlada, Fragrância, Agente Encapsulante, *PE*, *PBS*.

Abstract

The main objective of this project was to develop textile fibers able to controllably release fragrances.

Inserting fibers with this ability in the market is seen by companies as a new business opportunity, not only in the textile industry but also in the air fresheners market.

When it comes to encapsulation processes, these are used daily in several industries. In this project, the fragrance in study was lavender essential oil to which four encapsulation agents were tested: porous silica, β -cyclodextrins, cellulose acetate and α -cellulose. As for the polymeric matrix for the fibers, polyethylene, polypropylene, polybutylene terephthalate and two different forms of polybutylene succinate, *PBS MD 1020* and *PBS MD 3020* were studied.

The thermostability of the polymers was analyzed through thermogravimetry and differential scanning calorimetry. Additionally, through optical microscopy was also possible to evaluate the influence of different cooling rates in its crystalline structure. Based on the results obtained, polyethylene and *PBS MD 3020* were selected as polymeric matrixes.

In parallel, the fragrance was encapsulated in the different agents and its release was studied resorting to gas chromatography analysis and its encapsulating ability was analyzed through thermogravimetric analysis. Due to its high thermal stability and encapsulating ability of approximately 75% in mass, porous silica was chosen. After forming the complex by encapsulating the fragrance in the porous silica in a 75:25 ratio, the next step was compounding polymers for the selected materials. The produced compound had 1% of the complex to 99% of the polymer. This compound was then used in the extrusion stage, where sheath-core fibers, with a 50:50 ratio were produced. The external layer consists in the compound whereas the core consists in the polymer without fragrance. It was verified the production of fibers with 0,0017% in mass of lavender in it.

The mechanical properties of the produced fibers, and the fragrance release capacity were evaluated, concluding that the odor of the fragrance was altered during the processing phase in the polyethylene fiber, however it was not altered in the case of the *PBS* fiber. Therefore, even though it is required for the mechanical properties to be optimized, the *PBS* fibers are the best obtained result, fulfilling the main objective of this project.

Keywords (Topic): Controlled release, Fragrance, Encapsulating Agent, *PE*, *PBS*.

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Porto, 1 de fevereiro de 2016

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Contributos do Trabalho.....	1
1.3	Organização da Tese	2
2	Contexto e Estado da Arte	3
2.1	Polímeros e Fibras	3
2.1.1	Composição de Polímeros.....	3
2.1.2	Propriedades estruturais dos polímeros.....	4
2.1.3	Produção de Fibras	6
2.2	Sistemas de Liberação Controlada de Fragrâncias.....	8
2.2.1	Sílicas Porosas	9
2.2.2	B-Ciclodextrinas	9
2.2.3	Celulose e Nanocelulose	10
2.3	Aromaterapia, Óleos Essenciais e Lavanda.....	11
3	Materiais e Métodos	13
3.1	Materiais	13
3.1.1	Polímeros	13
3.1.2	Agentes Encapsulantes	14
3.1.3	Fragrância	15
3.2	Métodos	15
3.2.1	Análise Termogravimétrica, TGA.....	15
3.2.2	Calorimetria Diferencial de Varrimento, DSC	16
3.2.3	Cromatografia Gasosa com Detetor de Ionização de Chama, GC-FID.....	17
3.2.4	Microscopia Ótica, MO	18
3.2.5	Composição de Polímeros.....	20
3.2.6	Extrusão de Fibras	20
3.2.7	Ensaio Mecânicos.....	23

4	Resultados e Discussão.....	25
4.1	Seleção dos Materiais	25
4.1.1	Seleção do Agente Encapsulante	25
4.1.2	Seleção do Polímero	31
4.2	Caraterização das Fibras	36
4.2.1	Libertação da Fragrância	36
4.2.2	Ensaaios Mecânicos.....	39
5	Conclusões	41
5.1	Objetivos Realizados	41
5.2	Limitações e Trabalho Futuro	41
5.3	Apreciação final	42
6	Referências	43
	Anexo 1. Componentes Principais da Fragrância	46
	Anexo 2. Resultados obtidos por GC-FID - Análise por <i>headspace</i> ao Complexo	47
	Anexo 3. Imagens obtidas por Microscopia Ótica	50
	Anexo 4. Resultados efetivos da concentração e massa de lavanda na fibra de PBS	53

Notação e Glossário

T	Temperatura	$^{\circ}\text{C}$
v_1	Velocidade no rolo de alimentação	m min^{-1}
v_2	Velocidade no rolo de estiramento	m min^{-1}
v_3	Velocidade no rolo de relaxamento	m min^{-1}
T_f	Temperatura de fusão	$^{\circ}\text{C}$
ΔH_f	Entalpia de fusão	J g^{-1}
ΔH_c	Entalpia de cristalização	J g^{-1}
L/D	Razão entre o comprimento e o diâmetro do fuso	
T_{FID}	Temperatura do <i>FID</i>	$^{\circ}\text{C}$
$T_{injetor}$	Temperatura do injetor	$^{\circ}\text{C}$

Lista de Siglas

<i>PP</i>	Polipropileno
<i>PE</i>	Polietileno
<i>PBS</i>	Polissuccinato de Butileno
<i>PBT</i>	Politeraftalato de Butileno
<i>TGA</i>	Análise Termogravimétrica
<i>DSC</i>	Calorimetria Diferencial de Varrimento
<i>GC-FID</i>	Cromatografia Gasosa com Detetor de Ionização de Chama
<i>MO</i>	Microscopia Ótica
<i>BD</i>	Bomba de Débito
<i>F</i>	Fundido
<i>P</i>	<i>Pipeline</i>

Índice de Tabelas

Tabela 1. Propriedades fundamentais do PBT CRAFTIN S600F40 ^[33]	14
Tabela 2. Algumas propriedades do PBS 1020 MD e do PBS 3020 MD ^[35,36]	14
Tabela 3. Limites específicos das bombas de débito.	21
Tabela 4. Condições de processamento da extrusora A e B para as diferentes fibras.....	22
Tabela 5. Condições de processamento da extrusora C para as diferentes fibras.	22
Tabela 6. Caudal das bombas das três extrusoras na produção das fibras.	22
Tabela 7. Pressão, em bar, em cada uma das bombas de débito e das extrusoras.	23
Tabela 8. Temperatura e velocidade dos rolos no processo de extrusão	23
Tabela 9. Valores de razão de estiramento e de relaxamento para cada fibra produzida.....	23
Tabela 10. Semelhanças e diferenças na operação dos ensaios existentes entre os dois métodos utilizados em ensaios de cromatografia gasosa.	30
Tabela 11. Diferenças relativas aos setpoints de temperatura existentes entre os dois métodos utilizados na cromatografia gasosa.	30
Tabela 12. Valores determinados pela análise de DSC para a temperatura de fusão e entalpia de fusão para os polímeros em estudo.	33
Tabela 13. Valores determinados pela análise de DSC para a temperatura de cristalização e entalpia de cristalização para os polímeros em estudo.	35
Tabela 14. Condições de ensaios testados para avaliação da libertação da fragrância nas fibras produzidas.	37
Tabela 15. Resultados da caracterização mecânica das fibras produzidas.	39
Tabela 17. Concentração de linalol, acetato de linalilo e de lavanda na fibra de PBS ao longo do tempo.....	53
Tabela 18. Massa e percentagem de lavanda em massa presente na fibra de PBS ao longo do tempo.	53

Índice de Figuras

Figura 1. Representação de uma extrusora ⁱ	6
Figura 2. Esquema simplificado do processo de extrusão, esclarecedor para o cálculo da razão de estiramento e de relaxamento.....	7
Figura 3. Esquematização da estrutura de uma ciclodextrina ⁱⁱ	9
Figura 4. Representações esquemáticas e simplificadas da molécula de celulose ⁱⁱⁱ	10
Figura 5. Exemplo de análise de dados obtidos por TGA.....	16
Figura 6. Curva típica de resultados de um ensaio de DSC fornecida pelo CeNTI.....	17
Figura 7. Microscópio Ótico.	19
Figura 8. Esquematização da extrusora de duplo fuso utilizada.	20
Figura 9. Representação da extrusora utilizada.....	21
Figura 10. Representação gráfica do ensaio de TGA para o óleo essencial de lavanda entre os 20 °C e os 900 °C a uma velocidade de aquecimento de 20 °C min ⁻¹	26
Figura 11. Representação gráfica do ensaio de TGA para os agentes encapsulantes isolados entre os 20 °C e os 900 °C a uma velocidade de aquecimento de 20 °C min ⁻¹	26
Figura 12. Fluxo de calor em função da temperatura com uma velocidade de aquecimento de 20 °C min ⁻¹ para o estudo das β-ciclodextrinas.....	27
Figura 13. Resultados do ensaio de TGA aos complexos agentes encapsulantes entre os 20 °C e os 900 °C a uma velocidade de aquecimento de 20 °C min ⁻¹	27
Figura 14. Representação dos dados obtidos pela análise do headspace do óleo essencial de lavanda puro.....	28
Figura 15. Retas de calibração obtidas para: a) concentração de linalol e acetato de linalilo; b) concentração de lavanda obtida pela concentração de ambos os compostos em estudo....	29
Figura 16. Cromatograma obtido pela análise do óleo essencial de lavanda.	30
Figura 17. Concentrações nos diferentes agentes encapsulantes ao longo do tempo para os dois picos estudados - a) Linalol; b) Acetato de Linalilo.....	31
Figura 18. Representação gráfica dos resultados do ensaios de TGA para os polímeros estudados os 20 °C e os 900 °C a uma velocidade de aquecimento de 20 °C min ⁻¹ , com foco no intervalo de temperaturas entre os 250 °C e os 500 °C.	32

Figura 19. Fluxo de calor em mW em função da temperatura para o polipropileno, polietileno e polisuccinato de butileno MD 1020, a uma velocidade de 20 °C min ⁻¹	33
Figura 20. Fluxo de calor em mW em função da temperatura para o politereftalato de butileno e polisuccinato de butileno MD 3020, a uma velocidade de 20 °C min ⁻¹	33
Figura 21. Fluxo de calor em mW em função da temperatura para o polipropileno, polietileno e polisuccinato de butileno MD 1020, a uma velocidade de arrefecimento de 20 °C min ⁻¹	34
Figura 22. Fluxo de calor em mW em função da temperatura para o politereftalato de butileno e polisuccinato de butileno MD 3020, a uma velocidade de arrefecimento de 20 °C min ⁻¹	34
Figura 23. Cristais de PE Dowlex SC107G obtidos a um arrefecimento de:	35
Figura 24. Cristais de PBS MD31020 obtidos a um arrefecimento de:	36
Figura 25. Representação gráfica da concentração de linalol e de acetato de linalilo ao longo do tempo na fibra de PBS_Lavanda.	37
Figura 26. Representação gráfica da concentração de linalol ao longo do tempo na fibra de PE_Lavanda.	38
Figura 27. Percentagem de lavanda presente nas fibras de PBS ao longo do tempo.	39
Figura 28. Representação gráfica da tenacidade e do alongamento das fibras produzidas.....	40
Figura 29. Resultados obtidos por análise ao headspace por GC-FID ao complexo formado pelo acetato de celulose e a fragrância.	47
Figura 30. Resultados obtidos por análise ao headspace por GC-FID ao complexo formado pela α -celulose e a fragrância.	47
Figura 31. Resultados obtidos por análise ao headspace por GC-FID ao complexo formado pelas β -ciclodextrinas e a fragrância.	48
Figura 32. Resultados obtidos por análise ao headspace por GC-FID ao complexo formado pelas sílicas porosas e a fragrância.	48
Figura 33. Resultados obtidos para os diferentes agentes encapsulantes para o pico correspondente ao linalol.	49
Figura 34. Resultados obtidos para os diferentes agentes encapsulantes para o pico correspondente ao acetato de linalilo.....	49
Figura 35. Cristais de PP 086Y1E obtidos a um arrefecimento de 5 °C min ⁻¹	50
Figura 36. Cristais de PP 086Y1E obtidos a um arrefecimento de 20 °C min ⁻¹	50

Figura 37. Cristais de PBT CRAFTIN S600F40 obtidos a um arrefecimento de 5 °C min⁻¹.....51

Figura 38. Cristais de PBT CRAFTIN S600F40 obtidos a um arrefecimento de 20 °C min⁻¹.51

Figura 39. Cristais de PBS MD 1020 obtidos a um arrefecimento de 5 °C min⁻¹.52

Figura 40. Cristais de PBS MD 1020 obtidos a um arrefecimento de 20 °C min⁻¹.52

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Com o passar do tempo e com a evolução das tecnologias, os mercados pedem cada vez mais e os clientes exigem novidades, dando preferências às novas tendências e a tudo o que seja novo. E nenhum mercado é exceção, é também numa busca constante por melhorias e produtos revolucionários que a indústria têxtil se encontra, pretendendo destacar-se pela utilização de alta tecnologia, quer seja criando tecidos que não necessitam de lavagem quer sejam produtos com características antimicrobianas. Sem nunca desvalorizar o conforto e a qualidade.

Por outro lado, todos os dias cada um de nós enfrenta uma panóplia de odores, uns mais agradáveis que outros. Quanto aos mais desagradáveis, tenta-se mascará-los recorrendo a ambientadores, por exemplo, mas por vezes estes não são suficientes, é deste modo uma área a requerer inovação, para que um dia se possa escolher uma camisola com um aroma primaveril ou uma máscara para dormir que além de bloquear a luz liberte fragrâncias relaxantes.

Assim, surge este projeto, com o objetivo de produzir fibras têxteis com a capacidade de libertar controladamente fragrâncias. Para tal, utilizar-se-ão materiais com a capacidade de encapsular e libertar o aroma, estes agentes encapsulantes serão estudados e o que apresentar os melhores resultados será utilizado em conjunto com os polímeros mais adequados, também avaliados, para produzir as fibras pretendidas.

Para que os objetivos sejam cumpridos, produzir-se-ão, através da tecnologia de extrusão por *melt-spinning*, fibras bicomponentes com uma geometria de secção transversal *sheath-core*. A capacidade das fibras produzidas libertar a fragrância será estudada, assim como o seu comportamento mecânico.

1.2 Contributos do Trabalho

São inúmeros os projetos de investigação atualmente que pretendem criar algo inovador e digno de um lugar de destaque no mercado. No que toca a este projeto, o objetivo principal prende-se com o desenvolvimento de fibras com capacidade de libertação controlada de fragrâncias, e vai de encontro à constante necessidade do mercado por produtos novos. O carácter inovador do projeto deve-se também aos materiais estudados, essencialmente no que toca ao biopolímero, polissuccinato de butileno, utilizado.

1.3 Organização da Tese

A presente dissertação encontra-se dividida em cinco capítulos principais, que são sucintamente descritos de seguida.

O primeiro capítulo diz respeito à introdução, onde se apresenta o enquadramento do projeto, assim como os seus objetivos e os contributos do trabalho. No segundo, apresenta-se o Contexto e Estado da Arte, apresentando resumidamente a informação teórica utilizada no desenrolar do projeto. São apresentadas as fibras têxteis e os polímeros, assim como os seus processos de produção e composição, são explicitados os sistemas de liberação controlada de fragrâncias. Faz-se referência às fragrâncias e aos óleos essenciais, assim como às suas atuais e possíveis utilizações.

O terceiro capítulo é referente aos materiais e métodos utilizados na realização do projeto, descrevendo os processos, assim como os materiais e equipamentos. No quarto capítulo apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos e conseqüentemente no último capítulo, enumeram-se as conclusões e quais os objetivos efetivamente cumpridos face aos resultados obtidos, listando-se assim qual o trabalho futuro possível.

2 Contexto e Estado da Arte

A partir da Segunda Guerra Mundial, os plásticos têm experienciado um crescimento exponencial, tendo assumido importância comercial significativa. Este crescimento explosivo da aplicação de polímeros deve-se aos seus custos competitivos e propriedades versáteis, propriedades estas que acopladas ao seu peso reduzido os tornam alternativas viáveis em relação a compostos cerâmicos e metálicos em inúmeras aplicações.^[1]

A indústria dos polímeros gera receitas de milhões de dólares todos os anos, empregando milhares de pessoas, como afirma a *The Plastics Industry Trade Association* em dados publicados em 2013.^[2] É uma indústria conhecida pela sua adaptabilidade às necessidades do cotidiano, e o que será mais importante no dia-a-dia do que as memórias que cada um carrega consigo? A revista *The Neurobiology of Olfaction* descreve uma das características fundamentais da memória olfativa como sendo a sua capacidade de reavivar memórias pessoais em segundos, sendo que as memórias despoletadas por odores são muito mais intensas e vívidas do que as originadas por palavras ou imagens. Um dos fatores que conduzem a memórias olfativas prende-se com o odor ambiental, dependendo por exemplo dos ambientadores utilizados - quanto a estes, o seu mercado atingiu no ano de 2015 receitas na ordem dos 8 mil milhões de dólares, por dados obtidos pela *Business Wire*.^[3] Pelo que materiais têxteis e plásticos capazes de libertar de forma progressiva e prolongada odores teriam neste mercado uma oportunidade de excelência.

2.1 Polímeros e Fibras

Como referido anteriormente, a indústria dos polímeros gera milhões de dólares em receitas todos os anos, sendo desde os anos 50 a indústria com um dos maiores efeitos sobre o quotidiano, ganhando a distinção de material mais utilizado a nível mundial desde o ano de 1976.^[1] Para compreender melhor o porquê desta dimensão é necessário definir polímero. Assim, de acordo com a *IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry*, polímeros são macromoléculas compostas por moléculas repetidas, denominadas monómeros, com peso molecular entre as dezenas e os milhões de gramas por mole. Os polímeros podem ser sintéticos, se produzidos industrialmente, com propriedades específicas dependendo da utilização, através de processos de polimerização, onde combinando inúmeras moléculas mais pequenas através de ligações covalentes, podendo também ocorrer naturalmente - polímeros naturais.

2.1.1 Composição de Polímeros

Desde o início dos tempos que se têm misturado diferentes materiais com o objetivo de obter produtos com propriedades de engenharia melhoradas. Atualmente a indústria dos

polímeros depende em grande parte da capacidade de produzir materiais com características de interesse, pelo que a composição de polímero é essencial e apresenta diferentes componentes e etapas. De uma forma simplificada, a *RTP Company* define a composição de polímeros como sendo o processo de fusão de um polímero específico e mistura de outros aditivos ao mesmo. A composição depende da utilidade que se pretende que este tenha, com especial atenção às suas propriedades mecânicas, uma vez que a estabilidade mecânica e a durabilidade podem ser necessárias para que o polímero desempenhe a sua função satisfatoriamente. [4,5]

Relativamente aos componentes estes encontram-se divididos em diferentes classes: aditivos, cargas, agentes de reforço e modificadores de propriedades específicas.

No que toca à primeira categoria, os aditivos são introduzidos na formulação de um polímero com o objetivo de alterar determinadas propriedades, tais como a estabilidade térmica ou fotoquímica, a cor ou ainda a resistência ao impacto. Quanto às cargas, estas são introduzidas nos materiais poliméricos de forma a reduzir os custos, pois são mais baratas que as resinas puras, e alteram as propriedades de barreira do produto. Os agentes de reforço explicam-se pela designação atribuída, sendo introduzidos na formulação com o objetivo de melhorar a resistência à flexão e reduzir o estiramento na rutura. Por último, os modificadores de propriedades específicas entram na formulação do polímero para conferir uma única e determinada propriedade ao material.

A composição é realizada em diversas etapas. Inicialmente o polímero e os aditivos são alimentados através de uma extrusora, onde são fundidos e misturados, este composto já misturado sai do equipamento através de feiras com orifícios de diâmetro adequado ao pretendido. Este material ao ser arrefecido solidifica e é por último cortado em *pellets*.

2.1.2 Propriedades estruturais dos polímeros

As características físicas de um polímero dependem, não só do seu peso molecular e da sua forma, mas também das cadeias moleculares, da sua estrutura e flexibilidade. Dependendo da aplicação pretendida para o polímero, as propriedades mais importantes podem variar, passando pelas mecânicas e termomecânicas.

Os polímeros podem ser divididos em termoplásticos, termoendurecíveis ou termofixos e elastómeros ou borrachas. Os primeiros podem ser fundidos múltiplas vezes, podendo até ser dissolvidos, possibilitando assim a sua reciclagem. Os polímeros termofixos são rígidos e frágeis, apresentando elevada estabilidade a variações de temperatura, não podendo ser fundidos, uma vez que o seu aquecimento promove a decomposição do material antes de se atingir a temperatura de fusão. Quanto aos últimos, correspondem a uma classe intermédia entre as características dos outros dois tipos, não fundem, apresentando elevada elasticidade.

Quanto à sua estrutura, os polímeros podem ser lineares ou ramificados. Os polímeros lineares são aqueles cujas unidades monoméricas estão unidas ponta a ponta em cadeias únicas,

pelo que são extremamente flexíveis, sendo as ligações preferenciais entre cadeias as de *Van der Waals*. Relativamente aos polímeros ramificados, estes apresentam ramificações laterais ligadas às cadeias principais, que resultam de reações paralelas que ocorrem durante a síntese. A eficiência da compactação da cadeia diminui com a formação de ramificações, resultando assim numa diminuição da densidade do polímero. Os polímeros podem ainda apresentar ligações cruzadas, onde cadeias lineares adjacentes estão unidas umas às outras em posições diversas por ligações covalentes.

É facilmente compreensível que as propriedades de um polímero podem torná-lo adequado ou não a uma determinada função. A intenção da indústria da moda e dos têxteis é de evoluir em novas direções capazes de despertar novas capacidades e melhorar experiências. Em particular, no caso de recurso a aromas são específicas as propriedades dos polímeros que é necessário considerar, devido em grande parte à necessidade de compreender a libertação das fragrâncias. É por isso importante estudar a cristalinidade, assim como o empacotamento das cadeias de cada polímero.

No que toca à cristalinidade, esta pode-se considerar como sendo o empacotamento de cadeias moleculares de modo a que se obtenha uma matriz atômica ordenada. Sabendo que em cristalografia, o fator de empacotamento representa a fração do volume que corresponde a esferas sólidas, isto tendo em mente o modelo de esfera atômica rígida, então quanto maior este fator, menor será a região amorfa.

Em consequência do tamanho e da complexidade, as moléculas de polímeros são apenas parcialmente cristalinas, apresentando regiões cristalinas dispersas no interior do restante material amorfo, sendo por isso designados materiais semi-cristalinos.^[6] Qualquer desarranjo ou falha no alinhamento na cadeia resulta numa região amorfa - tal é bastante comum, pois a ação de forças externas impede o correto arranjo de todos os segmentos de todas as cadeias.

A densidade de um polímero cristalino é superior à de um polímero amorfo do mesmo material e com o mesmo peso molecular, uma vez que as suas cadeias se encontram mais densamente compactadas no caso da estrutura cristalina. A cristalinidade de um polímero depende essencialmente do seu processo de arrefecimento, assim como da configuração da cadeia polimérica. Durante a cristalização com o arrefecimento através da temperatura de fusão, as cadeias altamente aleatórias encontram-se entrelaçadas no líquido viscoso, pelo que necessitam de tempo para assumir uma configuração ordenada.

A densidade é, muitas vezes, o parâmetro que mais claramente se relaciona com as propriedades físicas e mecânicas de um polímero. Na maioria dos casos, as propriedades que dependem da cristalinidade, como é o caso da resistência química e dureza, tendem a aumentar com o aumento da densidade. Por outro lado, no caso da porosidade, um material menos poroso apresenta uma maior densificação e maior estabilidade físico-química da sua estrutura.^[7]

A cristalinidade, e o fator de empacotamento, relacionam-se ainda com a permeabilidade de um polímero - o que permite a libertação progressiva de compostos - uma vez que o transporte é feito pelas regiões amorfas.^[8] O aumento da cristalinidade diminui a permeabilidade a gases e líquidos do material. Assim, conclui-se que quanto menor for a porosidade de um polímero, maior a sua cristalinidade e consequentemente menor a sua permeabilidade a compostos voláteis.

2.1.3 Produção de Fibras

Durante centenas de anos, a utilização de fibras encontrou-se limitada às fibras naturais, no entanto estas eram de difícil processamento, pelo que desde cedo começou a emergir a química e a engenharia relacionada com as fibras. Criou-se assim uma distinção entre as fibras sintéticas - que de acordo com a *International Organization for Standardization*, são as produzidas pelo Homem através de polímeros - e as naturais, que pelo contrário, ocorrem naturalmente. Existem ainda as fibras regeneradas, produzidas com recurso a polímeros naturais que são modificados de forma a poderem ser utilizados pela indústria têxtil.

Relativamente à produção de fibras sintéticas, a extrusão é um dos processos mais utilizados. As fibras sintéticas são obtidas pelo processo de fiação. Este termo define o processo de extrusão, com recurso a fibras de fluidos poliméricos capazes de solidificar em processo contínuo. O processamento de polímeros do estado sólido para o estado líquido pode ocorrer por dois métodos distintos, quer por fusão quer por solução. O processo de fiação por fusão pode ser aplicado em polímeros termoplásticos que apresentem rendimentos estáveis nas temperaturas de processamento, enquanto que na fiação por solução o polímero é dissolvido em concentrações variáveis de acordo com o tipo de polímero e de solvente.^[9]

No que toca à produção de fibras, o processo de extrusão por *melt-spinning* é um processo genericamente definido como a fusão dos polímeros a incorporar na fibra numa extrusora para se obter uma fibra têxtil. Um esquema simplificado de uma extrusora é apresentado na Figura 1.

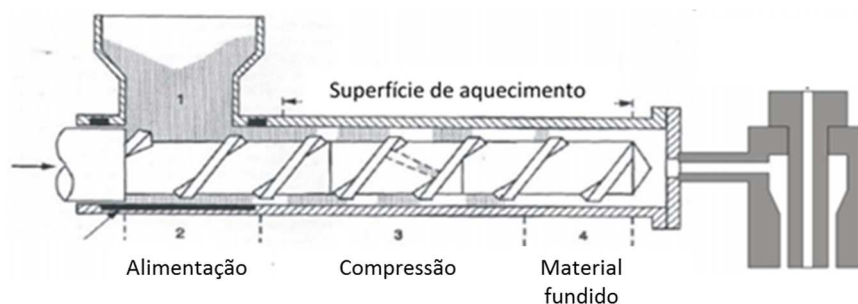


Figura 1. Representação de uma extrusoraⁱ

ⁱ Adaptado de: Ebeuele, R.O. POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY; 2002

O polímero fundido nas extrusoras é depois, recorrendo a bombas de débito capazes de garantir um fluxo constante, conduzido através das linhas de alimentação até à fieira, ou cabeça de extrusão. As fieiras são compostas por um conjunto de filtros, que distribuem e contribuem para o aumento de pureza do polímero, sucedidas de placas furadas de espessura e dimensões variáveis, sendo por norma circulares e de aço inoxidável que distribuem o polímero de acordo com a secção transversal pretendida, culminando em orifícios por onde o material fundido sai da fieira. Relativamente aos orifícios, o seu número varia com o tipo de fibra e da aplicação, podendo ter diversas formas e perfis. No entanto, não é só do processo que as características finais dependem. A densidade do material fundido influencia a medida do diâmetro do filamento, definindo ainda a velocidade de rotação das bombas em função da quantidade de material que se pretende em casa secção, no caso de fibras com múltiplos componentes.

Após a saída da fieira, o polímero fundido atravessa uma coluna de ar de arrefecimento e é conduzido para diferentes rolos, onde as fibras são estiradas e posteriormente bobinadas para armazenagem. O estiramento é essencial para conferir a orientação molecular adequada ao produto. As razões de estiramento, quociente entre v_2 e v_1 da Figura 2, e de relaxamento, quociente entre v_3 e v_2 na Figura 2, irão determinar as características mecânicas do material, a tenacidade e alongamento.

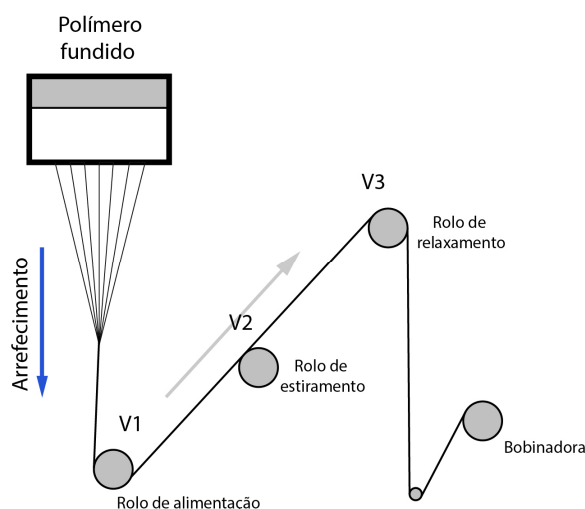


Figura 2. Esquema simplificado do processo de extrusão, esclarecedor para o cálculo da razão de estiramento e de relaxamento

No entanto, existem parâmetros para além da razão de estiramento e de relaxamento a ter em conta de forma a obter as características pretendidas do fio - a massa linear, a tenacidade e o alongamento à rutura. Estes parâmetros são o material a utilizar, a temperatura de processamento, a velocidade de rotação da bomba, a pressão, o diâmetro e número de

orifícios da fieira, a velocidade da bobinagem e a temperatura de estiramento. É de frisar que a temperatura do processo e a temperatura do material fundido são definições distintas, uma vez que a primeira é medida no cilindro enquanto que a segunda é medida na massa de polímero fundido. Relativamente à pressão, esta depende do tipo de fieira, uma vez que decresce com o aumento do diâmetro e do número de furos.

Por definição do *Textile Institute*, fibras são unidades da matéria caracterizadas pela sua flexibilidade, fineza e elevada razão comprimento *versus* largura.

As fibras podem ser caracterizadas pela sua massa linear, alongamento e tenacidade. Esta última traduz a energia necessária para quebrar o material, sendo o alongamento da fibra medido neste momento e para uso têxtil deve ser superior a 1cN/dtex.

2.2 Sistemas de Libertação Controlada de Fragrâncias

A libertação controlada de fragrâncias tem sido um tema estudado por muitos investigadores ao longo dos anos, tanto no sentido desta ser mais eficiente como com o objetivo do processo de libertação ser mais demorado e capaz de resistir a diferentes condições. Deste modo, é essencial referir que a velocidade de libertação do aroma varia com o agente encapsulante, com as moléculas de composto aromático e ainda com a matriz utilizada.

No entanto, existem dificuldades em controlar a libertação do composto ativo, prendendo-se um dos maiores problemas com o facto de inicialmente a libertação ser consideravelmente rápida até se atingir uma velocidade de libertação constante. Para que a libertação inicial diminua é essencial aumentar a eficiência do encapsulamento. Quanto maior esta eficiência, menor será a libertação do composto, no entanto, esta não pode ser elevada ao ponto de impedir qualquer libertação, pois nesse caso o objetivo final é impedido.

O termo encapsulação deriva do latim com o significado de “pequena caixa” e consiste, basicamente, em isolar do meio externo, por uma barreira material ou moléculas químicas ou biológicas, uma partícula sólida, líquida ou gasosa por um determinado período de tempo. Esta tecnologia, de forma geral, apresenta diversas vantagens, de entre as quais se salienta o aumento do tempo de vida útil de um composto volátil e ainda a proteção de um material do núcleo da cápsula dos efeitos da radiação ultravioleta, humidade ou até do oxigénio. No caso específico das fragrâncias, a encapsulação é utilizada para as proteger dos ataques externos, aumentar a sua estabilidade e consequente performance e permitir uma libertação progressiva e controlada.^[11]

Em relação às microesferas tradicionais, as partículas porosas apresentam propriedades únicas com vantagens relativas à cinética da libertação controlada, devido à sua baixa densidade, elevada área superficial e elevada capacidade de adsorção. O diâmetro, o número e a estrutura dos poros são fatores cruciais que afetam as propriedades das estruturas. Contudo, variáveis como a afinidade química e polaridade são de igual modo relevantes para se prever o

comportamento dos materiais como agentes encapsulantes, assim como a sua capacidade de liberação.

2.2.1 Sílicas Porosas

O dióxido de silício, SiO_2 , trivialmente conhecido por sílica, é uma substância, de massa molecular 60,06 g/mol, com um ponto de fusão de 1713 °C e de ebulição superior a 2200 °C no seu estado puro. A sílica porosa apresenta, em grande parte dos casos, elevada área superficial, sendo por isso frequentemente utilizada como agente encapsulante.^[12]

Estes materiais surgem como alternativa aos agentes encapsulantes utilizados corriqueiramente em produtos de cosmética e higiene pessoal que são tóxicos e não são biodegradáveis, acumulando-se assim no ambiente ou até mesmo no leite materno.^[13] Deste modo, e acrescentando às características apresentadas anteriormente, a sílica ganhou adeptos no que toca à sua utilização como agente encapsulante na área da cosmética, por exemplo.

2.2.2 β -Ciclodextrinas

As β -ciclodextrinas são compostas por sete unidades estruturais de glicose e a sua organização confere à molécula uma estrutura com o interior vazio e hidrofóbico, enquanto que as paredes rígidas do cone são hidrofílicas, como representado na Figura 3. A estrutura espacial cônica e a orientação dos grupos hidroxilo para o exterior conferem-lhes propriedades físico-químicas únicas, sendo capazes de se solubilizarem em meio aquoso e ao mesmo tempo encapsular no interior da sua cavidade molecular compostos hidrofóbicos.^[14]

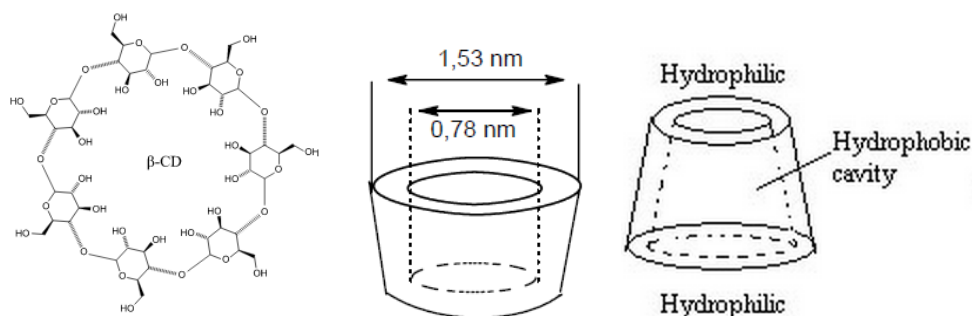


Figura 3. Esquematização da estrutura de uma ciclodextrina. ⁱⁱ

Estas estruturas são utilizadas essencialmente na indústria médica, farmacêutica e alimentar, onde a sua utilização como agentes encapsulantes já foi implementada com sucesso dada a sua biocompatibilidade e biodegradabilidade, permitindo aumentar o tempo de vida do composto encapsulado.^[9,10] Contudo, a sua utilização não é limitada a estes campos, tendo sido

ⁱⁱ <http://www.bzzysw.com/en/main.asp?pid=57&id=9>

previamente utilizadas em estudos relacionados com a libertação controlada de óleos essenciais, com o objetivo de uso como ambientador.^[15,16]

2.2.3 Celulose e Nanocelulose

A celulose é uma macromolécula com distribuição uniforme de grupos hidroxilo, que são responsáveis pela formação de estruturas altamente empacotadas com elevada resistência à tração. A molécula de celulose consiste numa série de anéis de glicose unidos, como mostra a Figura 4. A celulose, dependendo do seu grau de polimerização, pode ser dividida em α , β e γ -celulose, sendo a primeira a com maior grau de polimerização, superior a 200 e a mais estável.^[17]

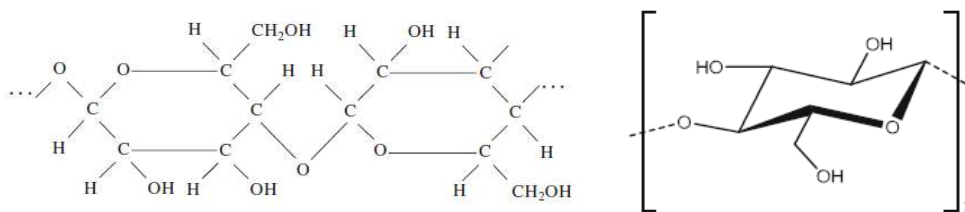


Figura 4. Representações esquemáticas e simplificadas da molécula de celulose.ⁱⁱⁱ

É devido aos grupos hidroxilo presentes nas cadeias da celulose que este polímero se apresenta pobremente solúvel em solventes comuns. No entanto, é também graças a estes que é possível a ligação entre cadeias vizinhas e que se pode facilmente funcionalizar a celulose, formando, por exemplo, o acetato de celulose. Este é um dos ésteres mais importantes produzidos a partir da celulose e um dos seus múltiplos usos é a síntese de partículas esféricas porosas de base celulósica.^[18,22]

Até ao ano de 2000, a demanda por celulose era muito elevada, principalmente quando em comparação com a procura atual.^[19] No caso particular de Portugal, o setor da celulose atravessa uma das suas piores crises de sempre.^[20] Tal deve-se, em grande parte, à informatização de muitos setores industriais e até mesmo à diminuição do número de jornais e revistas impressas diariamente. Deste modo, a nanocelulose tem ganho interesse nos últimos anos como agente de reforço devido a conferir aos nanocompósitos maior resistência ao desgaste e a impactos.^[21] Mas é ainda necessário encontrar outras utilizações de interesse para a celulose, agente encapsulante por exemplo - esta hipótese é importante tendo em conta a sua biodegradabilidade e biocompatibilidade.

ⁱⁱⁱ Adaptado de: <http://www.chempage.de/lexi/celluloseacetat.htm>

2.3 Aromaterapia, Óleos Essenciais e Lavanda

Deve-se ao francês René-Maurice Gattefossé a retoma da popularidade da Aromaterapia na primeira metade do século XX; no entanto, devido à ascensão da indústria farmacêutica, os óleos essenciais não ganharam o destaque merecido.^[4] Contudo, graças ao médico Jean Valnet com o seu livro “Aromatherapie” publicado em 1964, esta ciência ganha credibilidade no mundo da medicina e hoje em dia a sua reputação e eficácia são mais globalmente aceites. Numa época definida pelo abuso de antibióticos e de outros medicamentos alopáticos, a utilização de óleos essenciais ganha cada vez mais adeptos e tem-se assistido a um aumento da investigação nesta área, assim como de produtos com ela relacionados.^[4,5]

Pode-se então dizer que os óleos essenciais têm ganho um lugar de destaque no quotidiano, no entanto é necessário defini-los. Quando naturais, estes são o resultado da destilação com vapor de água das plantas ou árvores aromáticas de forma a extrair a sua essência, sendo totalmente constituídos por moléculas aromáticas voláteis. No entanto, os óleos essenciais também apresentam características que lhes permitem a utilização em cosméticos, perfumes e ambientadores. Os ambientadores podem ser utilizados com diferentes intuitos, desde aumento de produtividade, diminuição do stress ou até para facilitar o relaxamento. Relativamente a este último, uma possibilidade de aroma é a lavanda, devido às suas propriedades relaxantes.

A lavanda pode ser utilizada tanto a seco como em óleo essencial e é uma planta do género *Lavandula* da família *Lamiaceae*.^[24] O óleo essencial de lavanda continua a ser tão popular hoje em dia como era antigamente, desde a sua descoberta no tempo dos Romanos e Gregos, tendo sido distinguida como “Erva do ano” em 1999 pelo seu valor comercial e propriedades pela *Herb Growing and Marketing Network*.^[25] Os seus benefícios têm sido explorados de diversas formas, sendo um aroma incorporado em objetos tão diversificados como velas, cremes corporais e até sabonetes. Nestes últimos a lavanda é, maioritariamente, utilizada devido à sua capacidade antimicrobiana.

Estruturalmente, o óleo essencial de lavanda apresenta mais de trezentos compostos químicos, sendo os principais o linalol, entre 9,3% e 68,6%, e o acetato de linalilo, com percentagens entre 1,2% e 59,4%. A qualidade do óleo essencial depende, quer das elevadas percentagens dos compostos apresentados anteriormente, mas também da razão entre elas, que deve ser superior a 1.^[26]

Relativamente ao sector de produção na União Europeia, a indústria têxtil e do vestuário ocupa uma posição crucial, sendo um dos principais contribuintes para a economia.^[27] É também um facto que o mundo da moda tem crescido para novos ramos, aumentando o uso da ciência utilizada nas peças de roupa, criando continuamente novos substratos funcionais, respondendo a solicitações de consumidores cada vez mais exigentes. Surgiram deste modo os produtos

têxteis com infusões perfumadas, recorrendo para isso a acabamentos perfumados conhecidos e utilizados há muitos anos em têxteis para o lar. No entanto os processos de lavagem destes têxteis requeriam água aromatizada para manter o aroma, que era essencialmente de rosa ou de lavanda.

A extraordinária necessidade dos consumidores por novidades conduziu à necessidade de incorporar a engenharia no mundo da moda. Atualmente, a aplicação de aromaterapia em têxteis, para tratamento de pele e controlo de stress, tem ganho destaque e a investigação nesta área tem sido intensificada ao longo dos anos, com a procura de novas ideias e conceitos. Deste modo, a microencapsulação de óleos essenciais tem sido abraçada pelos consumidores e muito apreciada pelos produtores. Marcas como a *Adidas*, *Nike* e *L'Oréal* têm demonstrado interesse neste tipo de investigação. Jenny Tillotson, investigador no departamento de moda e Design de Moda e de Têxteis na Universidade de Londres, afirma que roupa com cheiros pode permitir alterar o futuro, alterando o humor ou ainda combater doenças como o Alzheimer.^[28] Contudo, atualmente começam já a surgir peças de vestuário com libertação prolongada de aromas, tal deve-se a processos de encapsulação em micropartículas de compostos aromáticos.^[29]

3 Materiais e Métodos

3.1 Materiais

Para produzir fibras com liberação progressiva de fragrâncias são necessários diferentes materiais. De salientar a fragrância e o agente encapsulante que a transportará, assim como o polímero que será a matriz da fibra.

3.1.1 Polímeros

Neste projeto estudaram-se diferentes polímeros como possibilidade de produção de fibras com liberação controlada de fragrâncias. Testou-se o polietileno, o polipropileno, o politereftalato de butileno e ainda o polissuccinato de butileno.

3.1.1.1 Polietileno, *PE*

É um dos polímeros mais simples tendo como monômero o eteno, C_2H_4 . No que toca às suas propriedades mecânicas, estas dependem do tipo de polietileno que pode ser de baixa densidade, *LDPE*, de alta densidade, *HDPE*, de densidade média, *MDPE* ou ainda com uma densidade linear reduzida, *LLDPE*.

Utilizou-se um polietileno de baixa densidade produzido pela empresa *Dow* de referência *PE Dowlex SC107G*, e cuja densidade é $0,92 \text{ g/cm}^3$ e intervalo de temperaturas de fusão é 165 e $175 \text{ }^\circ\text{C}$ e cujo índice de fluidez é $2,3 \text{ g/10 min}$ a $190 \text{ }^\circ\text{C}$ e $2,16 \text{ kg}$.^[30]

3.1.1.2 Polipropileno, *PP*

O polipropileno é um termoplástico constituído por monómeros de propeno, C_3H_6 e apresenta alta rigidez e elevada capacidade de resistência às temperaturas, tendo propriedades mecânicas adequadas para competir com plásticos de engenharia de maior custo.^[31]

O polipropileno utilizado foi produzido pela *Repsol Polímeros* de referência *PP 086Y1E* de densidade $0,91 \text{ g/cm}^3$ e temperatura de fusão de $165 \text{ }^\circ\text{C}$, apresentando índice de fluidez de 31 g/10 min a $230 \text{ }^\circ\text{C}$ e $2,16 \text{ kg}$.^[32]

3.1.1.3 Politereftalato de butileno, *PBT*

O *PBT* é um polímero termoplástico da categoria dos poliésteres produzido através da reação de polimerização do butanodiol e o ácido tereftálico.

Devido à sua elevada resistência elétrica, é frequentemente utilizado em equipamentos elétricos, apresentando ainda elevada resistência ao desgaste e possibilidade de ser facilmente processado em fibras. Na Tabela 1 encontram-se algumas propriedades do *PBT* que dependem diretamente da sua estrutura. O polímero utilizado é um composto produzido pela *DuPont* de referência *PBT CRAFTIN S600F40*.

Tabela 1. Propriedades fundamentais do PBT CRAFTIN S600F40^[33]

Temperatura de Fusão (°C)	225
Temperatura de Transição Vítrea (°C)	67
Densidade (g/cm ³)	1,31

3.1.1.4 Polissuccinato de butileno, *PBS*

O polissuccinato de butileno é um biopolímero da família dos poliésteres biodegradáveis e é sintetizado a partir do ácido succínico e do butanodiol, ou de outros dicarboxilatos ou alquilodios.

O *PBS* é um termoplástico de cor branca e apresenta, geralmente, excelentes propriedades mecânicas e devido à sua biodegradabilidade tem vindo a ganhar interesse tanto em ambiente académico como industrial. Devido à sua estabilidade mecânica, o polímero apresenta inúmeras aplicações em produtos de higiene e em embalagens. Como se trata de um composto obtido sem recurso a energias fósseis, é expectável que a sua procura aumente rapidamente, podendo substituir o *PET* ou o *PP*.^[34] Na Tabela 2 são apresentadas algumas propriedades interessantes do *PBS*. Foram estudados dois polímeros diferentes de *PBS* ambos produzidos pela *Showa Denko*, de referências *Bionolle 1020 MD* e *Bionolle 3020 MD*.

Tabela 2. Algumas propriedades do *PBS 1020 MD* e do *PBS 3020 MD*^[35,36]

	<i>PBS 1020 MD</i>	<i>PBS 3020 MD</i>
Temperatura de Fusão (°C)	114	94
Temperatura de Transição Vítrea (°C)	- 32	- 45
Densidade (g/cm ³)	1,26	1,23

3.1.2 Agentes Encapsulantes

3.1.2.1 α -Celulose

O reagente utilizado é produzido pela *Sigma-Aldrich* e é designado como *α -Cellulose* em pó de densidade 3,5 g/ml a 25 °C.^[37]

3.1.2.2 Acetato de Celulose

O acetato de celulose utilizado é produzido pela *Sigma-Aldrich*, de referência *Cellulose acetate* com massa molecular média em número de 30000 e de densidade 1.3 g/cm³ a 25 °C.^[38]

3.1.2.3 β -Ciclodextrinas

As β -ciclodextrinas, número CAS 7585-39-9, utilizadas encontravam-se disponíveis previamente no CENTI, e a sua temperatura de degradação ronda os 250 °C, mas é reduzida quando em contacto com materiais degradáveis ou reativos, devido à sua natureza orgânica.

3.1.2.4 Sílicas Porosas

As sílicas porosas utilizadas são o produto designado por *Silica Fumed* produzido pela *Sigma-Aldrich*, apresentando um tamanho médio de partícula de 0,007 μm , área superficial $390\pm 40\text{ m}^2/\text{g}$, densidade 2,2 g/ml e ponto de fusão superior a 1600 °C.^[39]

3.1.3 Fragrância

A fragrância utilizada neste projeto foi a lavanda, tendo-se recorrido ao produto *Lavender Oil Synthetic* da *Sigma-Aldrich*, entretanto já descontinuado. É um óleo essencial sintético cujo solvente é uma solução de etanol:água numa razão de 70:30.^[40]

3.2 Métodos

3.2.1 Análise Termogravimétrica, TGA

A análise de TGA, do inglês *Thermogravimetric Analysis*, permite a determinação da variação de massa de amostras em função quer do tempo quer da temperatura, em atmosfera controlada. As análises podem ser realizadas em atmosfera inerte, onde é possível observar a perda de massa por degradação térmica, ou em atmosfera reativa, onde a perda de massa se dá por combustão e por reação dos componentes da amostra com os existentes no ar.

O equipamento existente nas instalações do CeNTI é o *Pyris 1 Thermogravimetric Analyser* da *Perkin Elmer* que foi calibrado de acordo com as indicações do fornecedor. Na tipologia de ensaios utilizada, a amostra a ser analisada é colocada em cadinhos e estes por sua vez são colocados numa balança de alta precisão que se encontra no interior de um forno. O cadinho e a amostra são sujeitos a temperatura e atmosfera controladas, sendo a massa da amostra registada ao longo do tempo.

Ao longo deste projeto, realizaram-se ensaios com temperaturas compreendidas entre os 20 e os 900 °C, com uma velocidade de aquecimento de 20 °C/min numa atmosfera oxidativa, estas temperaturas foram definidas de forma a iniciar a análise a uma temperatura ambiente e a garantir que todos os compostos orgânicos foram eliminados.

A balança do equipamento permite o registo da variação de massa com o aumento de temperatura, permitindo traçar a curva termogravimétrica da amostra ao longo do ensaio. No final deste, pode determinar-se ainda a percentagem de resíduo, que pode indicar se o material contém componentes inorgânicos na sua constituição, uma vez que esta tipologia de

componentes degrada-se a temperaturas mais elevadas do que as utilizadas na presente análise. A análise dos resultados pode ser realizada diretamente no *software*, identificando e quantificando cada zona de perda de massa através da metodologia normalizada ISO 11358 - *Plastics - Thermogravimetry (TG) of polymers - General principles*. Para tal é necessário ativar a opção *Onset* e traçar retas tangentes à curva de resultado entre os pontos de interesse. Estes são os pontos de inflexão da curva, sendo conhecidos por serem os picos correspondentes à curva da derivada dos resultados calculada pelo *software*. A interseção das retas tangentes permite assim a obtenção da percentagem em massa da amostra a uma determinada temperatura, tal como demonstrado na Figura 5, onde a curva a vermelho de linha mais espessa é a curva de resultado, a vermelho mais fina é a representação da derivada e as linhas a preto correspondem às linhas tangentes traçadas e aos resultados obtidos.

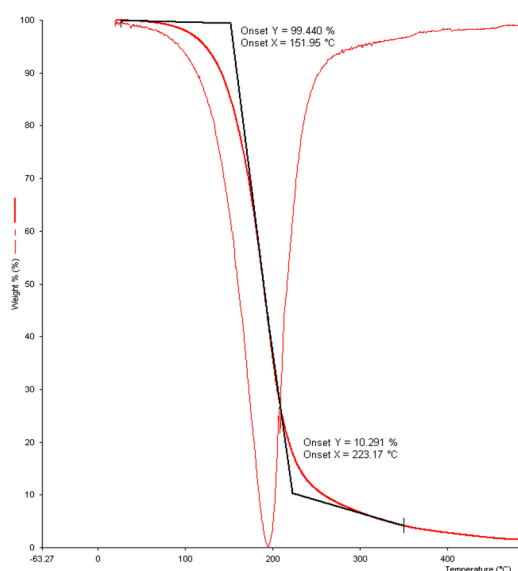


Figura 5. Exemplo de análise de dados obtidos por TGA.

3.2.2 Calorimetria Diferencial de Varrimento, DSC

A análise térmica por calorimetria diferencial de varrimento, *DSC* - do inglês *Differential Scanning Calorimetry* - permite a determinação da variação de fluxo de calor em função da temperatura, sendo através desta relação possível determinar a temperatura e a entalpia de fusão, cristalização e de transição vítrea dos materiais.

Neste tipo de ensaios é geralmente analisada uma referência - por norma um cadinho vazio semelhante ao utilizado para conter a amostra - e a amostra em simultâneo. A diferença de calor detetada pelo equipamento entre a amostra e a referência permitem traçar as curvas de *DSC* dos materiais, sendo através destas curvas possível inferir sobre o tipo de reação que ocorre no material.

O equipamento existente no *CeNTI* é o *Diamond DSC* da *Perkin Elmer*, calibrado de acordo com as instruções do fornecedor e, por norma, os cadinhos utilizados são os de alumínio.

Para além do equipamento normal existe um sistema de refrigeração acoplado que permite a análise até aos $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, permitindo o forno atingir temperaturas até $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

No caso de análises a polímeros, o primeiro aquecimento à amostra não é considerado - seguindo um método interno do CeNTI baseado na norma ISO 11357:2014 - *Plastics: Differential Scanning Calorimetry (DSC)* - uma vez que, devido à história térmica dos polímeros, os dados obtidos aquando do primeiro aquecimento podem não corresponder à amostra analisada devido a processos que esta tenha sofrido durante o seu processamento.

Devido às temperaturas de fusão diferentes dos polímeros em estudo, utilizaram-se dois intervalos de temperatura distintos. Assim, para o caso do *PBT* e do *PBS MD 3020* a temperatura máxima estabelecida para os ensaios foi de $260\text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto que para os restantes polímeros foi de $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, iniciando todos a uma temperatura $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, tal diferença de temperaturas deveu-se à necessidade de definir previamente o limite superior do intervalo de temperaturas, uma vez que o aquecimento do equipamento é definido quando este é ligado. Além dos polímeros, foram ainda avaliadas as β -ciclodextrinas para compreender a que temperatura perdem as suas características funcionais, num ensaio com temperaturas entre 20 e $220\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Relativamente à análise dos dados obtidos, uma curva típica de resultados é apresentada na Figura 6, referindo o significado de cada pico.

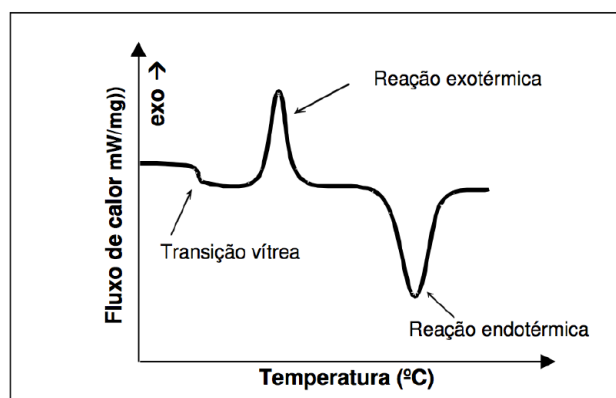


Figura 6. Curva típica de resultados de um ensaio de DSC fornecida pelo CeNTI.

3.2.3 Cromatografia Gasosa com Detetor de Ionização de Chama, GC-FID

Em termos gerais, a cromatografia é um método físico de separação, no qual os componentes se encontram distribuídos por duas fases, a estacionária e a móvel.

Devido à sua simplicidade, elevada sensibilidade e ainda elevada eficiência de separação, a cromatografia gasosa é uma das ferramentas mais importantes em estudos químicos. É amplamente utilizada para análises qualitativas e quantitativas de espécies químicas, mas também para determinar constantes termoquímicas, tais como calores de solução e vaporização.

Genericamente, o método de cromatografia gasosa consiste na introdução da mistura a analisar, previamente vaporizada, numa corrente de gás inerte. O gás de arraste passa pela coluna empacotada através da qual os componentes da amostra se deslocam a velocidades influenciadas pela afinidade com os componentes da coluna - fase estacionária não volátil. Logicamente, as substâncias com maior afinidade com a fase estacionária ficam retidas por mais tempo, pelo que as substâncias com menos afinidade atravessam mais rapidamente a coluna, podendo posteriormente ser identificadas. A fase estacionária deve ser seletiva, uma vez que caso apresente baixa seletividade os resultados apresentarão má resolução, mesmo que a coluna seja eficiente.

O equipamento utilizado e disponível no *CeNTI* é um *GC-2010 Plus Gas Chromatograph* da marca *Shimadzu*, ao qual se encontra acoplado um amostrador automático *Auto Injector AOC-20i*. Utilizou-se uma coluna *Meta X5*, com um comprimento de 50 m, um diâmetro interno de 0,20 mm e uma espessura de filme de 0,33 μm .

A amostragem ao gás do *headspace* é essencialmente uma técnica de separação na qual os materiais mais voláteis podem ser extraídos de uma amostra sólida ou líquida e injetados no equipamento de cromatografia gasosa para análise. Compreensivelmente, é utilizada quando se pretende estudar os compostos voláteis libertados de uma amostra ao longo do tempo.

O cromatógrafo estava equipado com um detetor por ionização de chama, *FID* do inglês *Flame Ionization Detector*, este consiste numa chama de hidrogénio ou de ar e um prato coletor. O eluente passa através da chama produzindo iões, que são recolhidos por um elétrodo negativo dando origem a um sinal elétrico. Este sinal é proporcional aos iões formados, o que depende da concentração dos elementos na amostra e é expresso no cromatograma.

3.2.4 Microscopia Ótica, MO

As técnicas de microscopia têm como objetivo a construção de imagens ampliadas dos objetos e sistemas observados. A microscopia ótica consiste na observação com ampliação de algumas dezenas até milhares de vezes das dimensões físicas reais do objeto. O microscópio ótico mais simples consiste simplesmente em duas lentes - uma objetiva e outra ocular - e um porta-amostra. A distância entre as lentes e as amostras pode ser alterada através de um sistema de engrenagem, o que permite ao observador focar a imagem. Um esquema genérico e simplificado de um microscópio é apresentado na Figura 7.

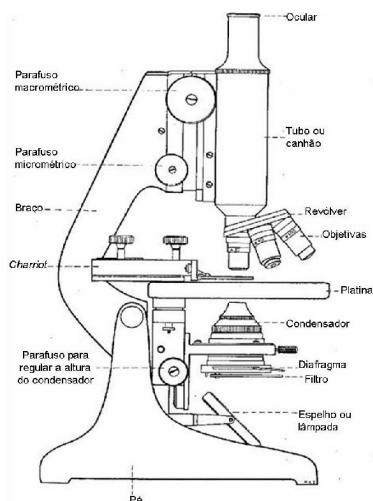


Figura 7. Microscópio Ótico.^{iv}

A ampliação final de um microscópio óptico resulta do produto entre a ampliação da lente ocular pela da objetiva. As lentes oculares oferecem aumentos entre 8 e 12 vezes, enquanto que as objetivas oferecem aumentos entre as 4 e as 100 vezes.

Recorrendo ao microscópio óptico com luz polarizada foi possível observar claramente a fusão e cristalização dos polímeros. A um microscópio óptico regular é acrescentado um polarizador - colocado entre a fonte de luz e a amostra - um analisador - colocado após as objetivas - e um campo rotacional. O recurso à luz polarizada permite uma avaliação diferente da proporcionada por um microscópio óptico simples.

A luz polarizada apresenta apenas vibração num eixo, ao contrário da luz incidente da lâmpada que se propaga em todas as direções, o que permite avaliar materiais cujo comportamento seja diferente dependendo das direções em estudo. O polarizador faz com que o feixe de luz incidente se propague apenas num eixo, bloqueando todas as outras ondas de luz, exceto as que vibrem paralelamente ao definido. Estas atravessam então a amostra e chegam ao analisador, colocado num ângulo, dependendo da interação entre o composto e a luz, em relação ao primeiro polarizador, que bloqueia por completo a luz proveniente da amostra fundida. Assim, as imagens obtidas correspondem a rotações do eixo de vibração da luz por parte da amostra derivadas da interação da luz com as zonas cristalinas das amostras.^[42]

O equipamento existente no *CeNTI* é um microscópio *Leica Dm2500 M* apetrechado com uma câmara *Leica DFC 420*, sendo as imagens processadas pelo *software Leica Application Suite v.3.1.0*. Com a microscopia óptica pretendeu-se avaliar a estrutura dos diversos polímeros em estudo, assim como a diferença proporcionada por diferentes velocidades de arrefecimento;

^{iv}<http://minerva.ufpel.edu.br/~mgrheing/microscopio.jpg>

assim, ao microscópio ótico, acoplou-se um equipamento capaz de aquecer, fundindo amostras, com recurso a uma placa de platina, e arrefecer, solidificando amostras, graças a um sistema de passagem de gases, a amostra com velocidades controladas. Este equipamento trata-se do *LTS350 - Temperature Controlled Stage da Linkam Scientific Instruments*.

3.2.5 Composição de Polímeros

Para a composição de polímeros recorreu-se a uma extrusora de duplo fuso, *Rondol Technology Ltd*, disponível no CeNTI e esquematizada na Figura 8.

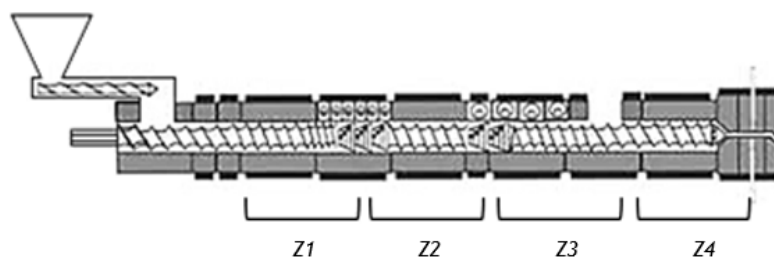


Figura 8. Esquematização da extrusora de duplo fuso utilizada.

Nesta etapa produziram-se dois compostos poliméricos, um formado pelo polímero de polietileno e o complexo formado de sílica porosa e fragrância e outro cujo polímero utilizado foi o *PBS MD 3020* e o mesmo complexo - A partir deste ponto, a designação de complexo é referente à fragrância encapsulada em agente encapsulante. Em ambos os casos a percentagem de polímero utilizada foi de 99% para uma percentagem de 1% do complexo. No caso do *PBS MD 3020*, este foi seco durante 4 h a 50 °C numa estufa com recurso a circulação de ar, de forma a evitar a degradação por hidrólise das cadeias moleculares aquando da fusão do composto.^[43]

Na produção do composto de *PE*, a velocidade de rotação do fuso foi de 50 rpm, a uma pressão de 85 bar e com torque a 45%. A temperatura seleccionada para as zonas *Z1* e *Z2* foi de 175 °C e para as restantes zonas e fieira foi de 170 °C. Relativamente ao composto de *PBS*, a velocidade de rotação do duplo fuso foi de 10 rpm, operando a 10 bar e com torque de 50%. Neste caso, a temperatura na primeira zona foi de 86 °C, enquanto que nas restantes foi de 85 °C, sendo de 83 °C na fieira.

Após a extrusão, os compostos foram granulados a *pellets* para serem posteriormente utilizados na etapa de produção de fibras.

3.2.6 Extrusão de Fibras

Para a extrusão das fibras recorreu-se à extrusora tricomponente disponível nas instalações do CeNTI da *Hills Inc.*, e cuja esquematização é apresentada na Figura 9. A cada extrusora está associada uma bomba de débito independente, o que possibilita a alteração da percentagem associada a cada componente em fibras multicomponente e as condições

associadas a cada uma. Cada extrusora apresenta características diferentes que são apresentadas na Tabela 3.

Para cada fibra produzida com fragrância, extruiu-se também uma fibra do mesmo polímero e com a mesma geometria mas sem o composto do aroma, estas fibras são identificadas como sendo as fibras brancas do dito polímero. As fibras com a fragrância são denominadas *PBS_Lavanda* e *PE_Lavanda*, enquanto que as fibras brancas são designadas por *PBS_B* e *PE_B*.

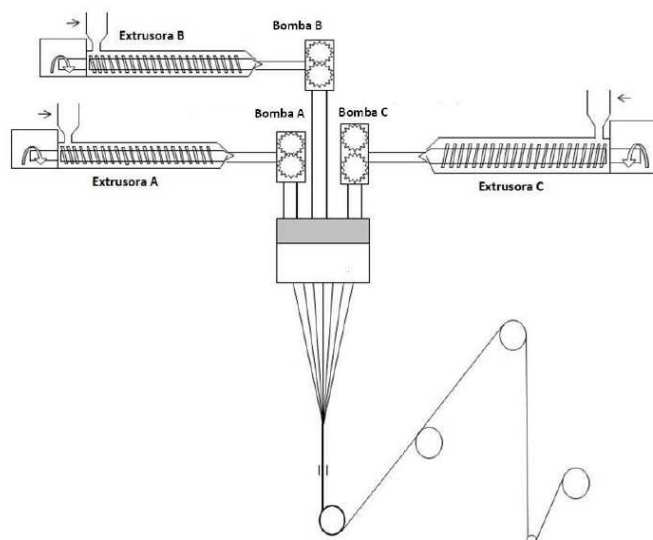


Figura 9. Representação da extrusora utilizada.

Tabela 3. Limites específicos das bombas de débito.

	Capacidade (cm ³ rot ⁻¹)	Velocidade máxima (rot min ⁻¹)	Caudal máximo (cm ³ min ⁻¹)
A	0,6	49	44,1
B	1,2	39	46,8
C	2,9	39	113,9

Como se pode verificar pela capacidade de cada extrusora, a A é a mais pequena, pelo que foi nesta extrusora que se inseriu o composto obtido da etapa anterior, reduzindo assim as perdas de material, existindo um maior controlo sobre o mesmo. Enquanto que nas restantes extrusoras foi utilizado o mesmo polímero. O núcleo da fibra é composto por polietileno na fibra de *PE* e por *PBS MD 1020* no caso da fibra de *PBS*, enquanto que no revestimento se encontra distribuído o composto com a fragrância.

Para a produção de fibras de geometria sheath-core utilizou-se uma fieira de 36 orifícios com 0,6 mm de diâmetro. Nestas fibras, o núcleo e o revestimento apresentam a mesma percentagem em massa do total, 50%. Na extrusão, foram utilizadas as temperaturas mais

baixas possíveis de forma a evitar a degradação da fragrância. As temperaturas médias de cada zona do processo relativas à extrusora A e B são apresentadas na Tabela 4, enquanto que as condições da extrusora C são apresentadas na Tabela 5. Em ambas, as zonas identificadas como BD, F e P representam, respetivamente, a bomba de débito, o fundido e a pipeline.

Tabela 4. Condições de processamento da extrusora A e B para as diferentes fibras.

	Extrusora A, T _{média} (°C)				Extrusora B, T _{média} (°C)			
	PBS_B	PBS_Lavanda	PE_B	PE_Lavanda	PBS_B	PBS_Lavanda	PE_B	PE_Lavanda
Feed	18,3	18,5	18,3	18,5	18,7	18,9	19,2	19,4
Z1	105,2	105,2	158,5	159,9	104,9	105,2	159,0	159,6
Z2	111,2	111,3	168,1	167,0	121,8	118,7	170,7	173,6
Z3	116,2	117,8	173,2	171,1	126,0	132,0	187,3	187,6
BD	121,8	127,1	125,9	197,0	130,1	129,7	180,7	185,7
F	113,4	111,7	173,9	181,8	112,1	111,1	148,3	152,9
P	116,2	115,6	173,9	181,8	119,6	119,7	175,3	174,2

Tabela 5. Condições de processamento da extrusora C para as diferentes fibras.

	Extrusora C, T _{média} (°C)			
	PBS_B	PBS_Lavanda	PE_B	PE_Lavanda
Feed	18,9	18,5	18,8	19,1
Z1	92,8	86,5	162,0	154,9
Z2	103,9	103,7	170,7	165,2
Z3	110,0	109,7	163,3	164,0
Z4	112,5	113,3	157,4	157,3
BD	119,6	120,2	174,6	174,4
F	109,9	108,6	154,1	154,3
P	110,5	119,0	171,7	170,8

Relativamente à fieira, a sua temperatura depende da fibra a extrudir, sendo de 105,8 °C no caso da fibra de *PBS_Branco*, e de 116,7 °C na fibra *PBS_Lavanda*, quanto à fibra *PE_Branco* e *PE_Lavanda*, a temperatura da fieira foi de 166,5 e 170,8 °C, respetivamente, tendo estes valores sido obtidos no decorrer do processo.

A velocidade de cada bomba de débito, esta foi ajustada de modo a obter-se a percentagem de componentes pretendida. Este débito é apresentado na Tabela 6.

Tabela 6. Caudal das bombas das três extrusoras na produção das fibras.

Fibras	Débito (cm ³ /min)		
	Extrusora A	Extrusora B	Extrusora C
PBS_B	5,39	2,66	2,68
PBS_Lavanda	5,39	2,69	2,68
PE_B	10,74	5,40	5,26
PE_Lavanda	10,11	5,41	5,26

De forma a manter o fluxo de polímero, é necessário que exista pressão entre a extrusora e a bomba de débito, este valor é estabelecido e a velocidade de rotação da extrusora

é automaticamente ajustada para manter este valor fixo. A pressão na extrusora e na bomba durante o processo de extrusão de cada fibra é apresentado na Tabela 7.

Tabela 7. Pressão, em bar, em cada uma das bombas de débito e das extrusoras.

Fibra	A		B		C	
	Extrusora	Bomba	Extrusora	Bomba	Extrusora	Bomba
<i>PBS_B</i>	35	38	36	20	36	14
<i>PBS_Lavanda</i>	34	91	35	19	35	14
<i>PE_B</i>	32	239	17	152	14	129
<i>PE_Lavanda</i>	25	246	16	159	14	142

O processo termina na bobinagem, passando os filamentos por três rolos até esta etapa. O primeiro rolo é o de alimentação, o segundo o de estiramento e o último o de relaxamento, estes têm velocidades específicas de forma a possibilitar a bobinagem das fibras, identificados respectivamente como v_1 , v_2 e v_3 . Estas são apresentadas na Tabela 8. Estes rolos têm também temperaturas diferentes para facilitar o processo de bobinagem, que são apresentadas juntamente com as velocidades de rotação.

Tabela 8. Temperatura e velocidade dos rolos no processo de extrusão

Fibra	Rolo 1		Rolo 2		Rolo 3	
	Velocidade (m min ⁻¹)	Temperatura (°C)	Velocidade (m min ⁻¹)	Temperatura (°C)	Velocidade (m min ⁻¹)	Temperatura (°C)
<i>PBS_B</i>	99,99	21,7	104,93	20,7	104,93	21,1
<i>PBS_Lavanda</i>	99,99	22,0	104,93	20,9	104,93	21,0
<i>PE_B</i>	79,92	21,7	199,98	21,8	199,98	22,0
<i>PE_Lavanda</i>	79,92	21,8	199,98	22,6	199,98	22,1

Quanto à razão de estiramento e de relaxamento de cada fibra, estes valores são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Valores de razão de estiramento e de relaxamento para cada fibra produzida.

Fibras	Razão de Estiramento	Razão de Relaxamento
<i>PBS_B</i> e <i>PBS_Lavanda</i>	1,05	1,00
<i>PE_B</i> e <i>PE_Lavanda</i>	2,50	1,00

3.2.7 Ensaios Mecânicos

Os polímeros podem responder a solicitações externas sofrendo deformação elástica ou plástica. A primeira é um processo reversível devido ao deslocamento de átomos de níveis de energia mais baixos para níveis mais elevados, neste caso a deformação é proporcional à força aplicada, dependendo do módulo de elasticidade. Por outro lado, a deformação plástica é

irreversível e ocorre quando o regime elástico do material é ultrapassado, ocorrendo a partir desse ponto o deslocamento permanente dos átomos das moléculas.

O título de uma fibra expressa a relação entre o comprimento e a massa correspondente, no caso da unidade *dtex* esta representa a massa respetiva a dez quilómetros de comprimento.

Na caracterização de fibras têxteis, os ensaios mais comumente realizados são os ensaios de tração - alongamento até à rutura e a força necessária para esta - e massa linear - massa por unidade de comprimento. Em relação à massa linear de fibras, esta depende do seu diâmetro, sendo que quanto mais espessa for uma fibra maior é a sua massa linear. Assim, é fácil compreender que esta propriedade depende da razão de estiramento, razão esta que depende da velocidade dos rolos da extrusora. Esta velocidade é definida de forma a permitir a bobinagem das fibras produzidas e é diferente dependendo da fibra em extrusão. Relativamente às bombas da extrusora, a sua velocidade de rotação é definida previamente de modo a obter-se a percentagem mássica pretendida para cada componente da fibra.^[44]

Para a determinação da massa linear das fibras produzidas, recorreu-se a uma meadeira eletrónica *Mesdan 161M* disponível no *CeNTI*. Com recurso a este equipamento é possível criar meadas de fio de comprimento conhecido para serem pesadas. Os ensaios foram realizados de acordo com a norma EN ISO 2060:1994 - *Textiles - Yarn from packages - Determination of linear density by the skein method*.

Relativamente à obtenção da tenacidade e alongamento das fibras, o equipamento utilizado foi o *Textechno Statimat M*, da *Textechno* disponível no *CITEVE*. Este equipamento permitiu analisar o alongamento à rutura de cinco amostras de cada fibra. Às fibras de *PBS* foi aplicada uma carga de 10 N e às de *PE* uma carga de 100 N, ambos os ensaios a uma velocidade de alongamento igual e seguindo a normativa descrita na norma EN ISO 2062:1993 - *Textiles - Yarns from packages - Determination of single-end breaking force and elongation at break*.

4 Resultados e Discussão

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos pelas técnicas apresentadas no capítulo anterior relativos à seleção do agente encapsulante e do polímero, assim como à etapa de composição de polímeros, de produção de fibras e sua consequente caracterização.

4.1 Seleção dos Materiais

4.1.1 Seleção do Agente Encapsulante

Para a escolha do agente encapsulante há diferentes fatores a considerar, de entre os quais se salientam a quantidade de fragrância que são capazes de encapsular, as temperaturas de degradação e ainda a cinética da liberação da fragrância.

A preparação dos complexos formados pelo agente encapsulante e a fragrância, daqui para a frente designado apenas por complexo, foi realizada com um excesso de lavanda de 4:1 em massa, em relação ao agente encapsulante, tendo a mistura sido deixada durante o período de 24 horas sobre efeito da agitação a 82 rpm num banho *Grant OLS200* a 50 °C. Passado o período de tempo estabelecido, o complexo formado sofreu um processo de filtração sob vácuo para retirar ao máximo toda a fragrância dispersa sob o agente encapsulante.

4.1.1.1 TGA

Através da análise termogravimétrica foi possível obter a percentagem de fragrância encapsulada em cada um dos agentes encapsulantes, analisando o complexo deste com a lavanda. Estes resultados são apresentados na Figura 13. No entanto, para compreender os resultados e o comportamento dos agentes encapsulantes, analisou-se inicialmente os agentes encapsulantes isolados. A fragrância foi também estudada para avaliar qual a sua temperatura de degradação, o resultado da análise por *TGA* é apresentada na Figura 10, concluindo-se que a partir de temperaturas superiores a 152 °C os compostos presentes na amostra se evaporam ou degradam.

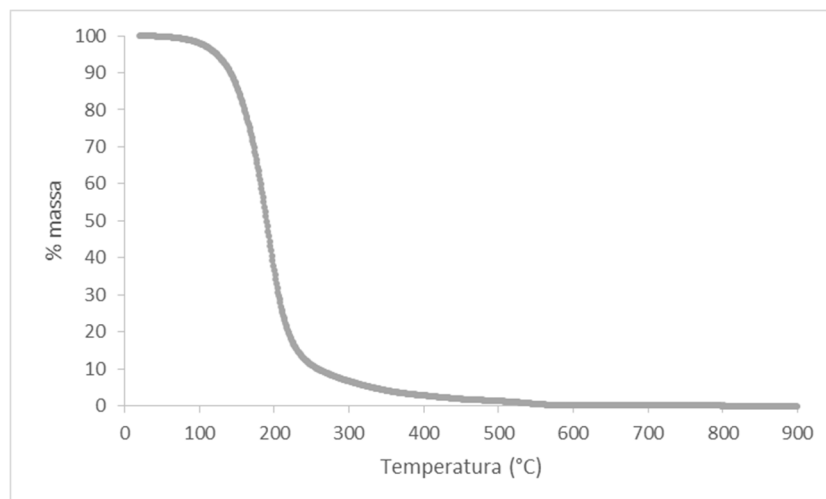


Figura 10. Representação gráfica do ensaio de TGA para o óleo essencial de lavanda entre os 20 °C e os 900 °C a uma velocidade de aquecimento de 20 °C min⁻¹.

Através da análise realizada aos agentes encapsulantes isoladamente é notório que no caso da sílica porosa, o aumento da temperatura não induz uma perda de massa significativa, devendo-se a ligeira diminuição de massa à existência de água. O mesmo não se passa nos restantes compostos, sendo os resultados apresentados na Figura 11.

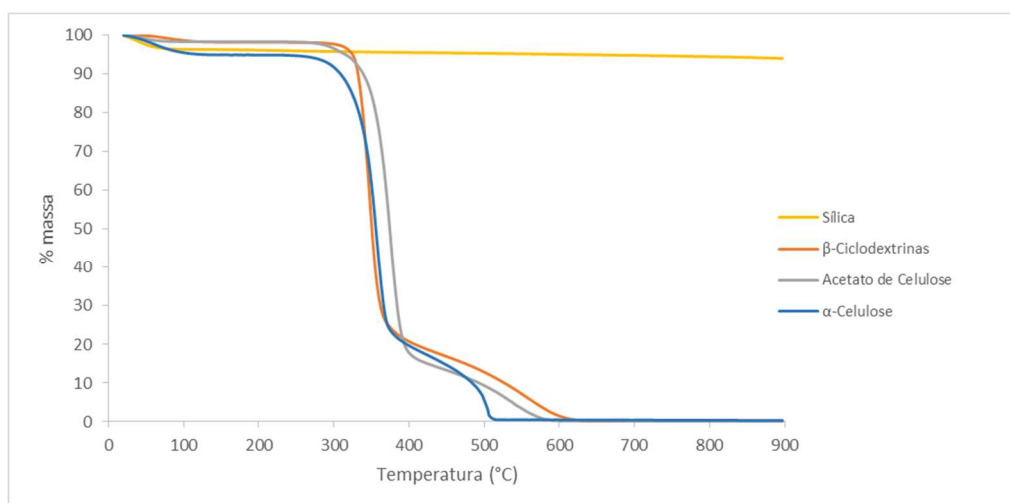


Figura 11. Representação gráfica do ensaio de TGA para os agentes encapsulantes isolados entre os 20 °C e os 900 °C a uma velocidade de aquecimento de 20 °C min⁻¹.

Salienta-se a α-celulose como sendo o agente encapsulante com a temperatura mais baixa associada a perdas de massa, cerca dos 332 °C. A temperatura correspondente às β-ciclodextrinas é pouco mais elevada, apenas com o acréscimo de 1 °C, no entanto há que considerar que antes desta temperatura ser atingida, os anéis de glicose perdem a sua forma, perdendo deste modo as suas características de maior interesse. De modo a determinar a

temperatura à qual a sua estrutura sofre alteração foi necessário recorrer a ensaios de DSC, cujos resultados são apresentados na Figura 12.

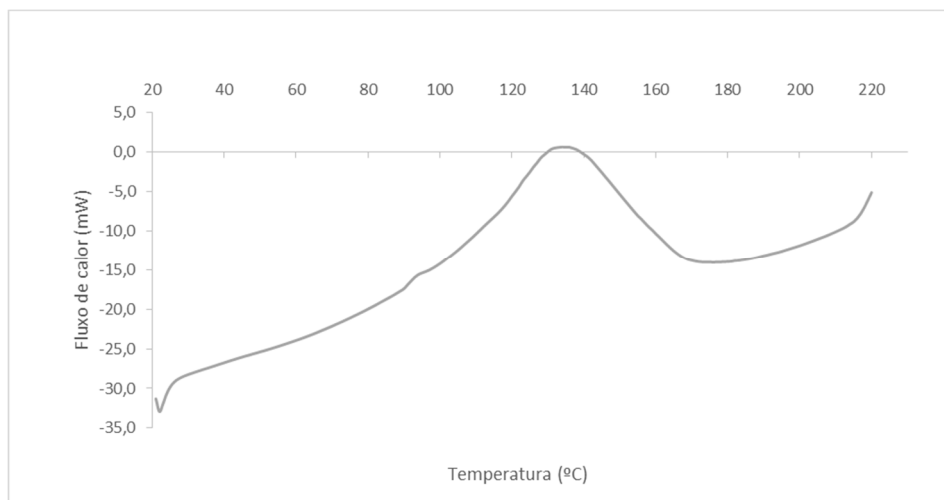


Figura 12. Fluxo de calor em função da temperatura com uma velocidade de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para o estudo das β -ciclodextrinas.

Com recurso à Figura 11 e Figura 12 pode-se afirmar que a temperatura à qual ocorre a alteração estrutural destes compostos é diferente da sua temperatura de degradação. Assim, a temperatura de alteração de conformação é de $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, apresentando um fluxo de calor máximo a $123,3\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Paralelamente, para avaliar a percentagem em massa de óleo essencial encapsulado em cada agente, realizou-se uma análise termogravimétrica ao complexo. Ao analisar os resultados, apresentados na Figura 13, considera-se que o primeiro decréscimo acentuado de massa corresponde à perda de lavanda do complexo, devido à sua temperatura de degradação.

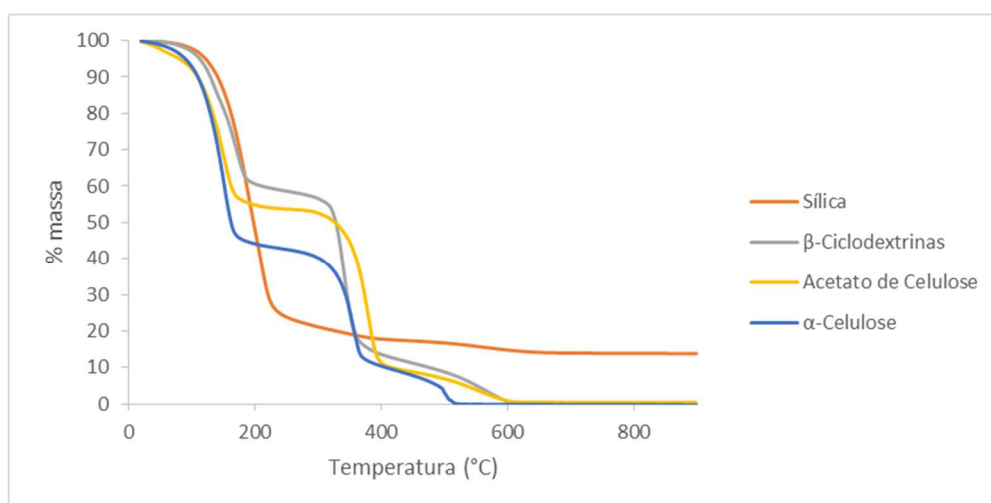


Figura 13. Resultados do ensaio de TGA aos complexos agentes encapsulantes entre os $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ e os $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ a uma velocidade de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Verifica-se que a sílica porosa é o agente encapsulante com capacidade para encapsular maior quantidade de lavanda, apresentando o complexo cerca 75,4% desta, seguido pelo complexo com α -celulose com 55,3%, o complexo com acetato de celulose com 45,8% e por último o complexo formado pelas β -ciclodextrinas que encapsulam 39,9% da sua massa em fragrância.

4.1.1.2 GC-FID

Inicialmente analisou-se o óleo essencial de lavanda puro, tanto em líquido como o *headspace*, obtendo-se os dados representados na Figura 14, para se identificarem os picos mais intensos e selecionar quais estudar. Selecionaram-se dois picos bem definidos e de elevada área, correspondendo aos tempos de retenção de 27 e 33 segundos.

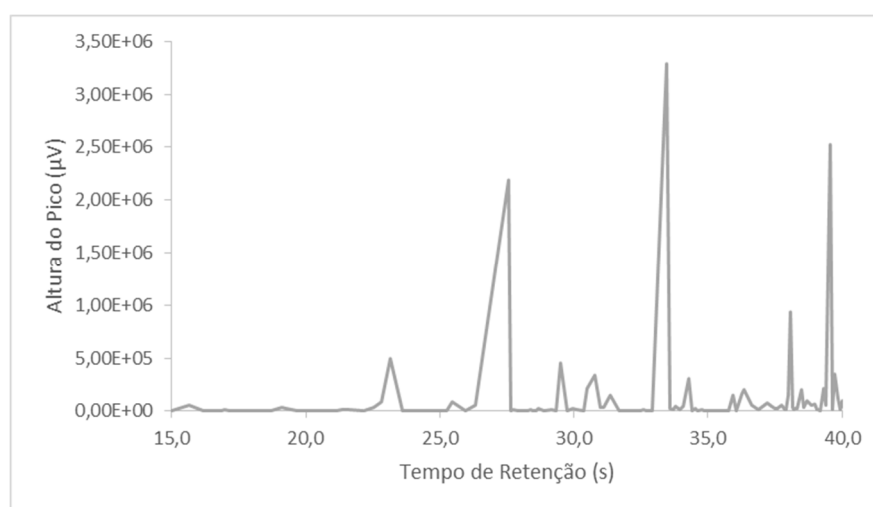


Figura 14. Representação dos dados obtidos pela análise do *headspace* do óleo essencial de lavanda puro.

Com os dados fornecidos pela análise cromatográfica foi possível identificar os componentes correspondentes aos picos em estudo, comparando e aplicando o mesmo método de Smith & Lynam (2009). Assim, foi calculada a área total dos picos do cromatograma e a percentagem de área correspondente a cada pico e organizaram-se estas percentagens por ordem decrescente. Estes resultados são apresentados no Anexo 1. Tal como os autores referem, os picos correspondentes aos 4% inferiores da área total foram excluídos, reorganizando-se de novo os picos por ordem crescente de tempo de retenção, o que permite a identificação do pico dos 27 segundos como sendo o linalol, com 40,2% de área, e o dos 33 segundos como sendo o acetato de linalilo, correspondendo a 37,8% da área total. Estes são os principais compostos presentes na composição do óleo essencial de lavanda.^[45]

Através das análises à lavanda pura foi possível quantificar em termos de concentrações o linalol e o acetato de linalilo. Para tal, prepararam-se duas soluções independentes com concentrações distintas de lavanda que foram utilizadas para diluir em mais quatro soluções

utilizadas para obter as retas de calibração associadas a cada um dos picos selecionados, obtendo-se também as equações apresentadas na Figura 15, assim como o coeficiente de determinação que permite medir descritivamente a qualidade do ajuste obtido.^[46]

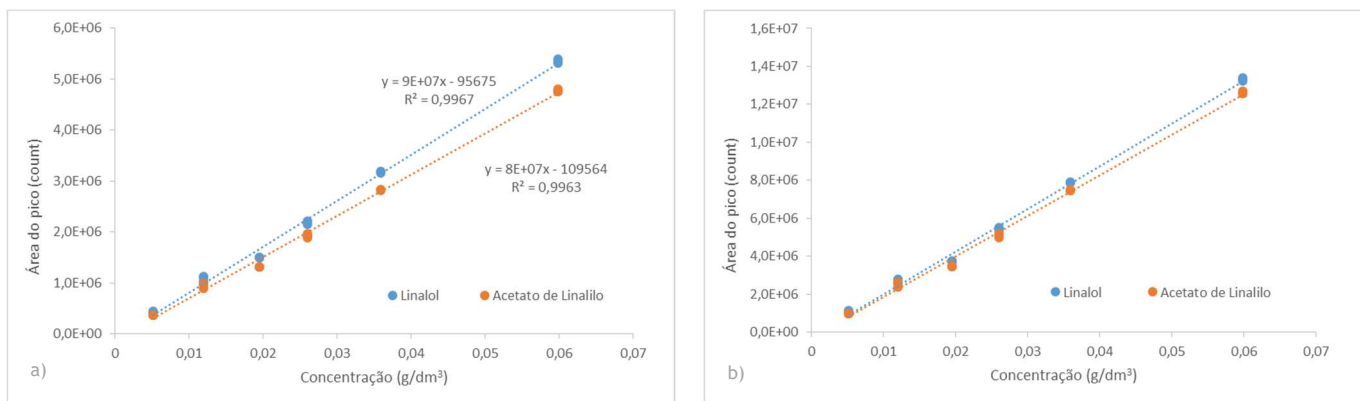


Figura 15. Retas de calibração obtidas para: a) concentração de linalol e acetato de linalilo; b) concentração de lavanda obtida pela concentração de ambos os compostos em estudo.

De forma a avaliar a libertação da fragrância, inicialmente estudou-se a composição do *headspace*, para tal pesou-se um miligrama de cada complexo, tendo colocado essa massa posteriormente num *vial* de onde se retirou um mililitro do gás do *headspace* a tempos definidos para análise, num intervalo de tempo entre a uma e as noventa e seis horas.

No entanto, os resultados não foram conclusivos, como se pode verificar pelos gráficos apresentados no Anexo 2. Este facto poderá dever-se ao incorreto isolamento dos *vials*, tendo originado perdas de material ao longo do tempo. Deste modo, foi necessário utilizar um outro método, estudando o complexo e a quantidade de aroma restante no agente encapsulante ao longo do tempo.

Assim, todos os complexos foram expostos às mesmas condições. Foram retiradas amostras de vinte e cinco miligramas ao longo de oitenta horas, tendo-se recolhido uma amostra final após 10 dias do início do ensaio. À massa retirada foi posteriormente adicionado um volume de dez mililitros de uma solução previamente preparada de igual composição ao solvente do óleo essencial de lavanda, tendo esta mistura sido deixada durante 24 horas nas mesmas condições do encapsulamento, para assim se poder quantificar a quantidade de fragrância presente no agente encapsulante. Após este período de tempo, as amostras foram retiradas do banho, tendo sido posteriormente filtradas, com recurso a um filtro de seringa de celulose de 0,45 μm , para *vials* utilizados na injeção automática do cromatógrafo gasoso.

Devido à presença da solução de etanol e água, foi necessário proceder-se a alterações no método de análise, sendo que estas conduziram a uma alteração do ensaio, o que resultou

numa mudança nos tempos de retenção associados a cada pico em estudo, passando estes a ser 15,4 e 21,3 segundos, obtendo-se o cromatograma apresentado na Figura 16.

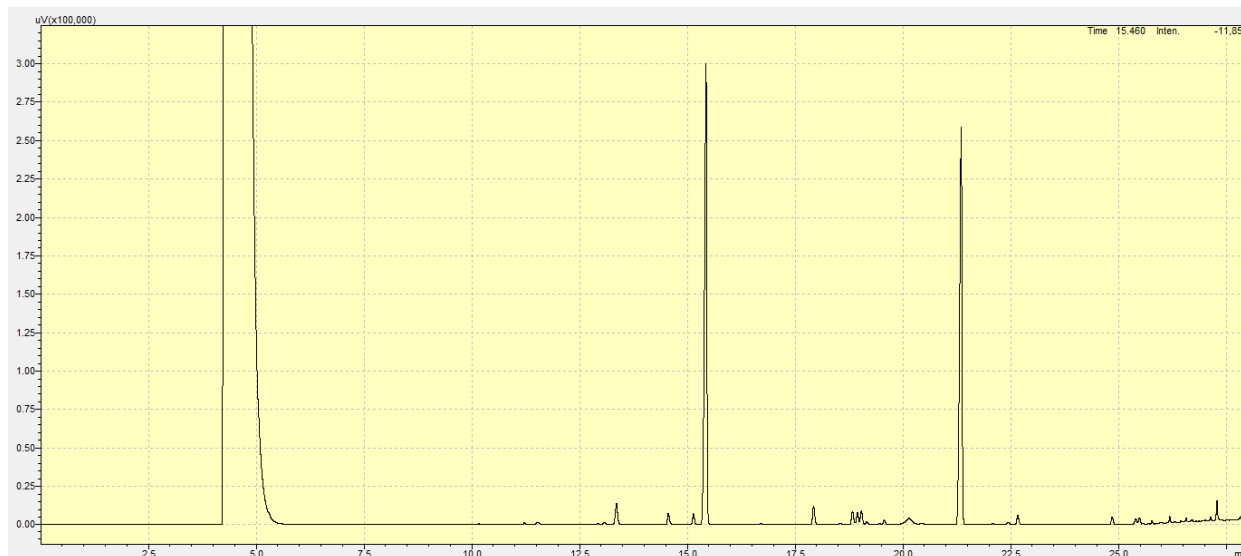


Figura 16. Cromatograma obtido pela análise do óleo essencial de lavanda.

Na Tabela 10 são apresentadas tanto as semelhanças essenciais entre os métodos, como as diferenças relacionadas com a razão de *split*, velocidade linear e volume de injeção. Na Tabela 11 são apresentadas as diferenças nas rampas de temperatura utilizadas assim como a temperatura e o tempo de estabilização.

Tabela 10. Semelhanças e diferenças na operação dos ensaios existentes entre os dois métodos utilizados em ensaios de cromatografia gasosa.

	1º Método	2º Método
T _{injetor}	250 °C	
T _{FID}	300 °C	
Caudal de gás de arraste - Hélio	30 cm ³ mm ⁻¹	
Razão de <i>split</i>	1:100	1:5
Velocidade linear	35 cm s ⁻¹	20 cm s ⁻¹
Volume de injeção	1 mL	1 µL

Tabela 11. Diferenças relativas aos setpoints de temperatura existentes entre os dois métodos utilizados na cromatografia gasosa.

1º Método			2º Método		
Rampa (°C min ⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Rampa (°C min ⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
-	62	12.5	-	75	-
5	165	-	3	165	-
100	300	2.55	100	300	1.32

A concentração de cada pico no interior de cada agente encapsulante ao longo do período de tempo estudado é apresentada Figura 17 e foram essenciais para avaliar a

capacidade de liberação controlada do aroma, reforçando ainda a capacidade de encapsulamento de cada um dos compostos encapsulantes.

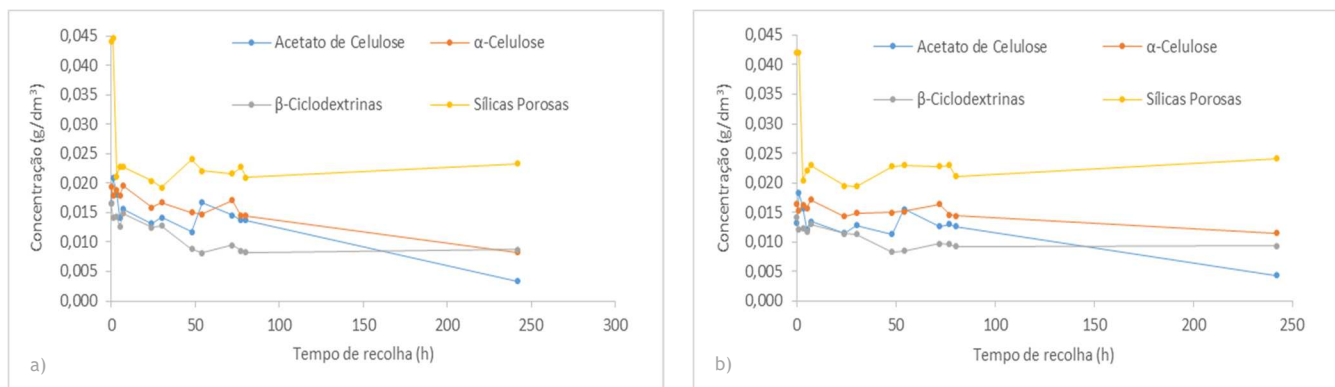


Figura 17. Concentrações nos diferentes agentes encapsulantes ao longo do tempo para os dois picos estudados - a) Linalol; b) Acetato de Linalilo.

Como seria expeável, são as sílicas porosas que apresentam maior concentração de fragrância ao longo do tempo, sendo o acetato de celulose aquele que forma o complexo que atinge o final do período de tempo em estudo com menos percentagem de lavanda. Contudo, e apesar das β -ciclodextrinas serem o composto com menor capacidade de encapsular a fragrância, a sua liberação é feita de forma mais gradual, apresentando uma concentração no final das 242 horas igual à presente na α -celulose, sendo este valor intermédio entre os dois outros agentes encapsulantes.

Escolheram-se assim as sílicas porosas, devido à sua capacidade de encapsular cerca de 75% em massa de fragrância em massa e devido à elevada resistência a altas temperaturas.

4.1.2 Seleção do Polímero

De forma a seleccionar o polímero a utilizar, diversos fatores foram considerados, entre eles as temperaturas de fusão, de degradação e de cristalização e ainda a sua estrutura microscópica, sendo esta última dependente da velocidade de arrefecimento.

4.1.2.1 TGA

Partindo da análise termogravimétrica - cujos dados são apresentados na Figura 18 - dos polímeros em estudo foi possível determinar as suas temperaturas de degradação. Na Figura 18 apresenta-se em maior destaque o intervalo de temperaturas entre os 250 e os 500 °C de forma a ser mais facilmente interpretadas as diferenças, ainda que reduzidas em alguns casos, de temperaturas de degradação dos polímeros estudados.

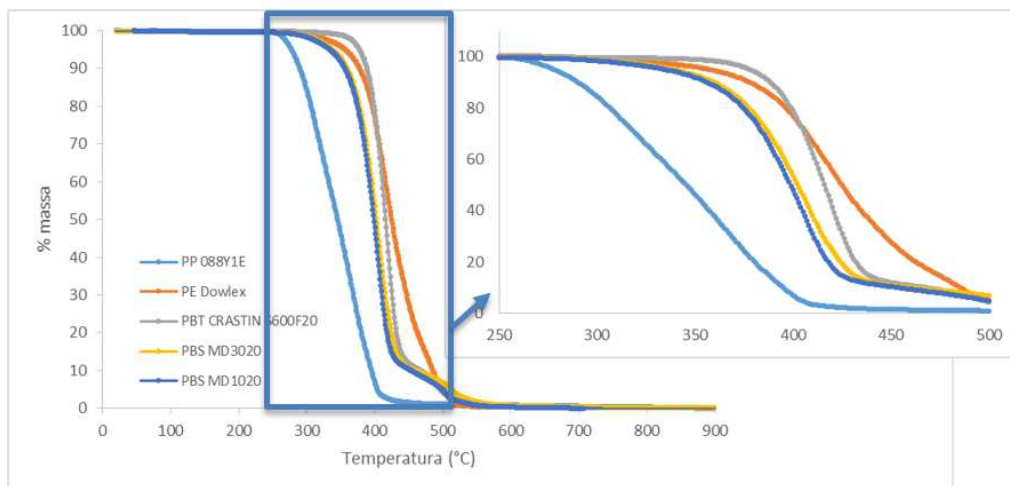


Figura 18. Representação gráfica dos resultados dos ensaios de TGA para os polímeros estudados os 20 °C e os 900 °C a uma velocidade de aquecimento de 20 °C min⁻¹, com foco no intervalo de temperaturas entre os 250 °C e os 500 °C.

Pela análise da Figura 18 verifica-se que o *PP* é o polímero cuja temperatura de degradação é menor, cerca dos 283 °C, seguido pelos polímeros de *PBS*, que entre eles apresentam um comportamento semelhante, iniciando a degradação entre os 365 e os 367 °C. O *PBT* é o polímero com maior temperatura de degradação, próxima dos 390 °C, seguido pelo *PE*, aos 377 °C.

4.1.2.2 DSC

De forma a determinar a temperatura de fusão de cada um dos polímeros em estudo, assim como a sua temperatura de cristalização realizaram-se ensaios de calorimetria diferencial de varrimento, os quais permitiram ainda, em alguns casos, determinar a temperatura de transição vítrea.

No que toca ao aquecimento e tendo em conta as diferentes temperaturas de fusão estabelecidas teoricamente para cada um dos polímeros, utilizaram-se dois intervalos distintos de temperaturas para os ensaios, cujos resultados são apresentados na Figura 19 e Figura 20.

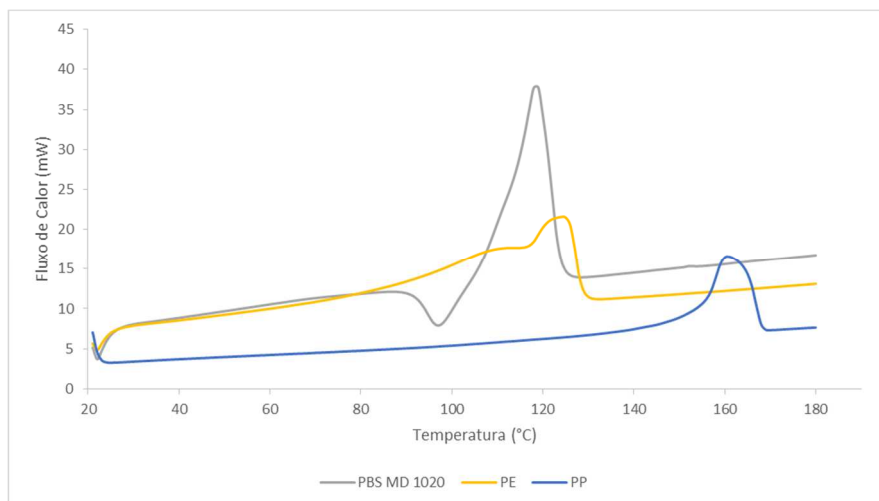


Figura 19. Fluxo de calor em mW em função da temperatura para o polipropileno, polietileno e polisuccinato de butileno MD 1020, a uma velocidade de 20 °C min⁻¹.

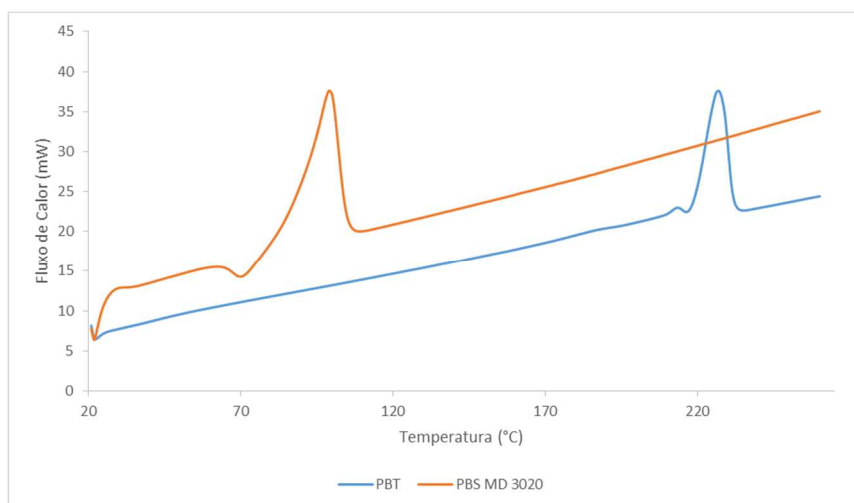


Figura 20. Fluxo de calor em mW em função da temperatura para o politereftalato de butileno e polisuccinato de butileno MD 3020, a uma velocidade de 20 °C min⁻¹.

Para além de avaliar pelas representações gráficas, foi possível determinar os valores reais das temperaturas de início de fusão através do *software* do equipamento, assim como a entalpia de fusão dos polímeros, tais valores são apresentados na Tabela 10.

Tabela 12. Valores determinados pela análise de DSC para a temperatura de fusão e entalpia de fusão para os polímeros em estudo.

Polímero	Entalpia de fusão, ΔH_f (J g ⁻¹)	Temperatura de fusão (°C)
PE	12,17	124,99
PP	84,22	160,03
PBT	33,00	226,68
PBS MD 1020	91,94	118,57
PBS MD 3020	59,68	99,10

Quanto ao arrefecimento, os resultados são apresentados na Figura 21 e na Figura 22. Conhecer a temperatura de cristalização foi crucial para poder prosseguir com os estudos de arrefecimento, em especial em relação à microscopia ótica, permitindo conhecer de antemão qual a temperatura à qual os cristais iniciarão a sua formação. No caso do *PBS MD 3020*, não foi possível determinar a temperatura de cristalização.

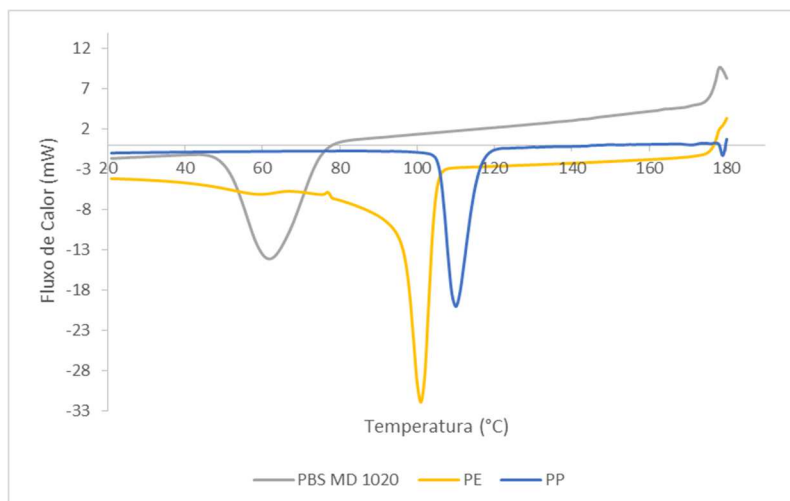


Figura 21. Fluxo de calor em mW em função da temperatura para o polipropileno, polietileno e polisuccinato de butileno MD 1020, a uma velocidade de arrefecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

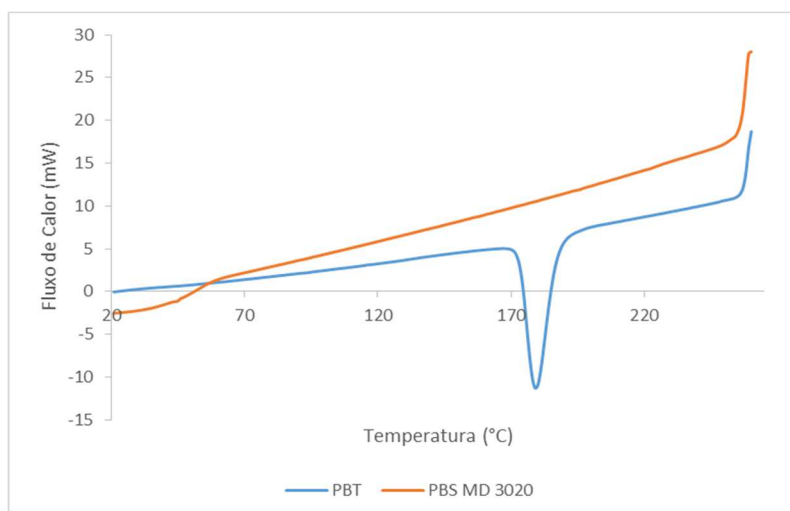


Figura 22. Fluxo de calor em mW em função da temperatura para o politereftalato de butileno e polisuccinato de butileno MD 3020, a uma velocidade de arrefecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Para todos os polímeros estudados, excetuando o caso do *PBS MD 3020* onde os resultados não foram conclusivos, os valores das temperaturas de cristalização e respetiva entalpia da mesma são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Valores determinados pela análise de DSC para a temperatura de cristalização e entalpia de cristalização para os polímeros em estudo.

Polímero	Entalpia de cristalização, ΔH_c (J g ⁻¹)	Temperatura de cristalização (°C)
PE	- 61,18	100,69
PP	-93,64	109,94
PBT	-49,67	179,10
PBS MD 1020	-62,10	61,80

Os valores obtidos, tanto relativos à fusão quanto à cristalização, são próximos do esperado devido à estrutura cristalina de cada polímero. No entanto, estes foram essenciais para compreender, na prática, os intervalos de temperatura de processamento necessários para cada composto estudado.

4.1.2.3 MO

Os ensaios de microscopia ótica tiveram como objetivo a compreensão do efeito do arrefecimento na estrutura microcristalina dos polímeros uma vez que de acordo com a literatura, a libertação se faz pelas regiões amorfas. Assim, a estrutura não deve ser extremamente cristalina, podendo-se neste caso correr o risco de não existir libertação através da matriz polimérica do composto.

No caso do polietileno e do *PBS MD 3020* as diferenças estruturais obtidas para um arrefecimento de 20 °C min⁻¹ e 5 °C min⁻¹ são representadas na Figura 23 e na Figura 24. Para os restantes polímeros em estudo, as suas estruturas microscópicas são apresentadas no Anexo 3. As imagens obtidas demonstram que quanto mais lento for o arrefecimento maiores serão os cristais de polímero. É ainda possível verificar diferenças significativas no tamanho dos cristais dos diferentes polímeros em estudo.

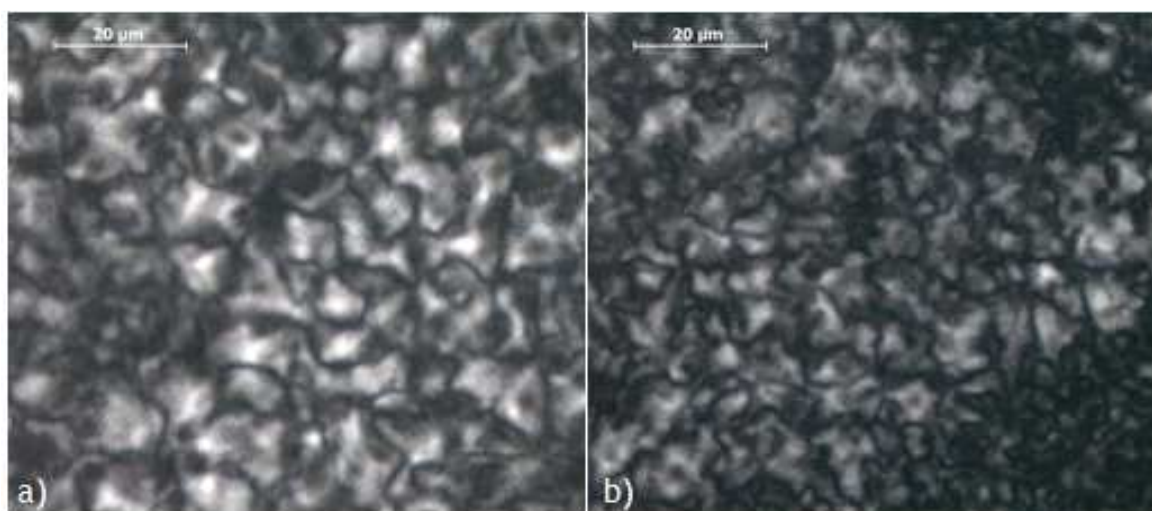


Figura 23. Cristais de PE Dowlex SC107G obtidos a um arrefecimento de:
a) 5 °C min⁻¹; b) 20 °C min⁻¹.

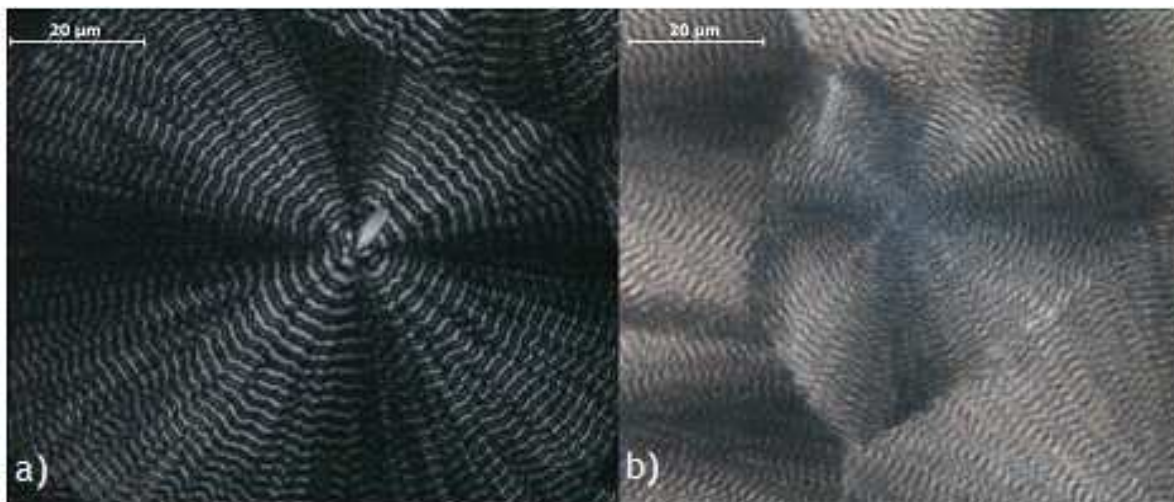


Figura 24. Cristais de PBS MD31020 obtidos a um arrefecimento de:
a) $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; b) $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Assim, selecionaram-se dois polímeros, o PE e o PBS MD 3020. Este último foi considerado devido à reduzida temperatura de fusão, dado permitir a operação a temperaturas mais baixas não degradando assim a fragrância. Acrescentando, O PBS MD 3020 é biodegradável e a sua produção não depende de energias fósseis, logo o interesse para lhe encontrar novas utilidades é cada vez maior. Relativamente ao polietileno, este é um polímero amplamente estudado e cujas condições de processamento são bem definidas, com interesse cimentado no mercado, sendo por isso um polímero importante a estudar em possíveis novos desenvolvimentos.

4.2 Caracterização das Fibras

4.2.1 Libertação da Fragrância

De forma a avaliar a libertação da fragrância nas fibras ao longo do tempo, foram retiradas 5 g de cada fibra produzida, que foram posteriormente congeladas para impedir a libertação da fragrância. No entanto, antes de se selecionar o método de análise a utilizar, testaram-se diversas alternativas, sendo que as cinco iniciais, por *headspace*, se revelaram infrutíferas e são apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14. Condições de ensaios testados para avaliação da liberação da fragrância nas fibras produzidas.

Tentativa	Volume (mL)	Temperatura (°C)	Tempo de Liberação (h)
1	500	20	2
2	100	20	2
3	100	20	24
4	100	40	24
5	100	20	48

Concluindo-se que as análises por *headspace* não iriam fornecer resultados viáveis, optou-se por utilizar o mesmo método utilizado para estudar a liberação por parte dos agentes encapsulantes, por solução. Adicionou-se às 5g de fibra retiradas 20 mL da solução etanol:água 70:30, deixando a amostra posteriormente durante 24 h num banho térmico a 50 °C e a 80 rpm. Obteve-se assim as concentrações de fragrância no interior de cada fibra apresentadas na Figura 25 e Figura 26. Na fibra de *PBS* não se verificou uma degradação da fragrância, sendo deste modo identificados os dois compostos em estudo.

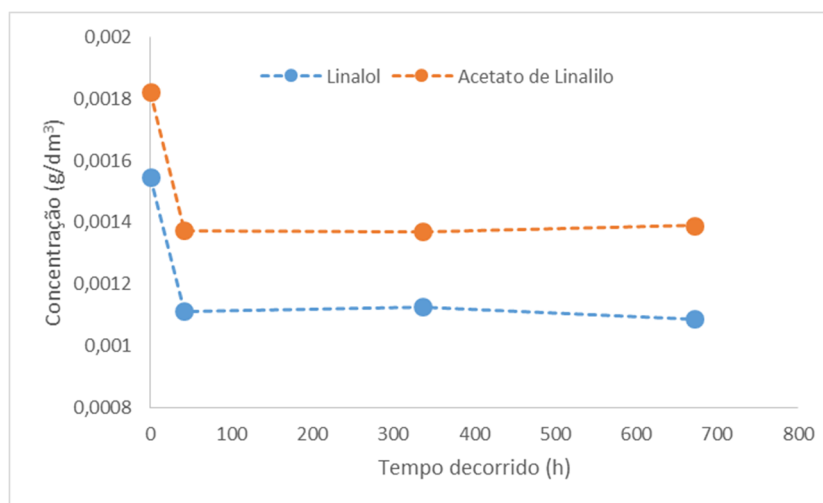


Figura 25. Representação gráfica da concentração de linalol e de acetato de linalilo ao longo do tempo na fibra de *PBS_Lavanda*.

Relativamente à fibra de *PE*, após o processo de extrusão, foi notório que o aroma da fragrância sofrera alterações, confirmando-se a alteração verificada no cromatograma obtido, no qual não é identificável o pico referente ao acetato de linalilo.

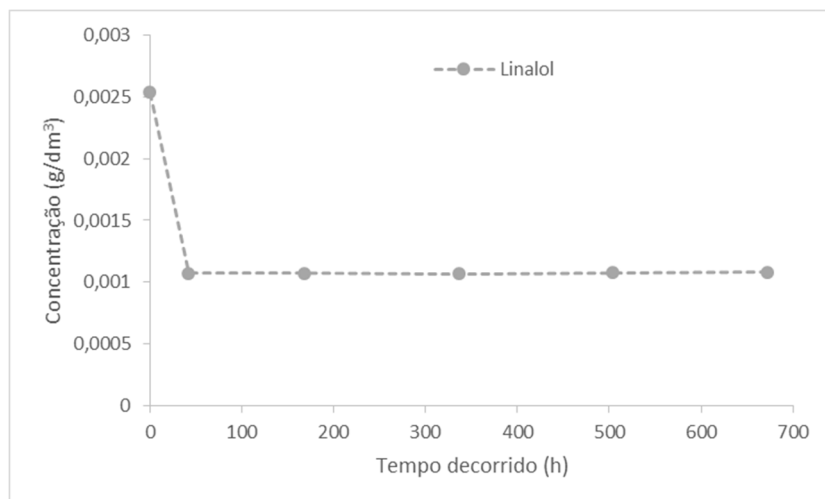


Figura 26. Representação gráfica da concentração de linalol ao longo do tempo na fibra de PE_Lavanda.

Assim, é possível afirmar que, devido à estabilidade térmica dos seus constituintes, as temperaturas de processamento do PE são demasiado elevadas para lavanda, fazendo do PBS a escolha mais indicada para a finalidade proposta. Deste modo, foi possível avaliar a massa de lavanda presente na fibra, através da análise das fibras de PBS. Assim, partindo da concentração do linalol e do acetato de linalilo presentes, e uma vez que se conhece a percentagem de cada composto no óleo essencial, foi possível calcular a concentração de lavanda presente na solução pela Equação (1).

$$[Lavanda]_{solução} = \frac{[composto]}{\% composto / 100} \quad (1)$$

A concentração de lavanda foi calculada utilizando os dados relativos a ambos os compostos, sendo posteriormente calculada através da média ponderada destes. A massa foi calculada pela Equação (2).

$$m_{lavanda_{solução}} = [Lavanda]_{solução} \cdot V_{solução} = [Lavanda]_{solução} \cdot 0,02 \text{ cm}^3 \quad (2)$$

A percentagem de lavanda na fibra foi calculada pela razão entre a massa obtida e a massa da amostra, como demonstrado pela Equação (3).

$$\% lavanda_{fibra} = \frac{m_{lavanda_{solução}}}{m_{amostra}} = \frac{m_{lavanda_{solução}}}{5 \text{ g}} \quad (3)$$

Deste modo, obteve-se, pelos resultados obtidos para a fibra recolhida no tempo zero, a percentagem de lavanda efetivamente presente na fibra de 0,0017%. Tendo em conta que teoricamente a percentagem de lavanda na fibra seria de 0,38% então pode-se afirmar que

apenas 0,46% da fragrância teórica foi conseguida na fibra. Em termos de percentagem de fragrância presente na fibra ao longo do tempo, estes resultados são apresentados na Figura 27.

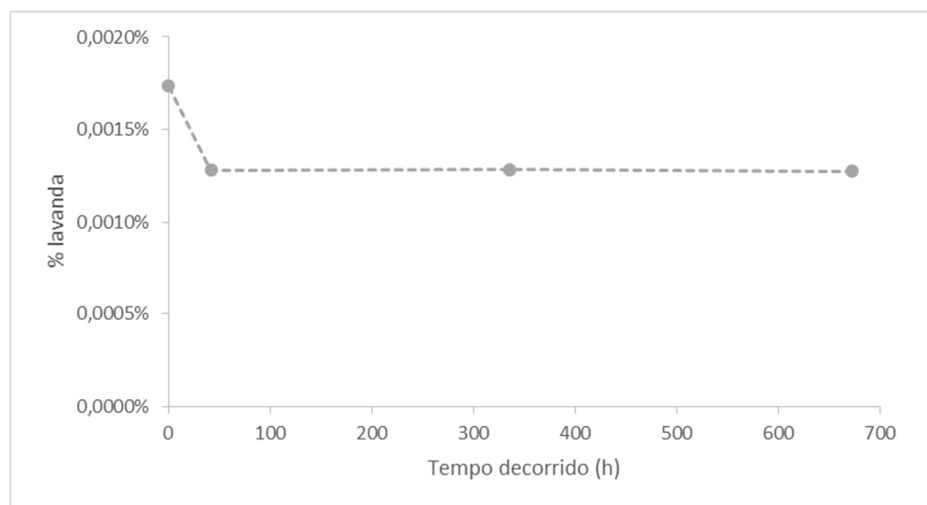


Figura 27. Percentagem de lavanda presente nas fibras de PBS ao longo do tempo.

Inicialmente, a fibra de PBS apresenta 0,0017% de lavanda na sua constituição, o que representa apenas uma pequena percentagem, 0,46% do pretendido, no entanto esta quantidade é suficiente para a fragrância ser facilmente reconhecida. Por outro lado, a libertação é lenta e apesar do longo período de tempo decorrido, esta não desapareceu por completo.

Os resultados relativos à concentração de lavanda e à massa presente nas fibras são apresentados no Anexo 4.

4.2.2 Ensaio Mecânicos

Na Tabela 15 apresentam-se os resultados da caracterização mecânica das fibras produzidas, relativamente à tenacidade os resultados são também expressos na Figura 28.

Tabela 15. Resultados da caracterização mecânica das fibras produzidas.

Fibras	Massa Linear (dtex)		Alongamento (%)		Tenacidade (cN/dtex)	
	Média	Desvio-Padrão	Média	Desvio-Padrão	Média	Desvio-Padrão
PBS_B	1370	10	82	27	0,19	0,02
PBS_Lavanda	1403	10	73	39	0,19	0,01
PE_B	630	10	62	6	2,47	0,12
PE_Lavanda	360	6	59	4	2,89	0,10

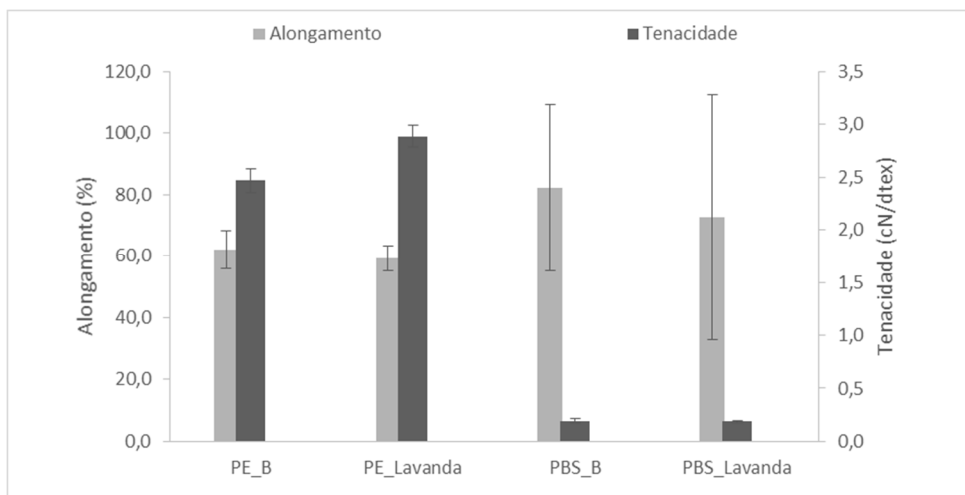


Figura 28. Representação gráfica da tenacidade e do alongamento das fibras produzidas.

Em termos de tenacidade, as fibras com maior interesse na indústria têxtil apresentam valores superiores a 1 cN/dtex, tal como as fibras de *PE* produzidas. As fibras de *PBS* apresentam valores de alongamento muito elevados, tal pode-se ter ficado a dever à dificuldade associada à bobinagem das mesmas no processo de extrusão.

5 Conclusões

O objetivo principal deste projeto foi o processamento de fibras capazes de libertar odores ao longo de um período de tempo, tendo sido alcançado com sucesso.

O estudo da capacidade de encapsulamento e liberação de fragrâncias para diferentes agentes encapsulantes capazes de suportar o processo de extrusão e das propriedades dos polímeros e sua relação com a liberação de fragrâncias foi também essencial para o sucesso deste projeto.

Para além da seleção de materiais, a etapa de composição de polímeros foi essencial e bem sucedida, tendo permitido a produção de um *masterbatch* com fragrância.

Relativamente à fase de extrusão de fibras, esta permitiu a produção de fibras com geometria de seção transversal *sheath-core* (50/50), onde a camada externa é composta pelo *masterbatch* com fragrância. Nestas, na teoria estaria presente 0,38% de fragrância, no entanto devido às perdas nos processos anteriores e durante a extrusão, a fibra de *PBS* produzida apenas apresentava aproximadamente 0,0017% de fragrância. Por outro lado, devido às temperaturas de processamento da fibra de *PE*, a fragrância sofreu degradação, tendo o seu aroma sido alterado. Deste modo, pode-se afirmar que a etapa de extrusão foi o processo mais condicionante do projeto. São assim as fibras de *PBS* que se apresentam como sendo mais promissoras, até porque um mês após a sua produção, a fragrância ainda permanece retida na fibra e é detetada quer através de ensaios de cromatografia gasosa quer pelo sentido do olfato.

Em relação às características mecânicas das fibras produzidas, conclui-se que fibra de *PBS*, devido ao seu reduzido valor de tenacidade, necessita que o processo seja otimizado de forma a melhorar as propriedades mecânicas.

5.1 Objetivos Realizados

O objetivo principal deste trabalho foi a produção de fibras têxteis capazes de libertar controladamente fragrâncias. Este foi cumprido, tendo as fibras sido produzidas por extrusão, com uma percentagem teórica de 0,38% de lavanda incorporada e de 0,0017% de valor real. Apesar de no caso da fibra de polietileno a fragrância ter sido degradada pelas elevadas temperaturas do processo de produção de fibras, o mesmo não se verificou na fibra de *PBS*, tal como comprovado pelos ensaios posteriores de cromatografia gasosa.

5.2 Limitações e Trabalho Futuro

Relativamente às limitações encontradas na produção de fibras com capacidade de liberação controlada de odores, estas foram, essencialmente ao nível processual devido à dificuldade em extrudir e bobinar adequadamente as fibras de *PBS*. Assim, outros polímeros

poderiam ser testados de forma a encontrar um mais adequado, de temperatura de processamento inferior à do *PE*, ou devido ao interesse na utilização do *PBS* encontrar outro *Grade* cujo processamento seja mais fácil. Outra limitação associada a este projeto diz respeito às perdas significativas de massa de fragrância durante o processo de extrusão.

As fibras produzidas, no caso do *PBS*, não apresentam valores de tenacidade suficientemente elevados para terem interesse na indústria têxtil, pelo que para melhorar as suas propriedades mecânicas poder-se-ia, por exemplo, estudar a otimização das condições de processo e a possibilidade de incorporar aditivos.

De forma a prolongar a liberação de fragrância ao longo do tempo, um estudo possível seria a extrusão de fibras com maior percentagem de fragrância, em diferentes geometrias de secção transversal.

O ideal na realização deste trabalho seria realizar as análises por *headspace*, pelo que se deveria aperfeiçoar o método.

5.3 Apreciação final

Este projeto permitiu expandir horizontes e conhecimentos em diferentes áreas, tais como a composição de polímeros e extrusão de fibras, mas também em técnicas de caracterização de materiais como termogravimetria, *TGA*, calorimetria diferencial de varrimento, *DSC*, microscopia ótica permitindo adquirir capacidades autónomas na sua utilização, e ainda a exploração da cromatografia gasosa, *GC-FID*.

6 Referências

1. Baumann, M. History and Trends in the Plastics Industry ... Implications for its Future; 2005.
2. Association, T.P.I.T. Economic Statistics. 2013, <http://www.plasticsindustry.org/economicstats>. Acedido a 20 de outubro de 2015.
3. Wire, B. Global Air Fresheners Market to Reach \$8.3 Billion by 2015. 2011, <http://www.businesswire.com/news/home/20110607005884/en/Global-Air-Fresheners-Market-Reach-8.3-Billion>. Acedido a 20 de outubro de 2015.
4. What is Specialty Compounding?. n.d., <http://www.rtpcompany.com/about/what-is-specialty-compounding/>. Acedido a 20 de outubro de 2015.
5. White, J.L.; Bumm, S.H. Polymer Blend Compounding and Processing. 2011, 2.
6. Kavesh, S.; Schultz, J.M. Meaning and measurement of crystallinity in polymers: A Review. *Polymer Engineering and Science* 1969.
7. Kamseu, E.; Ponzoni, C.; Tippayasam, C.; Taurino, R.; Chaysuwan, D.; Chiara, M.; et al. Influence of fine aggregates on the microstructure , porosity and chemico-mechanical stability of inorganic polymer concretes. *Construction and Building Materials Elsevier Ltd*.
8. Scott, K. Handbook of Industrial Membranes; Elsevier, 2^a ed., 187-269.
9. Júnior, C.A.R.B.; Fleming, R.R.; Pardini, L.C. Poliacrilonitrila: Processos de Fiação Empregados na Indústria. 2013, 23, <https://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2013.006>. Acedido a 20 de outubro de 2015.
10. Ebewele, R.O. POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY; 2002, Part II: Polymer Preparation and Processing Methods.
11. Encapsulação. *Cosméticos & Perfumes* 2005, VI, 46-53.
12. Shin, Y.; Lee, D.; Lee, K.; Ahn, K.H.; Kim, B. Surface properties of silica nanoparticles modified with polymers for polymer nanocomposite applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Volume 14*, 2008.
13. Ciriminna, R.; Pagliaro, M. Sol-gel microencapsulation of odorants and flavors: opening the route to sustainable fragrances and aromas. *Chem. Soc. Rev.*, 2013.
14. Cunha-Filho, M.S.; Barreto, S.; L.C.L Utilização de ciclodextrinas na formação de complexos de inclusão de interesse farmacêutico. *Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada*, 2007.

15. Del Valle, E.M.M. Cyclodextrins and their uses: a review. *Process Biochemistry* 2004.
16. Ciobanu, A.; Mallard, I.; Landy, D.; Brabie, G.; Nistor, D.; Fourmentin, S. Inclusion interactions of cyclodextrins and crosslinked cyclodextrin polymers with linalool and camphor in *Lavandula angustifolia* essential oil. *Carbohydrate Polymers* Elsevier Ltd.
17. Kopania, E. Which is the difference between alpha-cellulose, beta-cellulose and gamma-cellulose according to their chemical structure?. 2015, https://www.researchgate.net/post/Which_is_the_difference_between_alpha-cellulose_beta-cellulose_and_gamma-cellulose_according_to_their_chemical_structure Acedido a 27 de novembro de 2015.
18. Pandey, J.K.; Reddy, K.R.; Mohanty, A.K.; Misra, M. *Handbook of Polymernanocomposites . Processing , Performance and Application*; 2014.
19. Valença, A.; Mattos, R. *Celulose de Mercado*; 2000.
20. Media, C. *Pasta e Papel*. 2013.
21. Moon, R.J.; Martini, A.; Nairn, J.; Youngblood, J.; Martini, A.; Nairn, J. *Chem Soc Rev Cellulose nanomaterials review: structure , properties and nanocomposites*; 2011.
22. Fischer, S.; Volker, B.; Hettrich, K.; Fischer, K.; Schmidt, I.; Thummler, K. *Properties and Applications of Cellulose Acetate. Macromolecular Sympopsia* 2008.
23. Teixeira, V. *Manual de Estudos de Artomaterapia I*; 2013, 8.
24. Cavanagh, H.M.A.; Wilkinson, J.M. *Biological Activities of Lavender Essential Oil*. 2002
25. International Herbal Assotiation *Herbs of the Year*. 2015, <http://www.herbsocietymb.com/HerbYear.htm>. Acedido a 20 de outubro de 2015.
26. Prusinowska, R.; Śmigielski, K.B. *Composition , biological properties and therapeutic effects of lavender (Lavandula angustifolia L .). A review. herba poloniae* 2014.
27. EU, I. *in Textile Industry in European Union*. 2010, <http://www.investineu.com/content/textile-industry-european-union>. Acedido a 1 de novembro de 2015.
28. Fox, S. *Future Clothes Could Use Engineered Scents to Change Mood and Enhance Memory*. 2011, <http://www.livescience.com/14257-scent-emitting-clothes-mood-altering.html>. Acedido a 11 de novembro de 2015.
29. Fibre2Fashion *Fragranced clothes and cosmetic textiles*. 2013, <http://www.fibre2fashion.com/industry-article/51/5017/fragranced-clothes-and-cosmetic-textiles1.asp>. Acedido a 11 de novembro de 2015.

30. Resin, P. DOWLEX™ SC 2107G. 2012, (400), 20-22.
31. Montenegro, R.S.P.; Zaporski, J.; Ribeiro, M.C.M.; Melo, K.C.D.A. Polipropileno; 2013.
32. Repsol Isplen® PP086Y1E. 2013, (November), 2013.
33. Resin, T.P. DuPont™ Crastin® S600F40 BK851. 2015, 3-6.
34. E.Adamopoulou Poly(butylene succinate): A Promising Biopolymer. 2012, 137.
35. Showa Denko Bio-based Chemicals & Materials Solutions - PBS 1020. n.d., 1-2.
36. Showa Denko Bio-based Chemicals & Materials Solutions - PBS 3020. n.d., 3-4.
37. Sigma Aldrich Alpha Cellulose Specifications Sheet. n.d., 63103.
38. Sigma-Aldrich Certificate of Analysis - Cellulose Acetate. 2014, 44(April), 3-4.
39. Sigma-Aldrich Silica - Properties,
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/381276?lang=pt®ion=PT>.
40. Sigma-Aldrich Certificate of Analysis - Lavender Oil Synthetic; n.d.
41. Tipler, A. AN INTRODUCTION TO HEADSPACE SAMPLING IN GAS CHROMATOGRAPHY FUNDAMENTALS AND THEORY; 2014.
42. Olympus Basics of Polarizing Microscopy. Olympus n.d., 28.
43. Niaounakis, M. Biopolymers: Processing and Products - Recycling. In Biopolymers: Processing and Products; 1st ed. 2014
44. Callister, W.; Rethwisch, D. Materials Science and Engineering: An Introduction; 8th ed. 2009.
45. Smith, D.; Lynam, K. Lavender Oil Characterization Using Agilent J & W DB-1ms Ultra Inert Capillary GC Columns. 2009, 1-6.
46. 1.6 Coeficiente de Determinação. n.d., <http://www.portalaction.com.br/analise-de-regressao/16-coeficiente-de-determinacao>. Acedido a 3 de dezembro de 2015.

Anexo 1. Componentes Principais da Fragrância

Tabela 16. Picos correspondentes a 96% da área do cromatograma à fragrância pura.

Tempo de Retenção (s)	Altura	Área	% Área	Tempo de Retenção (s)	Altura	Área	% Área
15,637	53458,2	247588,2	0,22%	38,477	205369,5	337014,8	0,30%
19,284	21430,2	194541,2	0,17%	38,691	96246,5	394471,4	0,35%
22,522	36730,8	194397,9	0,17%	38,854	51669,4	228401,6	0,20%
22,818	86854,2	439758,2	0,39%	39,303	217148,4	410730,6	0,37%
23,139	493785,6	2450362	2,18%	39,563	2528344	6127765	5,46%
25,458	91540,3	930559,8	0,83%	39,711	345218,9	549112,6	0,49%
26,334	54257,4	826920,8	0,74%	39,845	118162,4	237528,2	0,21%
27,552	2195210	45149680	40,20%				
29,487	448915,6	1670109	1,49%				
30,485	217947,7	1269177	1,13%				
30,786	343524,6	1407597	1,25%				
31,369	151637,6	1286491	1,15%				
33,471	3287967	42440374	37,78%				
34,08	44346	231094,4	0,21%				
34,289	308502,6	893946,3	0,80%				
35,912	151117,4	605609,3	0,54%				
36,26	157142,8	558269,3	0,50%				
36,347	201488,8	647112,6	0,58%				
36,63	53789,1	329980	0,29%				
37,211	77918,7	211407,3	0,19%				
37,737	55882,5	196968,3	0,18%				
38,001	147222,2	220254,2	0,20%				
38,092	935277,4	1635351	1,46%				

Anexo 2. Resultados obtidos por *GC-FID* - Análise por *headspace* ao Complexo

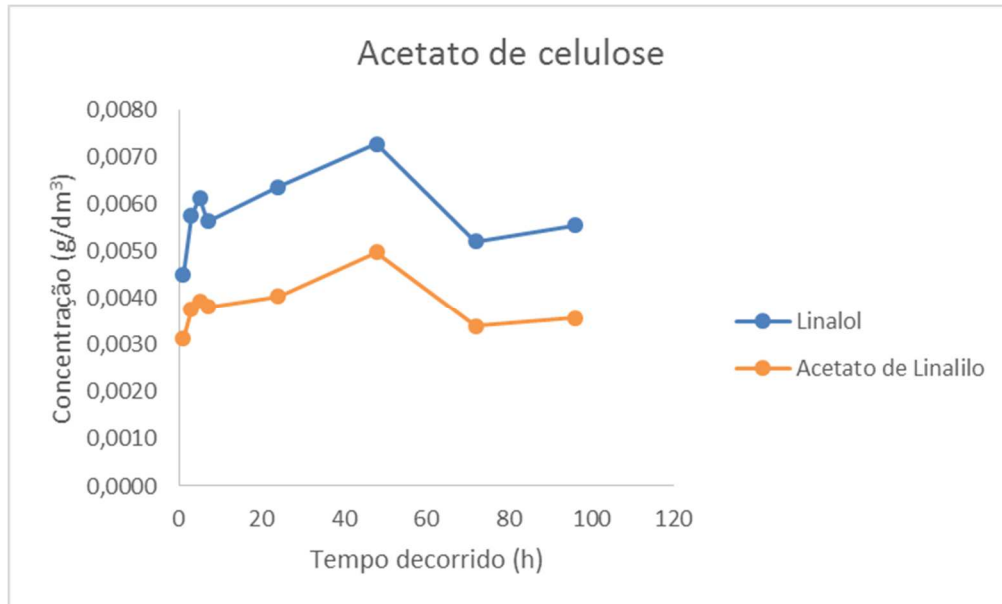


Figura 29. Resultados obtidos por análise ao headspace por *GC-FID* ao complexo formado pelo acetato de celulose e a fragrância.

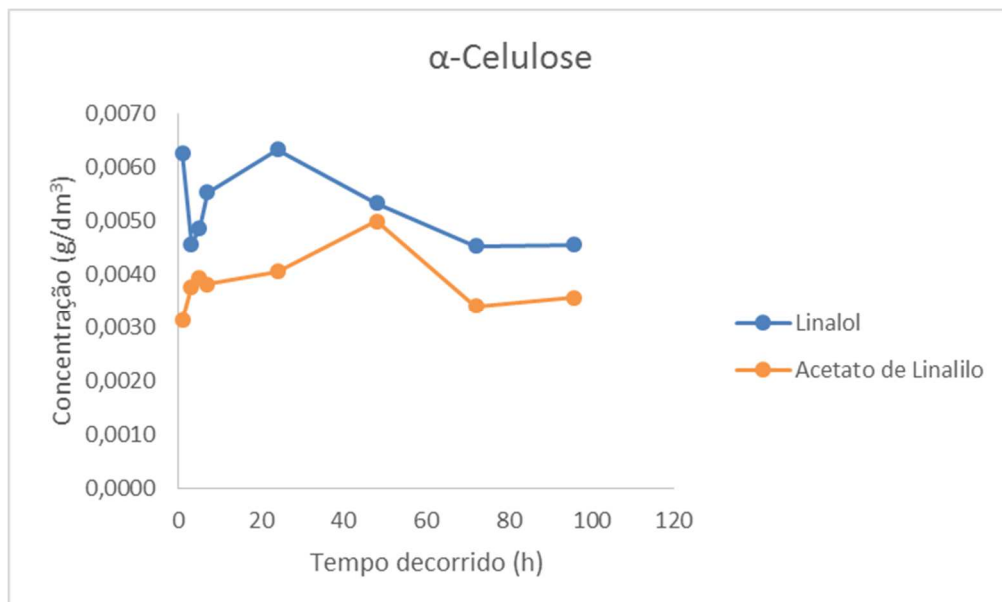


Figura 30. Resultados obtidos por análise ao headspace por *GC-FID* ao complexo formado pela α-celulose e a fragrância.

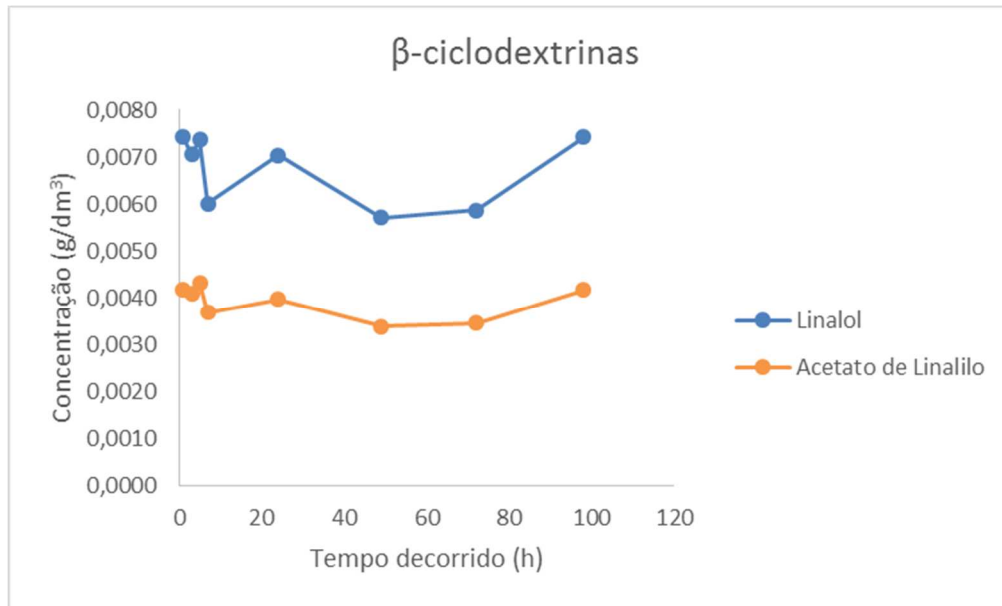


Figura 31. Resultados obtidos por análise ao headspace por GC-FID ao complexo formado pelas β -ciclodextrinas e a fragrância.

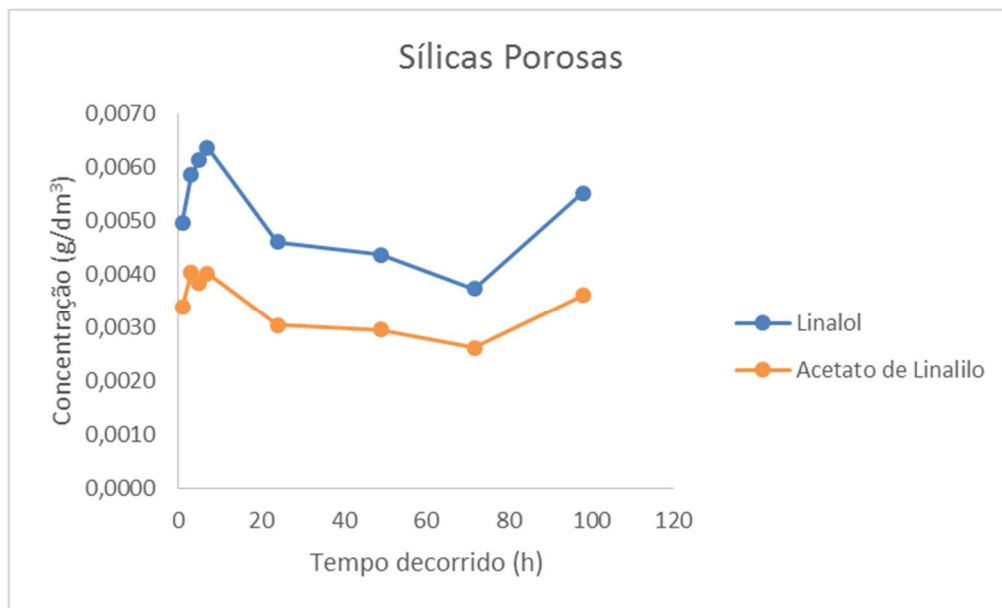


Figura 32. Resultados obtidos por análise ao headspace por GC-FID ao complexo formado pelas sílicas porosas e a fragrância.

Pela análise inicial dos gráficos obtidos foi possível confirmar que o comportamento de cada agente encapsulante é semelhante nos dois picos diferentes estudados. Tal é mais facilmente compreensível nas representações da Figura 33 e da Figura 34.

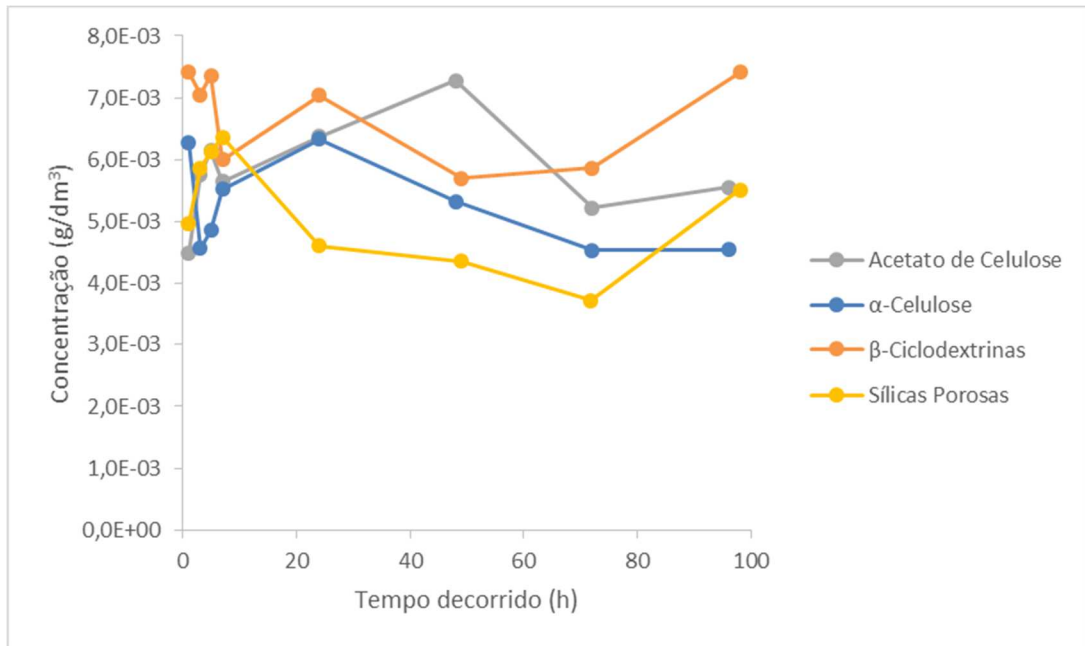


Figura 33. Resultados obtidos para os diferentes agentes encapsulantes para o pico correspondente ao linalol.

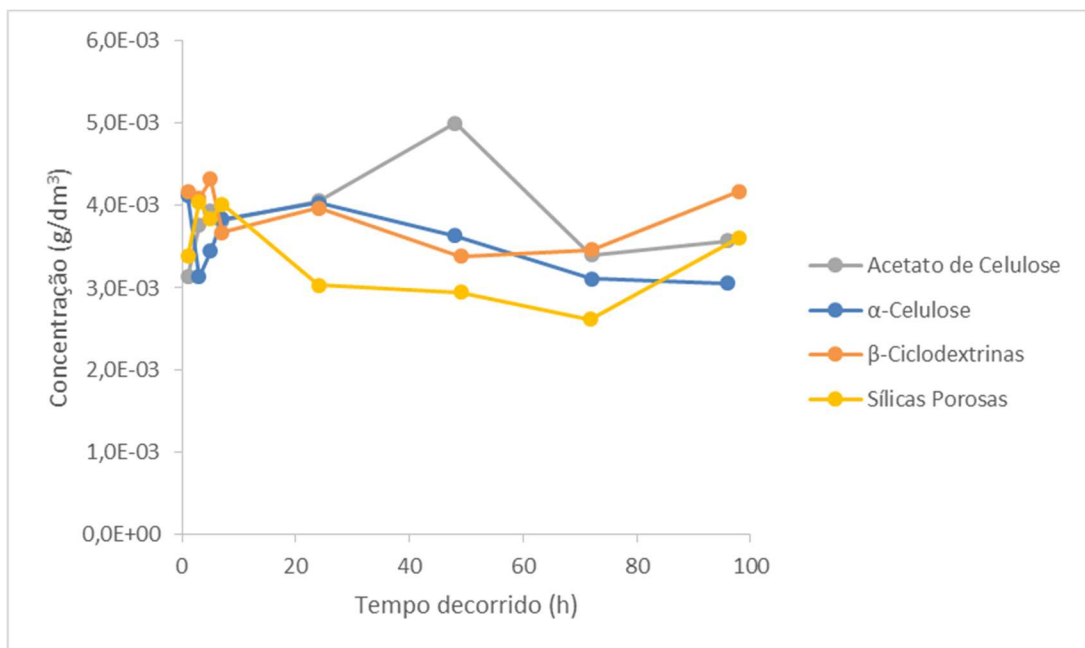


Figura 34. Resultados obtidos para os diferentes agentes encapsulantes para o pico correspondente ao acetato de linalilo

Anexo 3. Imagens obtidas por Microscopia Ótica

- Polipropileno, *PP*:

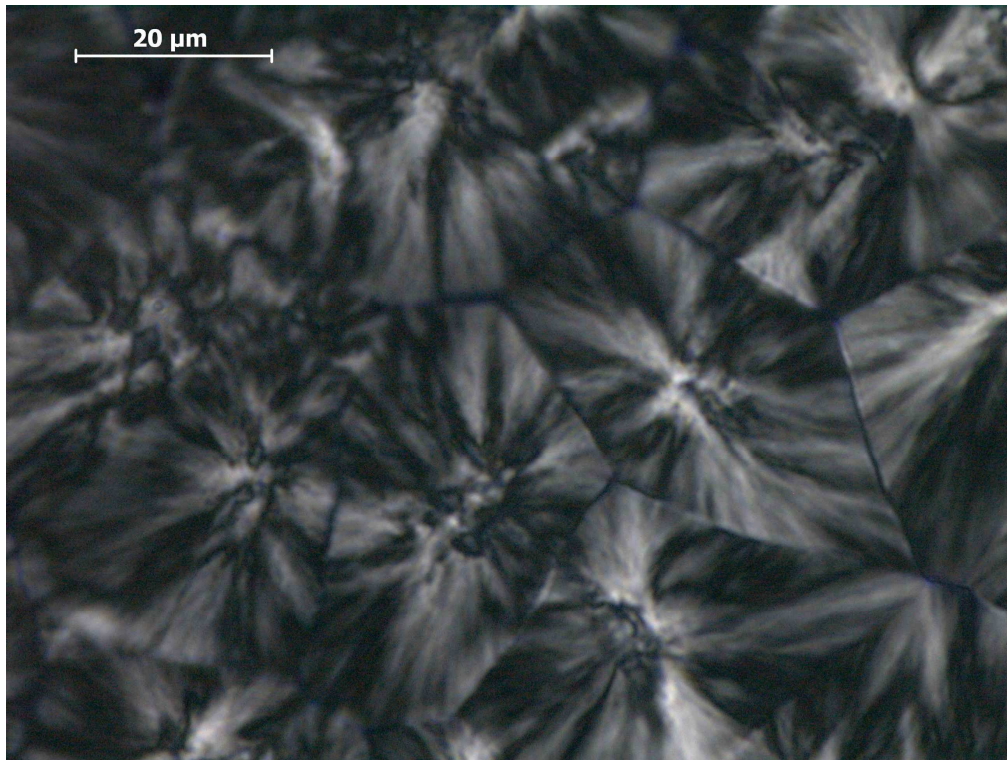


Figura 35. Cristais de PP 086Y1E obtidos a um arrefecimento de 5 °C min⁻¹.

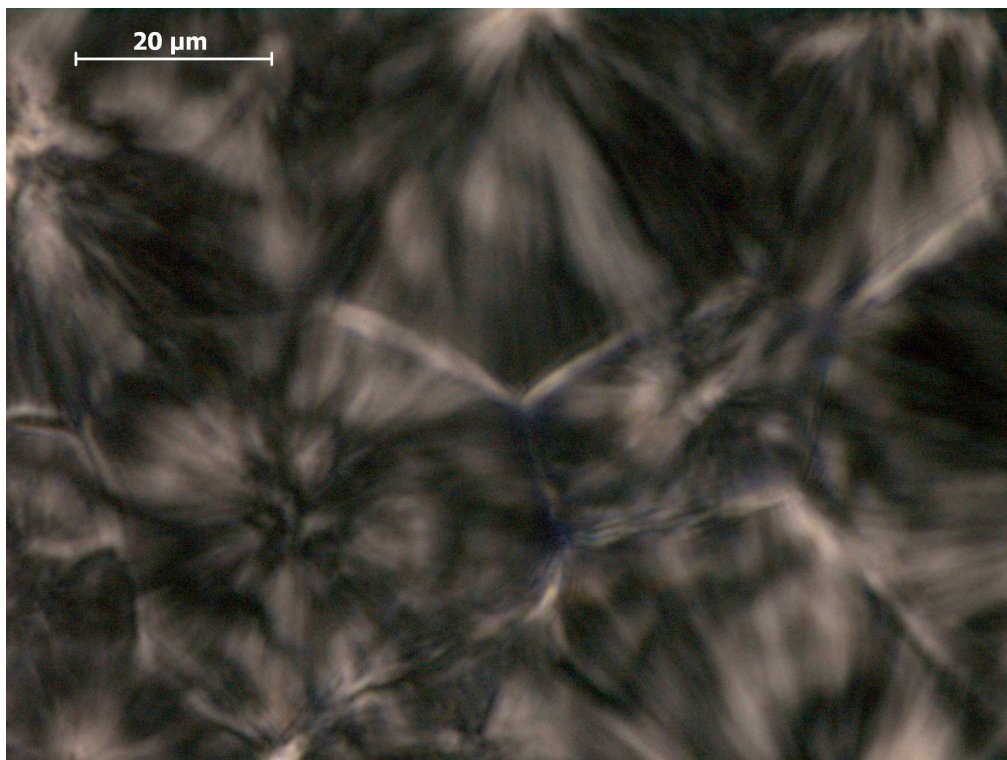


Figura 36. Cristais de PP 086Y1E obtidos a um arrefecimento de 20 °C min⁻¹.

- **Politereftalato de Butileno, PBT:**

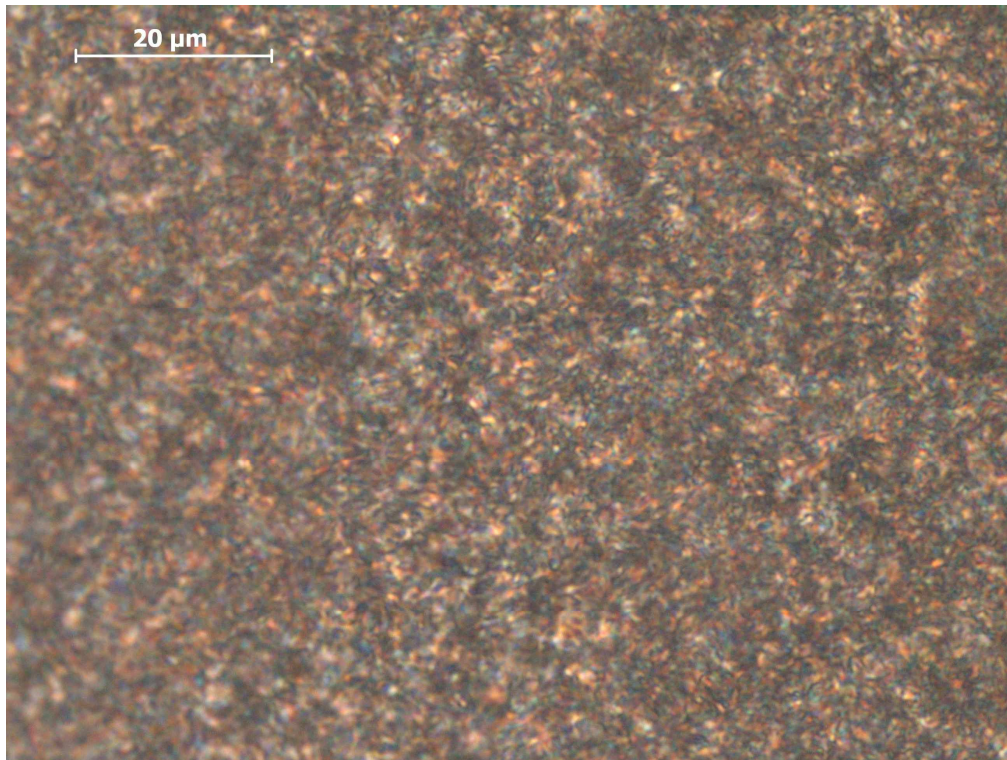


Figura 37. Cristais de PBT CRAFTIN S600F40 obtidos a um arrefecimento de 5 °C min⁻¹.

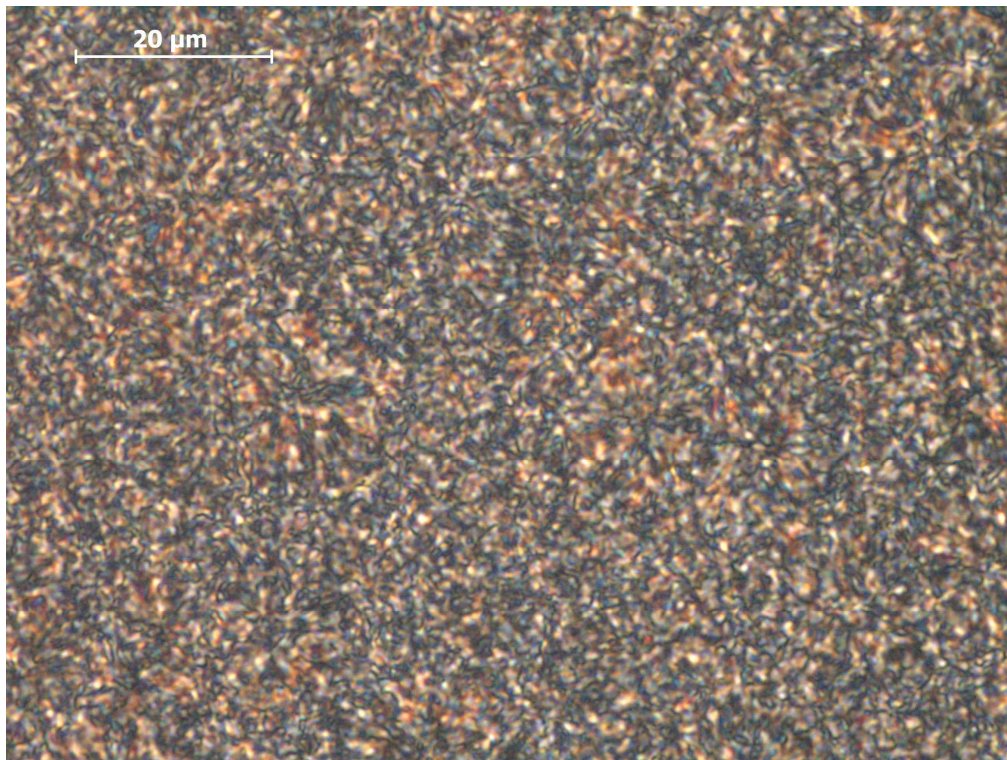


Figura 38. Cristais de PBT CRAFTIN S600F40 obtidos a um arrefecimento de 20 °C min⁻¹.

- Polissuccinato de butileno, *PBS*:

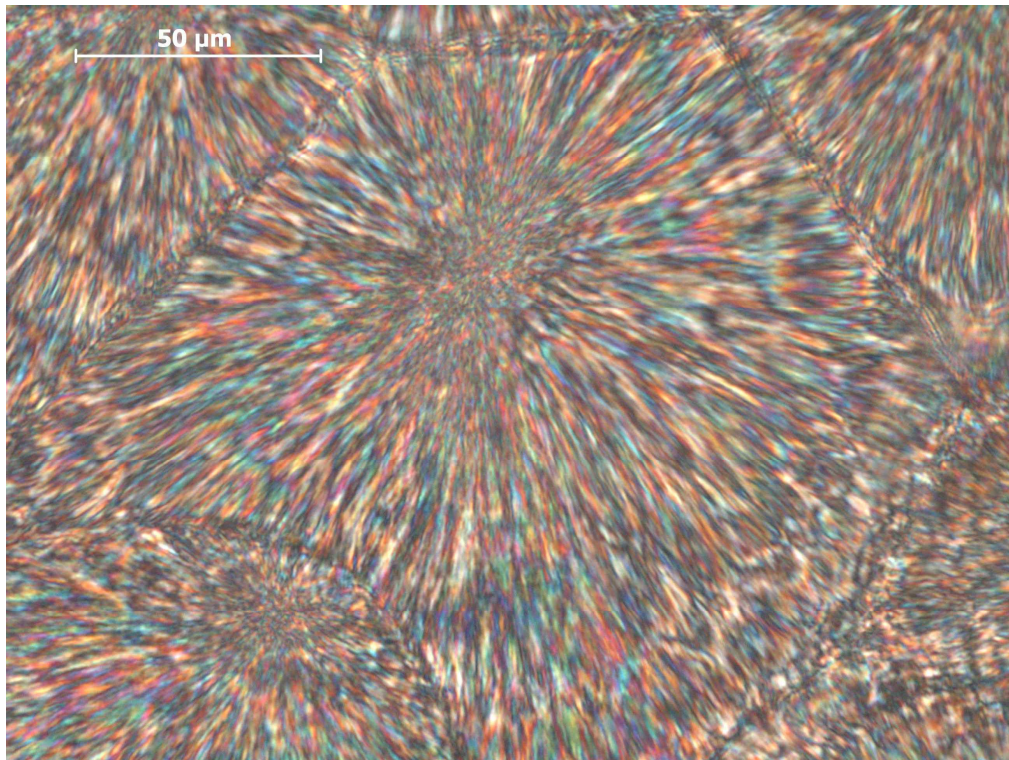


Figura 39. Cristais de PBS MD 1020 obtidos a um arrefecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

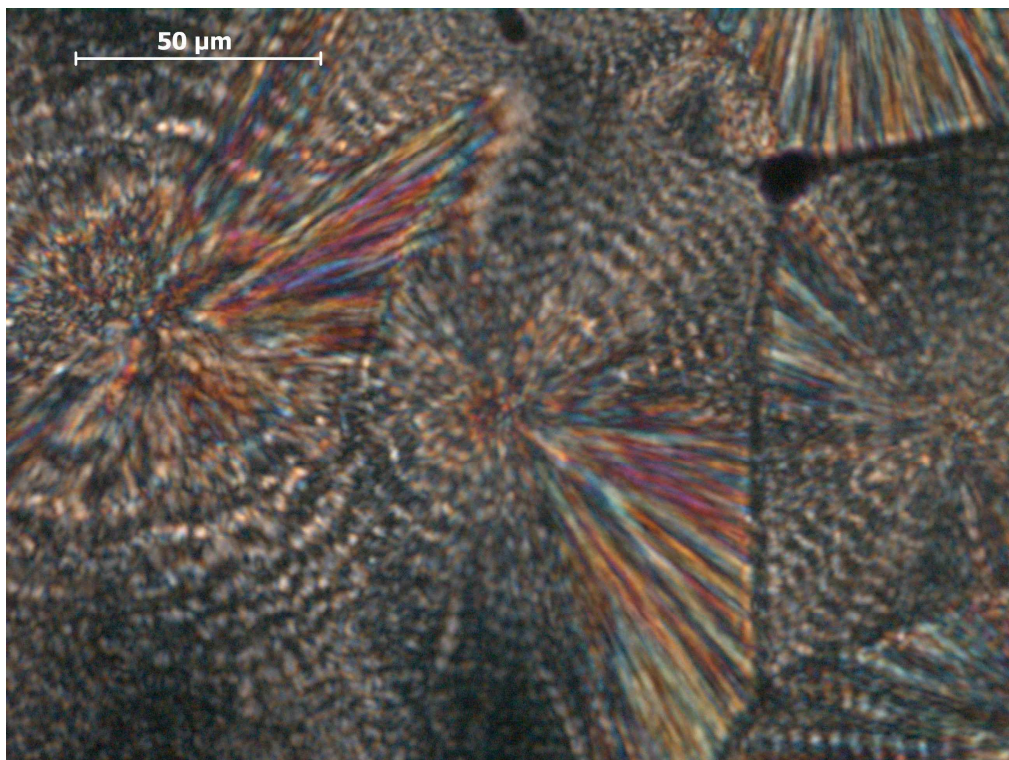


Figura 40. Cristais de PBS MD 1020 obtidos a um arrefecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Anexo 4. Resultados efetivos da concentração e massa de lavanda na fibra de *PBS*

Tabela 16. Concentração de linalol, acetato de linalilo e de lavanda na fibra de *PBS* ao longo do tempo.

Tempo (h)	Concentração (g/dm ³)				Desvio-padrão	
	Linalol	Acetato de Linalilo	Lavanda - calculada com base em cada pico			
0	0,0015	0,0018	3,85.10 ⁻³	4,82.10 ⁻³	4,34.10 ⁻³	6,89.10 ⁻⁴
42	0,0011	0,0014	2,76.10 ⁻³	3,63.10 ⁻³	3,20.10 ⁻³	6,15.10 ⁻⁴
336	0,0011	0,0014	2,80.10 ⁻³	3,62.10 ⁻³	3,21.10 ⁻³	5,80.10 ⁻⁴
672	0,0011	0,0014	2,70.10 ⁻³	3,68.10 ⁻³	3,19.10 ⁻³	6,88.10 ⁻⁴

Tabela 17. Massa e percentagem de lavanda em massa presente na fibra de *PBS* ao longo do tempo.

Tempo (h)	Massa de Lavanda na fibra	% de Lavanda na fibra
0	8,67.10 ⁻⁵	0,0017%
42	6,40.10 ⁻⁵	0,0013%
336	6,43.10 ⁻⁵	0,0013%
672	6,38.10 ⁻⁵	0,0013%