



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Samira da Silva Mendes

**Libertação controlada de salicilato de metila em
estruturas têxteis: desenvolvimento e
caracterização**

Tese de Doutoramento

Engenharia Têxtil

Trabalho efetuado sob a orientação do(s)

Professor Doutor André Paulo de Almeida Whiteman Catarino

Professora Doutora Nádía Regina Camargo Fernandes

Julho de 2020



DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

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

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

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



Atribuição-NãoComercial-Compartilha Igual
CC BY-NC-SA

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>



AGRADECIMENTOS

Desejo exprimir os meus agradecimentos a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a concretização deste projeto.

Aos meus orientadores, Professor Doutor André Paulo de Almeida Whiteman Catarino e à Professora Doutora Nádia Regina Camargo Fernandes, a quem devo a confiança pela orientação deste trabalho, assim como a paciência e tranquilidade para me conduzir aos muitos ensinamentos que foram necessários por toda a extensão destes anos.

Ao Professor Doutor Fabricio Maestá Bezerra, pelo estímulo ao desenvolvimento desta pesquisa e pela sua incomensurável orientação ao longo dos anos da investigação.

Ao Pesquisador Doutor Andrea Zille pelos fundamentais ensinamentos que contribuíram de forma indispensável para a realização da tese.

A todos os professores e técnicos da Universidade do Minho, Universidade Estadual de Maringá – Departamento de Engenharia Química e Universidade Tecnológica Federal do Paraná, pela colaboração direta e indireta para a execução deste estudo.

À minha família, que por vezes precisou compreender a minha ausência, em especial aos meus filhos Gabriel e Enzo Miguel; e à minha mãe Fátima, que sempre esteve ao meu lado me apoiando.

Aos meus amigos, que inúmeras vezes ficaram ao meu lado transmitindo força e carinho, me incentivando para seguir este caminho.

Agradecimento aos órgãos:

À Fundação Aauracária (Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Paraná), por meio da CP20/2013, Programa de Doutorado em Engenharia Têxtil em Parceria com Instituição Estrangeira (Uminho/UEM/UTFPR), pelo incentivo financeiro.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) e Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação (DIRPPG).

À Universidade Estadual de Maringá (UEM), em especial aos Departamentos de Engenharia Química e Química e ao COMCAP.



DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

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

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

Universidade do Minho, 28 de junho de 2019.

Nome completo: Samira da Silva Mendes

Assinatura: 



RESUMO

Nos últimos anos, a busca por produtos inovadores na indústria têxtil tem demandado muitos desafios para os pesquisadores, principalmente para o desenvolvimento de têxteis funcionais, o que é justificado pelo aumento da consciência de proteção, saúde e bem-estar dos indivíduos. O foco principal dos têxteis funcionais está direcionado para o aumento da durabilidade do acabamento, o qual está associado aos sistemas de liberação de princípios ativos, o que leva a imergir-se em diversas tecnologias de encapsulamento. Neste contexto, o presente trabalho concentrou-se na preparação das microcápsulas e no desenvolvimento de produtos funcionalizados por meio da incorporação de microcápsulas nos substratos têxteis, *Jersey* 96%CO e 4% PUE e 96% PAe 4% PUE.

As microcápsulas de salicilato de metila, princípio ativo volátil que promove efeitos analgésicos e anti-inflamatórios amplamente utilizado para tratamentos tópicos de dores musculoesquelética, foram produzidas utilizando-se biopolímeros, gelatina e goma arábica, e as mesmas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis), distribuição de tamanho por difração a laser e potencial zeta. Posteriormente à aplicação das microcápsulas nos substratos têxteis por meio da técnica *pad-dry*, a eficiência do acabamento foi avaliada por espectroscopia na região do infravermelho atenuada (FTIR-ATR) e MEV. A quantificação e o ajuste cinético da liberação controlada do salicilato de metila foram determinados pelas constantes de Higuchi e Korsmeyer-Peppas. Por fim, com o intuito de se avaliar a durabilidade do acabamento, foram realizados testes de lavagens em diferentes temperaturas, especificamente 37°C e 50 °C.

Com base nos resultados obtidos deste estudo, pode-se observar que as microcápsulas foram efetivamente incorporadas no *jersey* e a liberação do salicilato de metila apresentou um perfil de liberação controlada, o que evidencia a durabilidade do acabamento. O modelo matemático que melhor se ajustou para os perfis de liberação das amostras foi o de Korsmeyer-Peppas, indicando um mecanismo de difusão fickiano. Ademais, as amostras funcionalizadas apresentaram alta resistência à lavagem, o que significa que mesmo após repetidos ciclos de lavagens, o composto ativo ainda pode ser fornecido. Esta alta resistência ficou mais evidente para as amostras que foram impregnadas com agente de reticulação, uma vez que o mesmo aumenta a interação da fibra com as microcápsulas.

PALAVRAS-CHAVE coacervação complexa, liberação controlada, microencapsulação, salicilato de metila, têxteis funcionais.



ABSTRACT

In recent years, the search for innovative products in the textile industry has required many challenges for researchers, especially for the development of functional textiles, which is justified by the increased awareness of protection, health and well-being of individuals. The main focus of functional textiles is directed towards increasing the durability of the finish, which is associated with active release systems, which leads to immerse in various packaging technologies. In this context, the present work concentrated on the preparation of the microcapsules and the development of functionalized products by incorporating microcapsules into the textile substrates, Jersey 96% CO; 4% PUE and 96% PA; 4% PUE. Microcapsules of methyl salicylate, volatile active ingredient that promotes analgesic and anti-inflammatory effects widely used for topical treatment of musculoskeletal pain, were produced using biopolymers, gelatin and gum arabic, and were characterized by scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), ultraviolet spectroscopy -visible (UV-Vis), size distribution by laser diffraction and zeta potential. After the application of the microcapsules in the textile substrates by means of the pad-dry technique, the finishing efficiency was evaluated by attenuated infrared (FTIR-ATR) and SEM spectroscopy. Quantification and kinetic adjustment of the controlled release of methyl salicylate were determined by the Higuchi and Korsmeyer-Peppas constants. Finally, in order to evaluate the durability of the finish, washing tests were performed at different temperatures, specifically 37 ° C and 50 ° C.

Based on the results obtained from this study, it can be observed that the microcapsules were effectively incorporated into the tissues and the release of the methyl salicylate presented a controlled release profile, which evidences the durability of the finish. The mathematical model that best fit the sample release profiles was that of Korsmeyer-Peppas, indicating a Fickian diffusion mechanism. In addition, functionalized samples showed high resistance to washing, which means that even after repeated wash cycles, the active compound can still be supplied. This high strength became more evident for the samples that were impregnated with crosslinking agent, since it increases the interaction of the fiber with the microcapsules.

KEYWORDS: complex coacervation, controlled release, microencapsulation, methyl salicylate, functional textiles.



ÍNDICE

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	v
Abstract.....	vi
Índice de Figuras.....	x
Índice de Tabelas.....	xiii
Lista de Abreviaturas.....	xiv
1. Introdução.....	1
1.1 Enquadramento da tese.....	1
1.2 Objetivo.....	2
1.2.1 Objetivos específicos.....	2
1.3 Estrutura da Tese.....	2
2. Estado da Arte.....	5
2.1 Desenvolvimento dos acabamentos têxteis.....	5
2.2 Microencapsulação.....	9
2.2.1 Técnicas de microencapsulação.....	12
2.2.2 Microencapsulação por coacervação.....	13
2.2.3 Microencapsulação por coacervação complexa.....	14
2.3 Materiais de parede e núcleo.....	17
2.3.1 Gelatina.....	17
2.3.2 Goma Arábica.....	19
2.3.3 Salicilato de Metila.....	21
2.4 Aplicação de microcápsulas em têxteis.....	22
2.5 Libertação controlada.....	25
2.5.1 Sistema de Libertação Controlada por Difusão.....	26
2.5.2 Sistema de Libertação Controlada por Ativação.....	27
2.5.3 Sistema de Libertação Controlada por Degradação/Erosão Polimérica.....	28
2.6 Modelos matemáticos de libertação controlada.....	28



2.6.1	Modelo de Higuchi.....	30
2.6.2	Modelo de Korsmeyer-Peppas.....	31
3.	Materiais e Métodos.....	33
3.1	Materiais.....	33
3.1.1	Substratos.....	33
3.1.2	Produtos	34
3.2	Métodos.....	34
3.2.1	Preparação das microcápsulas pelo método de coacervação complexa	35
3.2.2	Caracterização das microcápsulas	37
3.2.3	Microscopia eletrônica de varredura.....	38
3.2.4	Espectroscopia ao infravermelho com transformada de Fourier	38
3.2.5	Análise termogravimétrica.....	38
3.2.6	Rendimento do processo de microencapsulação	39
3.2.7	Distribuição do tamanho das micropartículas	39
3.2.8	Medição do potencial zeta.....	40
3.2.9	Funcionalização dos substratos têxteis	40
3.2.10	Avaliação da modificação química dos substratos têxteis.....	41
3.2.11	Avaliação da superfície dos substratos têxteis.....	41
3.2.12	Quantificação e ajuste matemático da liberação controlada do óleo de salicilato de metila	41
3.2.13	Resistência à lavagem dos substratos têxteis funcionalizados	42
4.	Resultados e Discussões.....	43
4.1	Caracterização das microcápsulas.....	43
4.1.1	Avaliação dos grupos funcionais.....	43
4.1.2	Avaliação da estabilidade térmica	46
4.1.3	Avaliação da morfologia	50
4.1.4	Avaliação do rendimento do processo	52
4.1.5	Medição do potencial zeta.....	54
4.1.6	Avaliação da distribuição do tamanho médio.....	55
4.2	Caracterização dos substratos têxteis funcionalizados	57



4.2.1	Morfologia da superfície dos substratos têxteis	57
4.2.2	Avaliação da modificação química dos substratos têxteis	59
4.3	Quantificação e ajuste matemático da liberação controlada do salicilato de metila.....	61
4.3.1	Perfil de liberação da amostra <i>Jersey</i> de algodão funcionalizada com microcápsulas de salicilato de metila	62
4.3.2	Perfil de liberação da amostra <i>Jersey</i> de poliamida funcionalizada com microcápsulas de salicilato de metila	66
4.3.3	Avaliação da resistência à lavagem	70
5.	Conclusão e Perspectivas Futuras	75
5.1	Conclusão	75
5.2	Perspectivas Futuras	76
	Referências Bibliográficas	77



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Classificação geral das fibras têxteis [22].	6
Figura 2. Estrutura química do algodão [21].	6
Figura 3. Estrutura química da poliamida 6.6 [21].	7
Figura 4. Processo Pad-dry: (a) <i>foulard</i> , (b) pré-secagem, (c) secagem e (d) tratamentos posteriores [34].	8
Figura 5. Representação esquemática das micropartículas poliméricas [54].	11
Figura 6. Alguns modelos de microcápsulas (A) matriz (microesfera), (B) microcápsula simples, (C) microcápsula simples e irregular, (D) duas paredes, (E) polinuclear, (F) agrupamento de microcápsulas [54].	11
Figura 7. Perfil de libertação de salicilato de metila in vitro [126].	22
Figura 8. Sistema de libertação por difusão [142].	26
Figura 9. Sistema de libertação por pressão osmótica [144].	27
Figura 10. Libertação controlada por intumescimento [145].	28
Figura 11. Libertação controlada por erosão superficial [142].	28
Figura 12. Mecanismo para o processo de obtenção de microcápsulas contendo salicilato de metila (núcleo) por coacervação complexa com gelatina e goma arábica (1:1) como materiais de parede [165].	36
Figura 13. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) do salicilato de metila, da gelatina e goma arábica e das microcápsulas.	45
Figura 14. Termograma do salicilato de metila.	47
Figura 15. Termograma da goma arábica.	48
Figura 16. Termograma da gelatina.	49
Figura 17. Termograma das microcápsulas.	50
Figura 18. Microscopia eletrônica de varredura das microcápsulas de salicilato de metila.	51
Figura 19. Curva de calibração do salicilato de metila por absorvância ultravioleta a 306 nm.	52
Figura 20. Análise do tamanho das microcápsulas de salicilato de metila.	56
Figura 21. Microscopia eletrônica de varredura do Jersey CO sem e com a aplicação das microcápsulas: (a) CO puro e (b) CO tratado.	58



Figura 22. Microscopia eletrônica de varredura do Jersey PA sem e com a aplicação das microcápsulas: (a) PA puro e (b) PA tratado.	58
Figura 23. Espectro na região do infravermelho atenuada (FTIR/ATR) do substrato do algodão puro e tratado.	59
Figura 24. Espectro na região do infravermelho atenuada (FTIR/ATR) do substrato de poliamida puro e tratado.	61
Figura 25. Perfil de libertação do salicilato de metila a partir do substrato de algodão.	62
Figura 26. Ajustes matemáticos dos perfis de libertação controlada a partir do substrato de algodão: (a) com óleo de salicilato de metila livre, (b) impregnado com microcápsulas de óleo de salicilato e (c) esterificado e impregnado com microcápsulas de óleo de salicilato de metila.	64
Figura 27. Perfil de libertação do salicilato de metila a partir do substrato de poliamida.	67
Figura 28. Ajustes matemáticos dos perfis de libertação controlada a partir do substrato de poliamida: (a) com óleo de salicilato de metila livre, (b) impregnado com microcápsulas de óleo de salicilato e (c) esterificado e impregnado com microcápsulas de óleo de salicilato de metila.	68
Figura 29. Perfil de libertação do salicilato de metila a partir das amostras de algodão no processo de lavagem.	71
Figura 30. Microscopia da amostra de algodão após os ciclos de lavagem.	72
Figura 31. Perfil de libertação do salicilato de metila a partir das amostras de poliamida no processo de lavagem.	73
Figura 32. Microscopia da amostra de poliamida após os ciclos de lavagem.	74



ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Técnicas de microencapsulação [56], [67].....	13
Tabela 2. Estudos referentes ao processo de microencapsulação por coacervação complexa.....	16
Tabela 3. Principais aminoácidos da cadeia polipeptídica da gelatina [96].	18
Tabela 4. Estudos realizados sobre a funcionalização em matrizes têxteis por meio da técnica de microencapsulação.....	23
Tabela 5. Interpretação dos mecanismos de liberação a partir de sistemas poliméricos[152], [156], [157], [159], [160].....	32
Tabela 6. Caracterização das amostras Jersey utilizadas na funcionalização com microcápsulas de salicilato de metila.....	33
Tabela 7. Condições dos testes de lavagem.	42
Tabela 8. Dados de decomposição térmica das amostras de salicilato de metila, gelatina, goma arábica e das microcápsulas.....	46
Tabela 9. Eficiência do processo de microencapsulação do salicilato de metila.....	53
Tabela 10. Composição do processo de microencapsulação do salicilato de metila e valor de potencial zeta.....	54
Tabela 11. Valores da distribuição do tamanho das microcápsulas de salicilato de metila.....	56
Tabela 12. Variáveis dos ajustes para os modelos de Korsmeyer-Peppas, Higuchi e Higuchi-ordem zero.	65
Tabela 13. Variáveis dos ajustes matemáticos para os modelos de Korsmeyer-Peppas, Higuchi e Higuchi-ordem zero.	69



LISTA DE ABREVIATURAS

AATCC	American Association of Textiles Chemists and Colorists
ABRAFAS	Associação Brasileira de Produtores de Fibras Artificiais e Sintéticas
BTCA	Ácido butano-1,2,3,4-tetracarboxílico
COMCAP	Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa
DLS	Espalhamento dinâmico de luz
DTG	Termogravimetria derivada
FTIR	Infravermelho por transformada de Fourier
FTIR-ATR	Infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada
GA	Goma Arábica
GE	Gelatina
IV	Infravermelho
K_H	Constante cinética de Higuchi
K_{H0}	Constante cinética de Higuchi-ordem zero
K_{KP}	Constante cinética de Korsmeyer-Peppas
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PA	Poliamida
PAC	Poliacrinonitrila
PCMs	Materiais com mudança de fase
PES	Poliéster
R	Coeficiente de correlação
TGA	Análise termogravimétrica
T_{max}	Temperatura máxima de decomposição



UEM	Universidade Estadual de Maringá
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Espectroscopia na região do ultra-violeta/visível
ΔT_{dec}	Início e término da temperatura de decomposição
% _{pm}	Porcentagem de perda de massa



1. INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento da tese

A indústria têxtil está atualmente passando por uma revolução que visa atender as necessidades exclusivas do consumidor moderno, especialmente para satisfazer as exigências de conforto e segurança dos mesmos. Os têxteis funcionais, que são têxteis modificados pela presença de substâncias químicas, estão a tornar-se cada vez mais populares e expandindo-se consideravelmente na indústria têxtil à medida que o mercado vai abrindo espaço para os avanços científicos[1]. A transformação dos têxteis convencionais proporciona um desenvolvimento de novos produtos com alto valor agregado, propriedades que aumentam a competitividade e, conseqüentemente, melhoram a dinâmica do mercado, o que gera um crescimento económico para a indústria têxtil. Isso ocorre porque, com essa evolução, os materiais têxteis não só atendem as expectativas do consumidor convencional, como também têm vindo a ser explorados em áreas relacionadas com a medicina, desporto, proteção pessoal, engenharia civil e automobilística[2].

Os substratos têxteis funcionalizados que mais se destacam atualmente são os que possuem propriedades de repelência de insetos[3]–[5], antimicrobianas[6], [7], materiais de mudança de fase[8], [9], ignífugas[10], efeitos policromáticos e termocromáticos, anti-UV[11], farmacêuticas[12] e cosméticas[13]. Assim, a necessidade de se prolongar a durabilidade do efeito desejado nos tecidos, trouxe a introdução da técnica da microencapsulação nos produtos têxteis[13], [14].

A incorporação das microcápsulas pode ser realizada no processo de extrusão de fibras e filamentos, para o caso de fibras artificiais e sintéticas, ou por meio de acabamentos químicos na superfície dos substratos têxteis[15]. A funcionalização por meio de acabamentos químicos é geralmente realizada pelos processos de impregnação, seguido de secagem e termofixação. Os acabamentos funcionais com a tecnologia de microencapsulação garantem uma maior durabilidade da funcionalidade incorporada, além de promoverem meios de libertação mais lenta do princípio ativo. Sobretudo, a microencapsulação permite diminuir a volatilidade, melhorar a estabilidade, em função da sua proteção contra reações com humidade, luz e oxigénio, e ainda, fornecer propriedades de libertação controlada dos agentes funcionais. A libertação do agente funcional pode ocorrer por vários mecanismos, que dependerão da finalidade da microencapsulação, tais como a difusão através da parede da cápsula e/ou a rutura das microcápsulas por pressão ou calor.



Neste contexto, o têxtil impregnado com microcápsulas age como base para o sistema de libertação que interage com o utilizador, ou seja, aquelas são capazes de libertar continuamente pequenas doses de substâncias ativas para a pele, promovendo conforto, segurança e relaxamento, inclusive relaxamento muscular, que é o caso do presente estudo.

1.2 Objetivo

Como objetivo principal do presente trabalho propõe-se desenvolver microcápsulas contendo Salicilato de Metila e avaliar a libertação controlada do princípio ativo impregnado nas matrizes têxteis.

1.2.1 Objetivos específicos

Como objetivos específicos deste trabalho, podem-se enumerar os seguintes:

- Estudo da preparação das microcápsulas de gelatina e goma arábica contendo como princípio ativo o salicilato de metila;
- Estudo da caracterização das microcápsulas de salicilato de metila;
- Estudo da impregnação das microcápsulas nas matrizes têxteis;
- Estudo e desenvolvimento da libertação controlada das microcápsulas impregnadas em *Jersey* nas composições de 96% algodão e 4% elastano e 96% poliamida e 4% elastano;
- Estudo e desenvolvimento das estruturas têxteis na cinética de libertação controlada;
- Estudo da eficiência das microcápsulas ao processo de lavagem.

1.3 Estrutura da Tese

A tese está organizada de forma a facilitar a leitura, conforme a seguir se apresenta:

O **Capítulo I** é dedicado à Introdução do trabalho, no qual estará apresentado o enquadramento da tese, objetivo e objetivos específicos, assim como a estrutura da tese.

O **Capítulo II** trata da descrição do estado da arte com os temas referentes ao objetivo da tese, para assim melhor se compreender a relevância do presente estudo.



O trabalho experimental, mais precisamente dos materiais utilizados e as metodologias aplicadas para a obtenção e caracterização das microcápsulas, assim como da efetivação do acabamento nos substratos têxteis, estão relatados no **Capítulo III**.

Os resultados obtidos com as experimentações foram apresentados no **Capítulo IV**, assim como as discussões referentes às análises experimentais, além de um estudo comparativo com trabalhos semelhantes à investigação presente.

No **Capítulo V** são apresentadas as considerações finais do trabalho e sugestões para trabalhos futuros.



2. ESTADO DA ARTE

2.1 Desenvolvimento dos acabamentos têxteis

A indústria têxtil possui um papel fundamental para a população, uma vez que o têxtil é uma das necessidades mais importantes da vida diária, sendo considerado desde os tempos imemoriais, como uma “segunda pele” para os seres humanos [16]. No entanto, a busca por um estilo de vida mais saudável e produtivo tem impulsionado o mercado têxtil a buscar têxteis que promovam o bem-estar e que “interajam” com o consumidor, reduzindo o estresse e promovendo ainda mais conforto e segurança. Dentro deste setor, destaca-se o acabamento têxtil, por ser um processo pelo qual as imperfeições do substrato têxtil podem ser corrigidas ou, ainda, pelo qual se possibilita a adição de propriedades especiais, tornando o têxtil um produto com alto poder de comercialização [17].

As modificações dos têxteis podem ocorrer por meio de acabamentos químicos, físicos ou biológicos, sendo as especificações e propriedades do produto final o fator determinante para definir o melhor processo[15]. O setor de acabamento tem contribuído para um crescimento exponencial do mercado têxtil nos últimos anos, uma vez que produtos inovadores estão a ser desenvolvidos com o avanço científico, visando atender as necessidades exclusivas do consumidor moderno [18].

Os acabamentos químicos, em específico, podem ser desenvolvidos em diferentes etapas da produção de um substrato têxtil, ou seja, podem ser incorporados na solução polimérica das fibras artificiais e sintéticas (no processo de fiação) ou podem ser aplicados durante a etapa de beneficiamento terciário, que normalmente ocorre após o tingimento e antes da confecção. Contudo, muitos acabamentos químicos podem ser aplicados em fios, tecidos, malhas, não tecidos ou vestuários [15], [19].

Um fator extremamente relevante para a eficiência do acabamento químico é a escolha das fibras têxteis, uma vez que estas devem ser adequadas para promover a ligação com o acabamento em questão, pois as mesmas determinam a capacidade de interação entre os grupos funcionais dos agentes químicos do acabamento e os grupos funcionais das fibras[20]. Cada fibra é composta por longas cadeias moleculares individuais e esta estrutura molecular é que determina as suas propriedades físicas e químicas básicas [21]. De um modo geral, as fibras têxteis são classificadas como mostra a Figura 1.

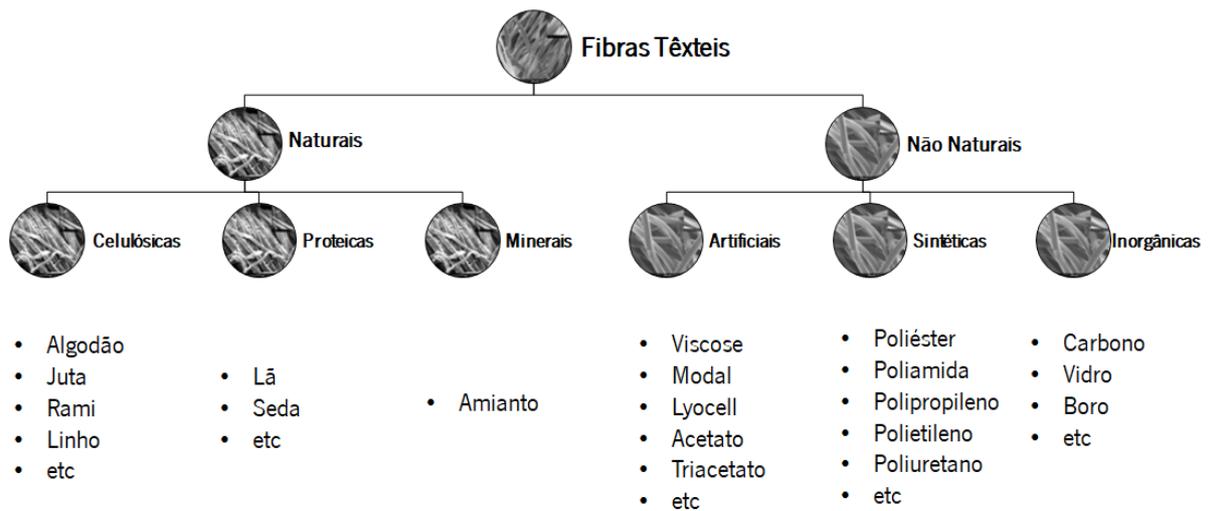


Figura 1. Classificação geral das fibras têxteis [22].

As fibras naturais, tais como linho, algodão, cânhamo e seda, entre outras, são amplamente utilizadas devido às suas vantagens, nomeadamente o seu baixo custo, força específica aceitável, alta capacidade de absorção, estrutura porosa, biodegradabilidade e a sua renovabilidade[23]–[25]. Dentre estas fibras, as fibras de algodão recebem especial atenção, pois as mesmas, depois de funcionalizadas, proporcionam um grande potencial de uso em condições de proteções físicas, térmicas, biológicas e médicas, além de também atenderem a demanda, em constante evolução por parte dos consumidores, de materiais avançados. Além do propósito estético do algodão, os materiais funcionalizados tornaram-se base para muitas aplicações industriais e técnicas[24]. A estrutura química do algodão é basicamente composta por celulose, que contém os grupos hidroxilas como os grupos ativos, como mostra a Figura 2.

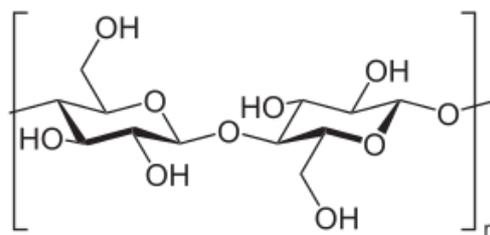


Figura 2. Estrutura química do algodão [21].

Por outro lado, as fibras sintéticas desempenham um papel importante na indústria têxtil e são utilizadas em inúmeras aplicações. A cada dia vêm ocupando um espaço maior no mercado devido à



capacidade de adaptar as suas propriedades a uma utilização específica, desenvolvendo novas fibras para atender as exigências do mercado. Fibras sintéticas apresentam várias vantagens, tais como resistência e elasticidade, leveza e secagem rápida[26], [27].

Para o presente estudo, foram escolhidas as fibras poliamídicas, uma vez que possuem uma grande importância no mercado, sendo a segunda fibra manufaturada mais consumida, de acordo com a estatística da Associação Brasileira de Produtores de Fibras Artificiais e Sintéticas – ABRAFAS (2017). São utilizadas em várias áreas devido às suas propriedades, especificamente o bom comportamento mecânico, baixo custo, resistência ao encolhimento e estética agradável [28], [29], porém são relativamente hidrofóbicas[30]. Devido a isso, modificações superficiais podem resultar em melhorias nas propriedades e na aderência das fibras, tornando a superfície do polímero mais adequada para reagir com os mais diversos tipos de acabamentos [30]–[32]. A estrutura química da poliamida 6.6 é mostrada na Figura 3. As cadeias macromoleculares das poliamidas são compostas por grupos amina (-NH₂) e grupos terminais de ácido carboxílicos (-COOH) e as unidades estruturais estão interligadas pela ligação do grupo amida (-NHCO-) [21], [31], [33].

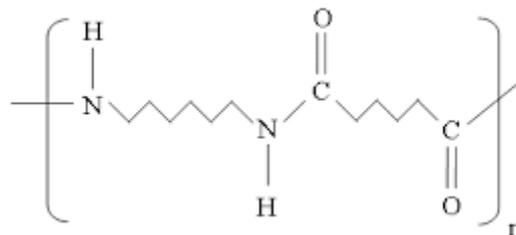


Figura 3. Estrutura química da poliamida 6.6 [21].

A escolha da técnica de aplicação é um outro fator de grande influência na efetividade do acabamento e deve ser cuidadosamente estudada para o tipo de fibra a ser processado, a natureza física e química que constitui as substâncias do acabamento e o efeito desejado [34], [35]. O acabamento pode ser realizado por impregnação (processo contínuo), por revestimento, por *spray* ou por estampagem [19], [36]–[40].

O processo contínuo, ou por impregnação, é amplamente utilizado nas indústrias têxteis, uma vez que proporciona uma distribuição uniforme do acabamento, requisito este importantíssimo para garantir a eficiência do processo. Dentre os sistemas contínuos, podem ser destacados: *Pad-dry*, *Pad-dry-steam*,



Pad-thermofix [15], [33], [34]. O método escolhido para ser utilizado neste trabalho foi o *Pad-dry*, mostrado na Figura 4.

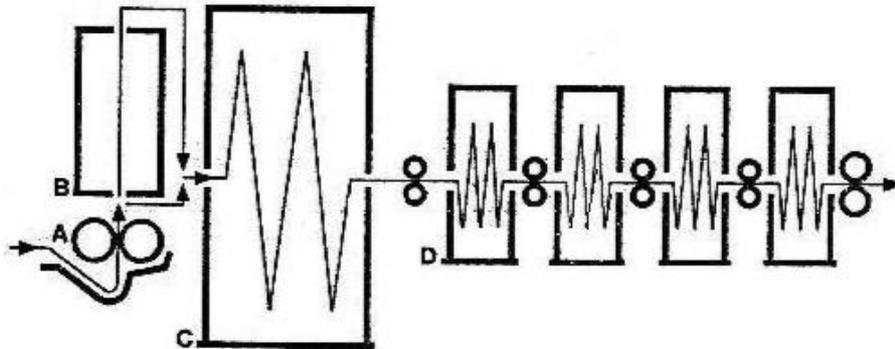


Figura 4. Processo Pad-dry: (a) *foulard*, (b) pré-secagem, (c) secagem e (d) tratamentos posteriores[34].

A técnica consiste na imersão total do substrato têxtil na solução que contém o acabamento, seguidamente, o excesso é retirado pela pressão exercida por cilindros espremedores, que têm a função de promover a homogeneidade do substrato têxtil e forçar o acabamento para que este atinja os espaços entre as fibras do material têxtil. Posteriormente, o substrato têxtil pode ou não passar por uma pré secagem com infravermelho, seguindo para um fluxo de calor com o intuito de fixar as microcápsulas e, logo após, é lavado e enxaguado [15], [33], [34].

Considerando os vários acabamentos existentes, uma crescente demanda se desenvolve para a introdução de agentes ativos em materiais têxteis por meios químicos a fim de criar propriedades adicionais, que resultam em têxteis conhecidos como têxteis funcionais e inteligentes [17],[41], [42].

Alguns acabamentos funcionais utilizam substâncias que sofrem limitações quanto à sua sensibilidade, podendo as mesmas ser oxidadas, inibidas ou evaporadas através do simples contato com o ambiente [43]. Desta forma, torna-se necessário um sistema de proteção destas substâncias, que permita prolongar a sua vida útil. Vários compostos ativos foram aplicados em têxteis utilizando diferentes sistemas para o aumento da durabilidade do acabamento, nomeadamente micro ou nanocápsulas, ciclodextrina e materiais mesoporosos, a fim de melhorar a fixação na estrutura têxtil e, juntamente com este aumento da vida útil, é possível tornar a matriz têxtil num veículo de libertação controlada do composto ativo para a pele [16].

Dentro deste contexto, a microencapsulação é uma tecnologia em rápida expansão que possui a unicidade de revestir agentes ativos, armazenando-os e separando-os de ambientes que poderiam



resultar na degradação ou polimerização do composto. Outra grande vantagem é a liberação controlada, sendo uma das melhores alternativas para aumentar a eficiência e minimizar o dano ambiental. Dessa forma, esta técnica tem-se mostrado promissora pois permite converter produtos têxteis convencionais em artigos de alto desempenho tecnológico [18], [44], [45].

A tecnologia da microencapsulação tem vindo a ser amplamente aplicada em diversos setores, tais como os farmacêuticos, alimentícios, agrícolas e de cosméticos, há um longo período de tempo. No entanto, só foi introduzida na indústria têxtil no início da década de 90 [45] e, desde então, as indústrias têm vindo a ser incentivadas a utilizar este processo para desenvolver novos acabamentos e propriedades, tornando-a uma maneira alternativa de valorização dos têxteis [36], [46], [47].

A aplicação de microcápsulas em substratos têxteis, teve como marco inicial a inserção de fragâncias duráveis e hidratantes para a pele, os chamados “têxteis cosméticos” [1], [46]. Desde então, tanto esta aplicação como inúmeros outros interesses alavancaram a utilização das microcápsulas no substrato têxtil, tais como retardadores de chama [10],[48], materiais com memória de fase (PCM's) [8], [9], aplicações médicas, como antibióticos, hormonas e outros fármacos [13], [14], [40], agentes antimicrobianos [6], [7], [49], agentes hidrofóbicos [50], corantes fotocromáticos [11], substâncias que produzem agradáveis efeitos sensoriais para o consumidor [51], [52] e agentes com propriedade de repelência a vetores [3]–[5].

Como mencionado anteriormente, a técnica de aplicação do acabamento possui grande influência na eficiência do mesmo, e quando se trata das microcápsulas, este cuidado deve ser especialmente considerado, uma vez que a mesma influencia o comportamento, rendimento, liberação e durabilidade das microcápsulas no substrato têxtil[35].

Além da melhor distribuição das microcápsulas na superfície do substrato têxtil, um fator que também determina a eficiência do processo é a garantia do não rompimento das mesmas, para que o rendimento e o comportamento sejam alcançados [35].

2.2 Microencapsulação

Microencapsulação é um processo geralmente definido como um conjunto de tecnologias que permite capturar ingredientes ativos, também conhecidos como materiais de núcleo, por meio de um material



circundante, ou seja, uma membrana ou material de parede[53]. O material a ser encapsulado pode estar no estado líquido, sólido ou gasoso, podendo este ser ainda composto por substâncias lipofílicas ou hidrofóbicas, enquanto que o agente encapsulante é geralmente um polímero de origem natural, semissintético ou sintético [54]–[56].

A tecnologia da microencapsulação foi apresentada pela primeira vez pela Green e Schleicher em 1950, com um registo de patente para a preparação de cápsulas contendo corantes, que foram desenvolvidas para serem incorporadas em papel para fins de cópia [57]. Tornou-se foco principal das pesquisas e desenvolvimentos na década de 80 e o interesse no aprimoramento desta técnica tem vindo a tornar-se alvo dos pesquisadores nos últimos anos em virtude das inúmeras vantagens apresentadas pela sua utilização [58], inclusive a de viabilizar a utilização de compostos químicos, o que anteriormente não era possível devido à estabilidade química consideravelmente baixa, ocorrendo esta durante o processo, armazenamento ou uso [43].

Todavia, a microencapsulação consiste no envolvimento de pequenas partículas num fino revestimento polimérico, com dimensões entre 1 e 1000 μm . O polímero atua como um filme protetor, isolando o núcleo e evitando o efeito da sua exposição inadequada [59], sendo que esta proteção pode ser temporária ou permanente. Estes revestimentos poliméricos podem ser biodegradáveis ou não, e são definidos como partículas coloidais sólidas que contêm uma substância ativa, e que são produzidas por meios mecânicos e/ou químicos [55], [60].

O fator que vem chamando grande atenção para esta técnica é a sua capacidade de proteger as substâncias ativas de ambientes que ofereçam algum tipo de perigo, tais como oxidação, calor, acidez, alcalinidade, humidade ou evaporação. Além do mais, simultaneamente, protege as substâncias da interação com outros compostos no sistema, o que poderia resultar em degradação ou polimerização. Outra vantagem importante desta tecnologia versátil é a sua capacidade de proporcionar uma libertação controlada do agente ativo [18]. Tais propriedades tornam a microencapsulação uma excelente escolha para aumentar a eficiência e minimizar o dano ambiental [18], [46]. Esta estabilização deve-se ao material de revestimento, o qual atua como uma barreira física protetora [61].

Os produtos resultantes de técnicas de microencapsulação são designados micropartículas, podendo estas serem distinguidas em microcápsulas e microesferas. Microcápsulas são sistemas reservatório nos quais a substância ativa é revestida por polímeros de espessuras variáveis, que constituem a membrana da cápsula. As microesferas são sistemas matriciais nos quais o princípio ativo se encontra uniformemente disperso e/ou dissolvido numa rede polimérica [59], [62]. A Figura 5 mostra a



representação esquemática das micropartículas poliméricas.

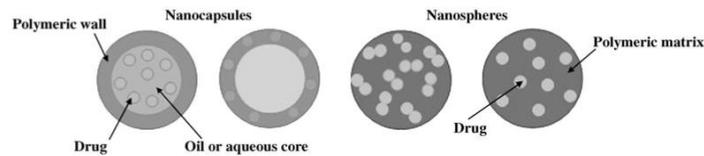


Figura 5. Representação esquemática das micropartículas poliméricas[54].

Pode-se ainda fazer a distinção entre microcápsulas polinucleares e mononucleares, ou ainda ter mais de uma parede para o mesmo núcleo [59]. A Figura 6 apresenta os principais modelos de microcápsulas.

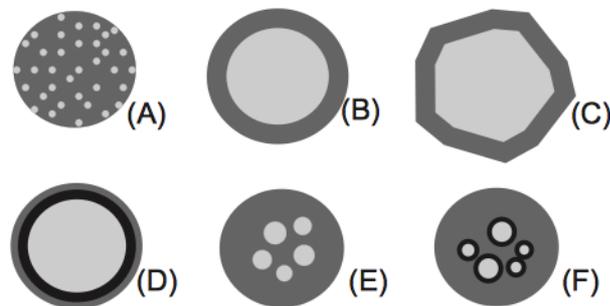


Figura 6. Alguns modelos de microcápsulas (A) matriz (microesfera), (B) microcápsula simples, (C) microcápsula simples e irregular, (D) duas paredes, (E) polinuclear, (F) agrupamento de microcápsulas[54].

A técnica de microencapsulação pode ser utilizada para atender os mais diversos objetivos, como relatado por Ré et al. [63], Cui et al. [64] e Timilsena et al. [65], tais como: proteger o núcleo das influências promovidas pelo ambiente externo; facilitar o manuseio do material em pó; controlar a liberação do material ativo; retardar alterações que podem resultar em perda de aroma; separar componentes reativos ou incompatíveis; mascarar compostos de sabor indesejável. Consequentemente, o crescente interesse por esta técnica nos últimos anos está justificado por essas capacidades acima descritas [58], [66]–[68].

O desenvolvimento de um sistema de encapsulamento bem-sucedido é baseado no conhecimento aprofundado sobre a estabilidade do componente ativo para ser encapsulado, as propriedades dos materiais utilizados para formar a matriz encapsulante e a adequação do sistema de entrega



(microcápsula) para a sua melhor aplicação [62]. Para tanto, a escolha dos materiais de núcleo e parede e a metodologia de encapsulamento dependem exclusivamente do agente ativo e da aplicação final.

Os processos de microencapsulação foram introduzidos na indústria têxtil visando a implementação de propriedades específicas para materiais têxteis, revestindo-os com várias substâncias ativas, as quais, uma vez protegidas, possuem propriedades de liberação duradouras. Tal aplicação se consolidou devido à fácil deposição do acabamento nas fibras têxteis, visto que, com outras tecnologias, tal não era possível ou rentável [38], [46], [69].

2.2.1 Técnicas de microencapsulação

A microencapsulação é um campo interdisciplinar que requer conhecimentos da estrutura química dos polímeros puros, da formação dos coloides, do material utilizado como núcleo, da biotecnologia e da ciência dos materiais [70], [71]. Um grande número de metodologias de microencapsulação do material de núcleo tem sido reportado e, geralmente, os métodos são divididos em métodos físicos (*spray drying*, *spray coating*, leito fluidizado, liofilização e outros), químicos (inclusão molecular, polimerização *in situ*, polimerização interfacial e outros) e físico-químicos (coacervação simples ou complexa, evaporação de solvente, *layer-by-layer*, dentre outros)[45], [53], [59], [71], [72].

A técnica de microencapsulação proporciona estabilidade aos princípios ativos quando adaptada aos diferentes materiais de núcleo e parede, bem como influencia o tamanho das partículas, a espessura das paredes e a permeabilidade do invólucro, afetando diretamente a taxa de liberação [73], [74], ou seja, a técnica escolhida é um fator determinante nas características das microcápsulas e, conseqüentemente, na eficiência do processo e da aplicação. Além disso, fatores como reprodutibilidade, facilidade de processamento e relação custo/eficácia devem ser levados em consideração [75].

A Tabela 1 apresenta as técnicas de microencapsulações relacionadas com a natureza física do material a ser microencapsulado e o tamanho das micropartículas.



Tabela 1. Técnicas de microencapsulação [56], [67].

Técnicas de Microencapsulação	Natureza física do material de núcleo	Tamanho aproximado das micropartículas (μm)
Polimerização <i>in situ</i>	Sólido e líquido	1 – 1000
Polimerização interfacial	Sólido e líquido	3 – 2000
Coacervação	Sólido e líquido	2 – 5000
Evaporação do solvente	Sólido e líquido	5 – 5000
<i>Spray drying</i>	Sólido e líquido	5 – 150
<i>Layer-by-layer</i>	Sólido e líquido	-
Leito fluidizado	Sólido	> 100
Liofilização	Líquido	-

Ademais, a escolha do método para a preparação das microcápsulas depende de muitos fatores, tais como solubilidade do princípio ativo, eficiência de partição, composição do polímero e peso molecular, entre outros [71].

Dentre as técnicas de microencapsulação apresentadas neste subtópico, a coacervação chama a atenção, pois possui capacidade de superar algumas limitações nos processos e nas características físico-químicas dos princípios ativos, além de alcançar elevada eficiência de microencapsulação e possuir excelentes características de liberação controlada e propriedades de resistência ao calor [76]. Por estes motivos, esta técnica tem sido amplamente estudada visando a encapsulação de diversos materiais de núcleo.

2.2.2 Microencapsulação por coacervação

Por definição, as técnicas de coacervação podem ser divididas em dois grupos principais: aquoso e orgânico. A coacervação em fase aquosa consiste em encapsular materiais insolúveis em água. Por seu turno, a coacervação em fase orgânica permite a encapsulação de materiais hidrossolúveis, porém requer a utilização de solventes orgânicos [74].

A coacervação de fase aquosa, também definida como separação de fases, é obtida pela dispersão de uma macromolécula em solução, de duas fases líquidas imiscíveis, sendo uma de coacervado, em que



a macromolécula se encontra em maior concentração, e uma fase de equilíbrio, na qual a mesma está em baixa concentração [77]. O fenômeno pode ser dividido em coacervação simples e complexa, de acordo com o mecanismo de separação de fases envolvido [78].

Quando há a presença de apenas uma única macromolécula, designa-se como coacervação simples, uma vez que esta utiliza um eletrólito ou um solvente não miscível em água para que ocorra o fenômeno de separação de fases [77]. Já a coacervação complexa é um fenômeno espontâneo que ocorre entre, pelo menos, dois polímeros com cargas opostas, e a neutralização destas cargas induz uma separação de fases [79]. Na maioria das vezes, os dois polímeros incluem uma molécula proteica e uma molécula de polissacarídeo [76].

Resumidamente, a coacervação simples é induzida por uma alteração de condições que causa a dessolvatação da macromolécula, como a adição de um eletrólito ou de um solvente, ou alterações de temperatura, que serão responsáveis por promover as interações macromolécula solvente/eletrólito. Um exemplo bastante utilizado seria a adição de álcool, acetona ou tripolifosfato de sódio em uma solução aquosa de gelatina [77], [80].

Já a coacervação complexa é induzida por meio de interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas entre os hidrocolóides, e tal fenômeno é fortemente dependente do pH do meio, uma vez que o mesmo deve ser ajustado para um ponto em que proporcione um maior número de ligações salinas [78], [81]. A deposição do coacervado em volta de pequenas partículas/gotículas insolúveis na solução de equilíbrio leva à formação de cápsulas embrionárias que, após a gelificação, originam as microcápsulas [77].

Nos dias atuais, há uma tendência crescente para a aplicação de misturas de polímeros – coacervação complexa – em vez de individuais – coacervação simples – devido à maior eficiência de encapsulação, à resistência mecânica melhorada e ao baixo custo [81], [82]. Além disso, as microcápsulas produzidas por coacervação complexa são insolúveis em água, possuindo excelentes características de liberação controlada e resistência ao calor [45], [83].

2.2.3 Microencapsulação por coacervação complexa

A coacervação complexa é uma tecnologia de microencapsulação altamente dependente da força eletrostática dos biopolímeros com cargas opostas, sendo este o fator principal para a separação de



fases do sistema [84]. As condições ideais para que ocorra esta interação eletrostática, são alcançadas quando o pH é ajustado para um ponto em que existam moléculas equivalentes carregadas de forma oposta dos dois colóides, uma vez que um maior número de interações eletrostáticas é propenso a ocorrer [78], [85], [86]. Como resultado desta complexação, a redução da carga líquida do sistema e o surgimento das regiões hidrofóbicas levam à precipitação destes complexos de forma organizada [87]. Apesar da espontaneidade deste sistema, a coarcevação complexa ocorre apenas sob condições muito específicas, que dependerão da relação entre pH, carga dos polímeros, densidade de carga, tensão superficial do sistema, temperatura em que o sistema será mantido e a dinâmica do processo (agitação e arrefecimento) [73], [79]. Os problemas mais comuns são os efeitos de aglomeração das microcápsulas, agregação e de libertação de explosão, o que não é desejável nas aplicações da maioria das microcápsulas [45].

As paredes das microcápsulas formadas por coacervados apresentam geralmente uma resistência mecânica relativamente baixa, devido à natureza iónica da interação entre as camadas poliméricas, necessitando assim de um processo de reticulação, tornando possível a obtenção de uma microcápsula com paredes mais rígidas [83].

Como relatado por El-Asbahani et al. [69], Piacentini et al. [79] e Zhang et al. [83], as etapas típicas da microencapsulação de um material hidrofóbico pelo processo de coarcevação complexa são dadas por:

- I. Emulsificação do material hidrofóbico em uma solução aquosa contendo dois polímeros diferentes, geralmente a uma temperatura acima do ponto de gelificação da proteína e pH acima do ponto isoelétrico;
- II. Separação de duas fases líquidas como resultado de interações eletrostáticas causadas pela redução do pH da solução abaixo do ponto isoelétrico da proteína;
- III. Formação de paredes devido à deposição da fase rica em polímero em torno das gotículas do material hidrofóbico induzido pela refrigeração controlada abaixo da temperatura de gelificação;
- IV. Endurecimento da parede das microcápsulas por adição de um agente de reticulação, proporcionando uma maior estabilidade à estrutura.

Vários polissacarídeos carregados negativamente, tais como goma arábica, pectina, alginato e carboximetilcelulose, foram utilizados com moléculas de proteínas carregadas positivamente, tais como gelatina, albumina e quitosana, num processo de coarcevação complexa [55], [76], [78], [83]. O sistema mais clássico de coarcevação complexa é aquele em que a gelatina é usada como o



polieletrólito positivo e a goma arábica é utilizada como o polieletrólito negativo, no qual os grupos amino protonados da proteína ($-NH_3^+$) associam-se aos grupos carboxílicos desprotonados do polissacarídeo ($-COO^-$) [76], [78], [85].

Muitos outros trabalhos foram desenvolvidos utilizando diferentes biopolímeros pelo processo de coacervação complexa, estando alguns deles apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Estudos referentes ao processo de microencapsulação por coacervação complexa.

Polímeros	Princípio Ativo	Autores
Proteína isolada de soja e goma arábica	Óleo de laranja	Jun-Xia et al. [76]
Gelatina e goma arábica	Óleo essencial de mostarda	Peng et al. [88]
Gelatina e goma arábica	Óleo de Echium	Comunian et al.[89]
Gelatina e goma arábica; gelatina e pectina	Extrato de semente de brócolis	García-Saldaña et al. [56]
Proteína isolada de krill	Óleo de krill	Shi et al. [90]
Proteína isolada de soja e pectina	Cloridrato de metformina	Mancer et al.[91]
Gelatina e pectina de metila	Cinamaldeído	Muhoza et al. [92]

Contudo, a escolha do material de parede é um passo importante para o sucesso do processo de microencapsulação, uma vez que deve responder a testes de eficiência e estabilidade do encapsulamento [75]. Portanto, é necessário ter conhecimento da estrutura físico-química das microcápsulas, tais como a composição química e as propriedades mecânicas, para se compreender as capacidades das mesmas em relação às suas aplicações específicas [93]. Para fins de libertação



controlada, as propriedades dos sistemas particulados determinam este comportamento e, especificamente na coacervação complexa, diferentes combinações de polímeros e compostos ativos fornecem partículas maiores ou menores de estabilidade variável [87].

Costa et al. [75] avaliaram a bioatividade do óleo essencial de orégano microencapsulado em três matrizes diferentes: microcápsulas de amido de arroz, microcápsulas de gelatina e sacarose e microcápsulas de inulina, tendo concluído que, dependendo das características desejadas no produto final, os materiais de parede podem ser selecionados dentro de uma variedade de polímeros naturais, para fornecer diferentes propriedades de liberação.

Para a funcionalização têxtil, todavia, as propriedades termomecânicas da parede das microcápsulas devem ser suficientemente altas para resistir aos processos convencionais de acabamento, ou seja, impregnação e revestimento, entre outros [81].

2.3 Materiais de parede e núcleo

A crescente busca por microcápsulas produzidas com polímeros naturais prende-se principalmente com o fato de serem materiais biodegradáveis e biocompatíveis, além de outras propriedades também os promoverem para a crescente utilização, tais como o fácil manuseio, a baixa reatividade com o material do núcleo, a baixa viscosidade em altas concentrações, a dispersão efetiva das moléculas ativas aprisionadas e a proteção da atividade molecular desejada [43]. Os polímeros mais populares para o encapsulamento incluem gelatina, proteína do soro de leite, proteína de soja, quitosana, goma arábica, alginato de sódio e maltodextrina, entre muitos outros [55], [94], [95].

Para o presente trabalho, foram selecionadas as combinações de gelatina e goma arábica para a formação da parede das microcápsulas coacervadas.

2.3.1 Gelatina

A gelatina é um composto natural, com propriedades inerentes de não-toxicidade, biocompatibilidade, baixo custo e alta disponibilidade. É constituída essencialmente de proteína, com teor em torno de 85-92%, sendo o restante composto de sais minerais e de alguma humidade remanescente após a



secagem [96], [97]. Esta proteína natural é uma molécula polipeptídica grande e complexa de aminoácidos que é obtida a partir da hidrólise parcial do colagénio, sendo este o principal constituinte da pele animal, osso e tecido conjuntivo [98], [99].

Para se converter o colagénio nativo insolúvel em gelatina, o mesmo passa por um processo de pré-tratamento para desagregar as ligações não covalentes e desorganizar a estrutura da proteína, permitindo o intumescimento e a clivagem de ligações intra e intermoleculares para solubilizar o colagénio. O pré-tratamento, ou seja, a hidrólise, pode ser realizado em meio ácido ou alcalino, o que origina as gelatinas tipo A e B, respetivamente [97], [100].

No colagénio nativo, os aminoácidos ácidos glutâmicos e aspárticos ocorrem na forma amidada de glutamina e asparagina [101]. No caso da gelatina tipo B, tanto a asparagina como a glutamina são quase completamente hidrolisadas para ácidos aspárticos e glutâmicos, o que resulta numa menor faixa de distribuição de massa molar, ao passo que, no processo para obtenção da gelatina tipo A, ocorre a reorganização física da estrutura e mínimas alterações hidrolíticas, o que resulta em ampla faixa de distribuição de massa molar [96]. Isso explica os diferentes pontos isoelétricos (pI) típicos da gelatina tipos A e B; a gelatina tipo A possui ponto isoelétrico na faixa de pH de 8 a 9, enquanto que a de tipo B varia de 4,8 a 5,5 [84], [102]. Com base nisso, o ponto isoelétrico é de fundamental importância nos efeitos das atividades superficiais da gelatina, além de afetar a interação da gelatina com outros hidrocolóides.

As cadeias polipeptídicas oferecem propriedades funcionais devido à sua natureza anfotérica e hidrofóbica. A natureza anfotérica da gelatina está relacionada com a presença de lisina e arginina e aminoácidos glútico e aspático. A sua composição está apresentada na Tabela 3. Aminoácidos de leucina, isoleucina, metionina e valina, presentes na gelatina, são responsáveis pela hidrofobicidade das cadeias, enquanto a prolina e a hidroxiprolina, chamadas de iminoácidos, desempenham um papel essencial nas propriedades de gelificação [102]–[104].

Tabela 3. Principais aminoácidos da cadeia polipeptídica da gelatina [96].

Aminoácidos	% da cadeia
Glicina	33
Prolina	12
Hidroxiprolina	11
Outros (Leucina, Isoleucina,	44



Metionina, Valina)

Arginina, lisina e histidina são os principais aminoácidos responsáveis pela promoção de cargas positivas, ao passo que os ácidos glutâmico e aspártico induzem as cargas negativas da gelatina em solução aquosa [81].

Uma característica específica das gelatinas é a capacidade que esta proteína possui de formar géis estáveis [105]. A solução de gelatina, a qual é altamente solúvel em água aquecida, caracteriza um fluido newtoniano que mostra um comportamento puramente viscoso. Com o resfriamento, iniciam-se mudanças estruturais e tal fenómeno ocorre pela formação de interações hidrolíticas e hidrofóbicas entre as moléculas de gelatina, formando um gel estável [96], [106].

Em consequência de todas estas propriedades citadas, a gelatina é amplamente utilizada como biomaterial para aplicações em engenharia de tecidos [99], em alimentos [107], produtos farmacêuticos [108] e cosméticos, entre outros, uma vez que a mesma exhibe propriedades funcionais interessantes para o processo de encapsulação, tais como a capacidade de emulsificação, a capacidade de espessamento, a alta atividade de estabilização, a solubilidade em água e a alta atividade de reticulação por meio do seu grupo amino primário [82], [109].

No entanto, essas aplicações podem ser prejudicadas devido à alta higroscopicidade e às propriedades mecânicas relativamente pobres, o que poderia favorecer a rápida libertação do princípio ativo [100]. Devido a esse facto, alternativas foram buscadas com o intuito de se melhorar as propriedades físicas das películas das gelatinas. Entre elas, a mistura de gelatina com outros biopolímeros é uma estratégia eficaz para melhorar o desempenho físico das cápsulas/filmes de gelatina, sendo que esta mistura pode proporcionar novas ligações que resultam em uma maior resistência [110], [111]. Além disso, muitas vezes faz-se necessário o processo de reticulação para aumentar a resistência das paredes das microcápsulas, e este processo pode ser alcançado por meio da utilização de glutaraldeído ou formaldeído [111].

2.3.2 Goma Arábica

Os polissacarídeos são polímeros complexos que compreendem unidades de monossacarídeos múltiplos interligados com ligações glicosídicas para formar uma cadeia grande, ramificada ou não. Os



polissacarídeos obtidos de origem biológica são chamados de polissacarídeos naturais. Estes têm vindo a suscitar interesse como fonte de materiais devido à sua não toxicidade, biodegradabilidade, biocompatibilidade, preços baixos e fator de disponibilidade. As aplicações industriais de polissacarídeos naturais expandiram-se tremendamente nos últimos anos devido ao seu papel multipropósito como espessante, agente de suspensão, hidratante, emulsionante, emoliente e agente de cicatrização de feridas [112].

As gomas naturais são uma ampla gama de carboidratos hidrofílicos derivados de plantas ou fontes microbianas [113]. O termo goma refere-se aos hidrocoloides de polissacarídeos, que não fazem parte da parede celular, mas são exsudados dos troncos e ramos das árvores. Estes possuem uma grande variedade de composições e propriedades reológicas que não podem ser facilmente imitadas por polímeros sintéticos [114].

No âmbito das gomas naturais, a goma arábica recebe destaque, pois é amplamente utilizada em formulações farmacêuticas, alimentares, cosméticos e têxteis, entre outros, devido à sua segurança ambiental, além de propriedades como a elevada solubilidade e a baixa viscosidade em concentrações elevadas, resultando em ótimas propriedades de emulsão e microencapsulação [78], [111], [115], [116].

Este heteropolissacarídeo complexo altamente ramificado é composto por três frações distintas com conteúdo variável de composição proteica e pesos moleculares: são 90 – 99% de arabinogalactano e 1% de glicoproteína [82], [84], [86]. Além disso, possui uma boa solubilidade ao frio devido à presença de grupos residuais carregados e fragmentos peptídicos [84].

A fração principal é denotada como arabinogalactano, constituída de aminoácidos ligados às cadeias laterais de galactose, arabinose, glicose, manose, xilose ou ácidos urónicos, etc., o que proporciona a alta solubilidade em água, resultando em soluções de baixa viscosidade devido ao volume hidrodinâmico relativamente pequeno das moléculas compactadas, viabilizada pela estrutura altamente ramificada [78], [86], [99], [117], [118]. Tal fato contribui para uma densidade de carga negativa muito maior em comparação com um polissacarídeo linear com a mesma composição [84].

Em comparação com os biopolímeros lineares, esta estrutura altamente ramificada proporciona menor interação intermolecular, o que resulta numa solução de menor viscosidade, possibilitando a formação de soluções em uma ampla gama de concentrações sem se tornar altamente viscoso [99], [119]. Além disso, em condições de pH específicas, quase neutro, a goma arábica comporta-se como um polieletrólito carregado negativamente, sendo que isto ocorre devido ao fato de a grande parte dos seus



grupos carboxílicos serem dissociados, além de se tornar uma molécula de estrutura aberta e expandida [86]. Estas características contribuem para a sua boa atividade de superfície e capacidade de formação de filme viscoelástico [116].

Tendo em consideração as grandes propriedades da goma arábica, este heteropolissacarídeo desperta bastante atenção no que concerne à sua utilização como material de parede de microcápsulas, uma vez que possui propriedades únicas de emulsificação, carga negativa, alta solubilidade, baixa viscosidade, uso facilitado, característica incolor e a inibição de reações de oxidação [120].

2.3.3 Salicilato de Metila

Salicilato de metila, também conhecido como ácido salicílico éster metil, é um composto volátil muito importante para as indústrias. Salicilatos nas suas formas derivadas são amplamente utilizados na medicina e em fragrâncias para cosméticos e produtos de higiene [121]–[123]. O composto fenólico salicilato de metila (2-hidroxibenzoato de metila), de composição química, $C_8H_8O_3$, possui na sua molécula ligações de hidrogénio intramolecular entre os grupos hidroxilas e carbonil [122], [124].

Este composto, amplamente distribuído em muitas plantas, especialmente o Salgueiro Branco, *Meadowsweet* e *Wintergreen*, é utilizado para tratamentos de dor musculoesquelética, tais como lesões atléticas, inchaço, tensão ou torção, por meio da aplicação externa à área afetada [124], [125], pois a sua ingestão possui efeito irritante na mucosa gastrointestinal [122]. O tratamento externo é alcançado, uma vez que o salicilato de metila provoca um aumento do fluxo sanguíneo localizado que, consequentemente, aumenta a temperatura da epiderme, facilitando assim a difusão do composto ativo [122]. O salicilato de metila é também ingrediente chave em muitos produtos de cuidados da pele que visam o tratamento de acne, psoríase, calosidades e verrugas [126].

No entanto, a concentração do salicilato de metila deve ser controlada para que, por um lado, ocorra uma entrega eficaz de fármaco, visando a realização de efeitos anti-inflamatórios e analgésicos, e para que, por outro lado, não apresente riscos de irritação ou queimadura na pele [121], [122], [125]. Outros fatores limitantes para a utilização do salicilato de metila são a baixa solubilidade em água e a alta volatilidade [123], [126].



A incorporação deste composto em matriz polimérica pode ser considerada o método mais eficiente, onde recebe destaque a microencapsulação, a qual fornece um método eficaz para a liberação controlada e proteção de substâncias ativas.

Poucos estudos foram explorados relativamente à microencapsulação do salicilato de metila até ao momento. Yang et al. [126] realizaram um estudo de microencapsulação em que utilizaram a quitosana como material de parede e o método de secagem por pulverização. Avaliaram a eficiência do processo, assim como o desempenho da liberação do composto. Observaram que a eficiência da microencapsulação diminuiu com o aumento da razão material de núcleo/material de parede, e obtiveram uma eficiência na faixa de 80 – 92%, demonstrando, por um lado, que o método utilizado possui excelente capacidade de microencapsulação do composto ativo e, por outro, que ele proporcionou uma liberação controlada comparada com o salicilato de metila livre, como pode ser observado na Figura 7.

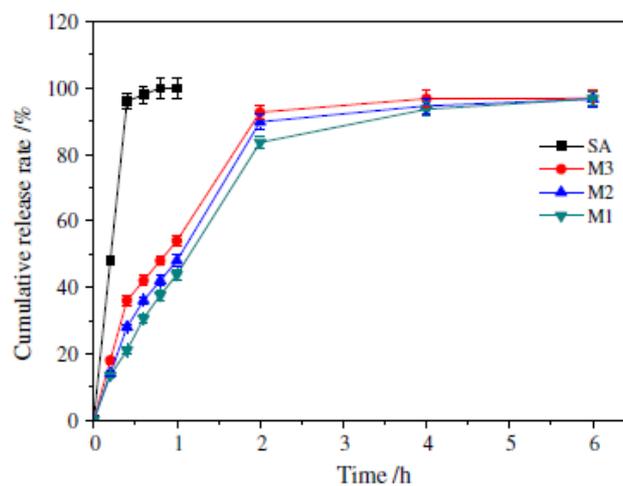


Figura 7. Perfil de liberação de salicilato de metila *in vitro*[126].

2.4 Aplicação de microcápsulas em têxteis

Atualmente, muitos pesquisadores têm considerado possíveis aplicações de microcápsulas em matrizes têxteis, com o intuito de tornar o material funcionalizado mais atraente e com alto desempenho e, conseqüentemente, acrescentar valor ao produto. A modificação ou funcionalização na superfície de têxteis com microcápsulas é uma técnica útil para a produção de estruturas têxteis com



uma alta gama de funcionalidades [14], proporcionando bem-estar, como relatado por Hashemikia et al. [127], pois a mesma, em contato com a pele, pode funcionar como base para o sistema de distribuição de substâncias ativas [127], [128].

O processo de microencapsulação, por sua vez, permite introduzir substâncias encapsuladas de forma permanente ou temporária em têxteis e, com isso, controlar a sua taxa de liberação [129], ou seja, aumenta a durabilidade do composto ativo, pois a aplicação direta destes compostos em substratos têxteis não provou eficiência no que concerne ao prolongar do efeito, conforme relatado por Specos et al. [130]. Tal interesse em aplicações suportadas em têxteis ocorre devido às suas propriedades especiais, as quais envolvem uma alta área de superfície, a capacidade de reter determinada quantidade de microcápsulas, a facilidade de preparação e as diversas opções para os acabamentos de superfície [131].

São encontrados na literatura muitos trabalhos relacionados com a aplicação de microcápsulas contendo fragrâncias e óleos essenciais depositados na superfície têxtil, assim como na medicina e saúde, setores de cuidados que demandam um forte desenvolvimento de materiais têxteis altamente eficientes de múltiplos propósitos, como pode ser observado na Tabela 4, que expõe alguns trabalhos realizados nestes designios.

Tabela 4. Estudos realizados sobre a funcionalização em matrizes têxteis por meio da técnica de microencapsulação.

Polímero	Princípio Ativo	Substrato Têxtil	Ação	Autores
Gelatina e goma arábica	Óleo essencial de limão	CO	Repelência a vetores	Specos et al.[3]
Alginato de sódio	Extrato de ervas de limão	PES	Repelência a vetores	Anitha et al. [4]
Butilcianocrilato	Fragância de rosa	CO	Cosmetotêxtil	Hu et al.[132]



Poliuretano	Nerolina	PA	Cosmetotêxtil	Azizi et al.[38]
Melamina-formaldeído	Vitamina E	CO	Cosmetotêxtil	Son et al. [1]
Alginato de sódio e goma meipro	Três organismos marinhos	CO	Antibacterianos e anti-inflamatórios	El Rafie et al. [49]
Gelatina e goma arábica	Óleo essencial de citronela	CO, PES	Repelência a vetores	Bezerra et al.[5]
Poliuretano	Nerolina	CO	Cosmetotêxtil	Abdelkader et al. [128]
Gelatina e goma arábica	Óleo essencial de citronela	CO, PES, PAC, PA	Repelência a vetores	Arias et al. [133]

O substrato têxtil, quando recebe o acabamento de microcápsulas, atua como um “sistema de reservatório” (ou suporte), onde aquelas são capazes de libertar continuamente doses de substâncias para que ocorra uma interação com a pele, desenvolvendo um artigo capaz de responder às mais diversas situações [16], [37]. Além disso, este têxtil funcionalizado com agentes microencapsulados garante uma maior durabilidade, uma vez que melhora a estabilidade do composto e fornece propriedades de uma libertação sustentada [130], [132].

Com base no exposto, pode-se dizer que o campo da funcionalização dos substratos têxteis por meio de microcápsulas encontra-se em constante crescimento, uma vez que o têxtil tratado pode suprir inúmeras necessidades específicas do ser humano.



2.5 Libertação controlada

A libertação de um composto ativo pode ocorrer por meio de dois métodos: forçado ou por libertação controlada. Esta última é obtida pela ruptura da membrana da microcápsula sob condições térmicas e/ou mecânicas, tais como a fricção [134]. O sistema de libertação controlada permite a libertação destes compostos sob condições desejadas, melhorando a eficácia dos mesmos [135]. Este sistema pode ser definido como um método pelo qual um agente ativo é disponibilizado num determinado lugar e tempo desejados, a uma taxa específica [136]. A proteção e a libertação controlada dos compostos ativos são as maiores vantagens do processo de microencapsulação [137].

Como já mencionado na seção 1.2.2, a libertação do composto ativo é influenciada por vários fatores, incluindo a composição da parede e o núcleo, a razão entre os componentes, as interações físicas e/ou químicas e os métodos de preparação [136].

De acordo com Fredenberg et al. [138], a libertação de uma substância ativa pode ocorrer de vários modos, dentro da classificação dos três sistemas de libertação, sendo estes: difusão, ativação e degradação/erosão polimérica.

É importante relatar que, devido à complexidade do sistema de libertação, nem sempre fica evidente qual dos sistemas está a dominar o mecanismo de libertação, podendo a substância ativa ser libertada por mais de um mecanismo de libertação em simultâneo, além do facto de o mecanismo dominante mudar com o tempo [138]. Exemplos dessas situações são alguns sistemas matriciais biodegradáveis nos quais a libertação controlada do princípio ativo ocorre tanto pela difusão do núcleo como pela biodegradação do polímero, ou o caso de alguns hidrogéis nos quais a libertação é determinada tanto pela taxa de absorção de água como pela taxa de difusão através da matriz do polímero intumescida, resultando num mecanismo de libertação bifásico, com uma fase de libertação inicial rápida seguida de uma segunda fase mais lenta [55], [136].

Pode ainda ocorrer um mecanismo de libertação trifásico, no qual a terceira fase é geralmente um período de libertação mais rápido, muitas vezes atribuída ao início da erosão polimérica [138], [139].

Além desses mecanismos, a libertação da substância ativa pode ser controlada por estímulos, tais como temperatura, pH, estresse mecânico, irradiação de luz ou campos magnéticos [136], [139]. Geralmente, as microcápsulas sensíveis a estes estímulos são capazes de passar por uma transformação física e/ou química de maneira repentina, devido a mudanças no ambiente circundante [134].



2.5.1 Sistema de Libertação Controlada por Difusão

A libertação controlada pelo sistema de difusão baseia-se em dois tipos: microcápsulas ou microesferas, nos quais um elemento ativo encontra-se microencapsulado por meio de uma membrana polimérica ou uniformemente disperso num sistema matricial polimérico, através do qual a substância se difunde lentamente. O termo difusão refere-se ao movimento aleatório das moléculas no interior do sistema, o que resulta no deslocamento de regiões de maior concentração para regiões de menor concentração. Dessa forma, a difusão de uma substância ocorre devido a um gradiente de concentração que pode ser descrito pela lei de difusão de Fick [140]. A equação de difusão Fickiana é apresentada a seguir:

$$\frac{dQ}{dt} = -D \frac{dC}{dX} \quad (1)$$

Em que $\frac{dQ}{dt}$ é a velocidade de difusão do ativo transportado num determinado tempo, Q é a massa transportada no tempo t , D é o coeficiente de difusão, C a concentração da substância ativa que se difunde e, por fim, X a coordenada espacial normal à seção.

Muitos pesquisadores consideram a difusão como sistema dominante do processo de libertação, enquanto outros julgam sistemas que podem ocorrer antes, depois, ou em concertação. Para referir-se a estes casos, utiliza-se o termo “não-Fickiano” [141]. A Figura 8 representa o sistema de libertação controlada por difusão.

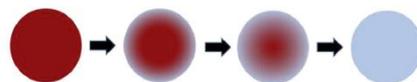


Figura 8. Sistema de libertação por difusão [142].



2.5.2 Sistema de Libertação Controlada por Ativação

O sistema de libertação controlada por ativação recorre a vários mecanismos, nele, a libertação ocorre pela penetração de um solvente, sendo os mais utilizados aqueles por pressão osmótica e por absorção de água – intumescimento [143].

O sistema mais simples de libertação controlada por pressão osmótica consiste num reservatório de volume constante constituído por um invólucro de uma membrana polimérica semipermeável. A libertação do princípio ativo é obtida por meio de um orifício na membrana, que, devido a uma alta concentração de agente osmótico, a qual origina um fluxo de água do exterior para o interior da membrana, impulsiona o princípio ativo no interior no sentido de sair pelo orifício (Baena et al., 2006), como pode ser observado na Figura 9.

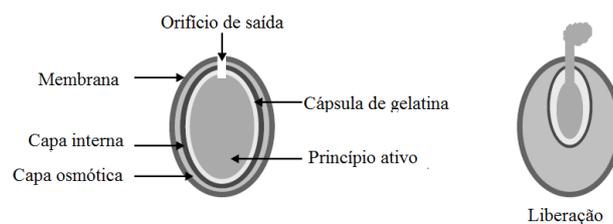


Figura 9. Sistema de libertação por pressão osmótica [144].

Nos sistemas de libertação controlada pela absorção de água, o princípio ativo encontra-se disperso ou dissolvido numa matriz polimérica constituída por um polímero hidrofílico reticulado, conhecido como hidrogel. É um mecanismo de intumescimento, pelo qual a libertação do princípio é controlada essencialmente pela taxa de absorção de água da matriz polimérica, uma vez que estas matrizes possuem a capacidade de absorver uma grande quantidade de água sem se dissolverem [143]. No entanto, a taxa de libertação é determinada pela taxa de difusão da água e pela taxa de relaxação da cadeia dos polímeros [136]. O esquema de libertação controlada por intumescimento é apresentado na Figura 10.

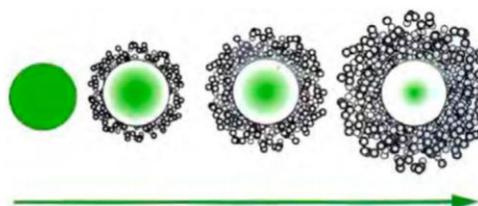




Figura 10. Libertação controlada por intumescimento[145].

2.5.3 Sistema de Libertação Controlada por Degradação/Erosão Polimérica

Neste sistema, o princípio ativo é disperso ou envolto por uma membrana biodegradável. No entanto, o efeito de degradação é medido com a erosão do material polimérico ao longo do tempo, ou seja, a taxa de liberação é controlada pela desintegração da matriz, provocada pela biodegradação do polímero, que geralmente ocorre devido à hidrólise [146], [147].

A degradação do polímero pode ser segregada em duas categorias: degradação da massa e degradação de superfície, tal como pode ser visto na Figura 11. A degradação da massa ocorre quando o material se degrada uniformemente em toda a massa do material, ou seja, quando a água intumescer o polímero mais rapidamente do que a hidrólise pode ocorrer. No caso de degradação superficial, a erosão ocorre quando a difusão da água no polímero é lenta ou a hidrólise é rápida [143]. A erosão, no entanto, é dependente dos processos de degradação, dissolução e difusão [148].

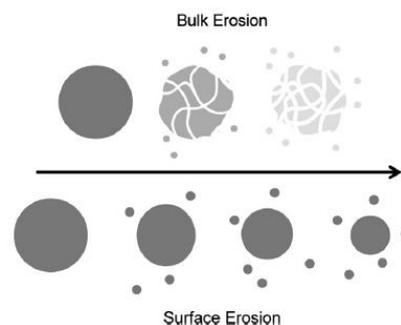


Figura 11. Libertação controlada por erosão superficial[142].

Neste sistema de degradação, a cinética de liberação do princípio ativo é determinada pela taxa de degradação do polímero, que, por sua vez, depende da sua massa molecular, grupos funcionais, composição e cristalinidade [136].

2.6 Modelos matemáticos de liberação controlada



Estudos sobre a libertação de substâncias ativas *in vitro* a partir de sistemas poliméricos resultam numa interação complexa entre a dissolução, a difusão e os mecanismos de erosão. Com base nisso, tratamentos matemáticos que abrangessem todos esses mecanismos, tornar-se-iam muito complexos [149].

Apesar da complexidade dos fenómenos envolvidos na libertação controlada de substâncias ativas, existem modelos matemáticos mecanicistas que podem ser deduzidos com base em estudos teóricos, os quais apresentam uma relação da dissolução em função de alguns parâmetros relacionados com a forma polimérica [150]. O primeiro modelo, designado por cinética de ordem zero, baseia-se na libertação lenta de substâncias ativas a partir de polímeros que não se desagregam, assumindo que a área muda de um modo desprezível e que não se atinge condições de equilíbrio [151]. Este modelo pode ser definido pela seguinte expressão:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k_0 t \quad (2)$$

Onde: M_t e M_∞ são as quantidades cumulativas de substância ativa libertada no tempo t e tempo infinito, respetivamente, e k_0 é a constante de libertação de ordem zero [149].

Na interpretação da libertação controlada que apresenta perfil de ordem zero, verifica-se que a velocidade de difusão da substância ativa, do interior para o exterior da matriz polimérica, é menor que a respetiva velocidade de dissolução, formando uma solução saturada, que permite a passagem do composto ativo. Tal fenómeno é muito difícil de ocorrer na prática, por isso, em muitos casos, a interpretação quantitativa da libertação controlada de substâncias ativas não se aplica neste tipo de modelo teórico, por apresentar muitas limitações devido aos poucos fatores de ajuste [149], [152].

Nestes casos, pode-se utilizar um modelo matemático empírico ou semiempírico que melhor descreve o perfil da curva de libertação [150]. A modelagem matemática empírica do processo de libertação desempenha um papel importante nos sistemas de libertação controlada, uma vez que permite comparar diferentes perfis de libertação e auxilia na compreensão dos parâmetros de libertação [153], [154].



Neste contexto, vários modelos empíricos e semiempíricos vêm sendo propostos com o objetivo de descrever a liberação de compostos ativos [151]. Dentre estes, os modelos de Higuchi [155] e de Korsmeyer-Peppas et al. [156] recebem destaque por serem os mais utilizados, uma vez que descrevem a liberação por difusão [37], [157], [158].

2.6.1 Modelo de Higuchi

Takeru Higuchi, em 1961, foi o primeiro a publicar um modelo matemático utilizado para descrever a liberação de substâncias ativas a partir de sistemas matriciais com geometria de filme [155]. Inicialmente, o modelo foi desenvolvido para contemplar sistemas planares, sendo posteriormente estendido a diferentes sistemas [157], [158].

Embora o modelo de Higuchi seja conceitualmente simples, para validar o sistema de liberação de composto ativo, o mesmo baseia-se nas seguintes hipóteses, conforme relatado por Dash et al. [159] e Peppas e Narasimhan [158]:

A concentração inicial da substância ativa na matriz é muito maior do que a solubilidade da substância ativa;

- (i) A difusão da substância ativa ocorre apenas em uma dimensão;
- (ii) As partículas do composto ativo são muito menores do que a espessura do sistema;
- (iii) Intumescimento e a dissolução da matriz são insignificantes;
- (iv) A difusividade da substância ativa é constante;
- (v) Condições perfeitas de imersão prevalecem e são mantidas no meio.

Assim, o estudo de dissolução a partir de um sistema matricial homogêneo plano é dado pela seguinte equação:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = A\sqrt{D(2C - 2C_s)C_s t} \quad (3)$$



Sendo: $\frac{M_t}{M_\infty}$ a relação entre a quantidade de princípio ativo libertado no tempo t por unidade de área A

e a quantidade no tempo infinito; C é a concentração inicial do princípio ativo; C_s é a solubilidade do princípio ativo no meio da matriz; e D é o coeficiente de difusão [151], [155], [157].

Outros modelos foram, também, desenvolvidos por Higuchi, para avaliar a libertação a partir de sistemas matriciais homogêneos esféricos, sistemas matriciais granulosos planos e sistemas matriciais granulosos esféricos [160]. Genericamente, é possível resumir o modelo de Higuchi à seguinte expressão:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k_H t^{0,5} \quad (4)$$

Na qual, k_H é a constante de dissolução de Higuchi [152].

Higuchi descreve o mecanismo de libertação das substâncias ativas como um processo de difusão baseado na lei de Fick, ou seja, dependente da raiz quadrada do tempo [149], [152], [160].

2.6.2 Modelo de Korsmeyer-Peppas

A equação semiempírica proposta por Korsmeyer et al. [156] é utilizada para descrever a libertação do princípio ativo quando o mecanismo que prevalece é uma combinação da difusão do ativo (transporte Fickiano) e do transporte não-Fickiano, controlado pelo relaxamento das cadeias poliméricas [149], [158]. Neste modelo, a relação exponencial entre a velocidade de libertação e o tempo é igual a:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \quad (5)$$



Em que k é uma constante cinética que abrange características estruturais e geométricas do mecanismo, e n é o expoente de liberação que indica o mecanismo de liberação do princípio ativo [156].

Foi discutido por Kormeyer et al. [156] a utilização do valor de n para caracterizar os diferentes mecanismos de liberação que são dependentes da geometria do sistema polimérico, como pode ser observado na Tabela 5.

Tabela 5. Interpretação dos mecanismos de liberação a partir de sistemas poliméricos[152], [156], [157], [159], [160].

Expoente n			Mecanismo	Velocidade como função do tempo
Superfície Plana	Cilindro	Esfera		
0,5	0,45	0,43	Fickiano	$t^{-0,5}$
$0,5 < n < 1,0$	$0,45 < n < 0,89$	$0,43 < n < 0,85$	Anómalo	t^{n-1}
1,0	0,89	0,85	não-Fickiano	Ordem zero

Consoante a forma geométrica do sistema polimérico, assim variam os valores do expoente de liberação “ n ”, para interpretar e caracterizar o mecanismo de liberação. Quando n é igual a 0,43, para geometrias esféricas por exemplo, isso indica um mecanismo de liberação de difusão fickiano, ou seja, a velocidade de difusão do princípio ativo é inferior à mobilidade do segmento da cadeia polimérica. No mecanismo anómalo, intervalos de $0,43 < n < 0,85$, ocorre uma sobreposição de diferentes tipos de fenómenos, incluindo principalmente a difusão da substância ativa e o intumescimento do polímero. Para o mecanismo de liberação não-Fickiano, $n = 0,85$, o intumescimento é o principal fator para controlar a taxa de liberação, correspondendo à cinética de ordem zero, ou seja, a taxa de liberação é independente do tempo, na qual a velocidade de difusão é superior à mobilidade do segmento da cadeia polimérica, favorecendo o processo de erosão [37], [149], [152], [157], [160].

Por conseguinte, a análise e interpretação destes modelos matemáticos empíricos permite compreender como o princípio ativo será libertado, assim como quais os parâmetros que influenciarão este fenómeno, para assim se avaliar a eficiência de liberação controlada das microcápsulas depositadas no substrato têxtil.



3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os materiais utilizados neste estudo estão relatados a seguir:

3.1.1 Substratos

Foram produzidas amostras de malhas de trama com estrutura *Jersey*, nas quais se combinou através da técnica de vanisagem, fio de algodão com monofilamento de elastano (amostra *Jersey 1*), assim como fio multifilamento – 68 filamentos – de poliamida 6.6 com monofilamento de elastano (amostra *Jersey 2*). Em ambas as amostras, todas as fileiras foram alimentadas com os dois fios. As amostras foram produzidas no Tear Circular Jacquard de malha de trama *seamless*, marca Merz, modelo MBS, no Laboratório de Investigação de Processos da Universidade do Minho, Guimarães – Portugal. O cilindro do tear possui um diâmetro de 13 polegadas, jogo 28 E, 1152 agulhas de lingüeta e platina, 8 alimentadores de sete guia-fios cada e 8 cames full jacquard. A Tabela 6 apresenta as caracterizações das amostras utilizadas para a funcionalização com microcápsulas de salicilato de metila.

Tabela 6. Caracterização das amostras *Jersey* utilizadas na funcionalização com microcápsulas de salicilato de metila

Amostras	Composição	Massa Linear (tex)	Densidade	Massa por Unidade de Superfície (g/m ²)	Grau de Aperto
<i>Jersey 1</i>	96% algodão	20	16 colunas	280±5,85	15±1,40
	4% elastano	2,2	31 fileiras		
<i>Jersey 2</i>	96% poliamida	8,8	21 colunas	200±5,25	16±1,57
	4% elastano	2,2	35 fileiras		



3.1.2 Produtos

Os produtos utilizados no procedimento de preparação das microcápsulas foram Gelatina (GE) (*Sigma Chemical*, São Paulo-SP, Brasil) e Goma Arábica (GA) (*Sigma Chemical*, São Paulo-SP, Brasil), como materiais de parede para a microcápsula. O óleo de salicilato de metila foi utilizado como material de núcleo, fornecido pela Induslab, Londrina-PR, Brasil. Além de outros produtos de ordem analítico utilizados na pesquisa.

3.2 Métodos

Os polímeros utilizados como material de parede são polímeros naturais de fontes renováveis, biodegradáveis e não apresentam toxicidade [161], contribuindo com a vantagem de serem utilizados como uma matriz ideal para várias aplicações biomédicas, uma vez que apresentam ótima estabilidade mecânica e química [162].

Devido aos numerosos efeitos terapêuticos dos salicilatos, tais como analgésicos, anti-inflamatórios e antipiréticos (salicilato de sódio, salicilato de metila e salicilato de etila), o óleo de salicilato de metila foi escolhido como núcleo do coacervado, a fim de proporcionar uma maior estabilidade do mesmo [163]. As etapas dos procedimentos experimentais foram basicamente divididas em 4: preparação das microcápsulas, caracterização das microcápsulas, aplicação das microcápsulas nos substratos têxteis e avaliação do acabamento. Tais etapas estão descritas abaixo:

Etapa 1 – Preparação de microcápsulas pelo método de coacervação complexa.

Etapa 2 – Caracterização das microcápsulas:

- avaliação da morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- avaliação dos grupos funcionais por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR);
- avaliação da estabilidade térmica por análise termogravimétrica (TGA);



- avaliação do rendimento do processo de encapsulação do salicilato de metila por espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis);
- avaliação da distribuição de tamanho dos complexos coacervados por intensidade;
- avaliação do comportamento eletrocinético na interface sólido-líquido por potencial zeta.

Etapa 3 – Funcionalização dos substratos têxteis:

- aplicação das microcápsulas nos substratos têxteis por fourlardagem;
- esterificação com ácido cítrico e aplicação das microcápsulas nos substratos têxteis por fourlardagem.

Etapa 4 – Avaliação da funcionalização dos substratos têxteis:

- avaliação da modificação química dos substratos têxteis funcionalizados por espectroscopia na região do infravermelho atenuada FTIR-ATR;
- avaliação da deposição das microcápsulas nos substratos têxteis por microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- quantificação e ajuste matemático da liberação controlada do salicilato de metila por UV-Vis;
- avaliação da resistência à lavagem dos substratos têxteis funcionalizados.

3.2.1 Preparação das microcápsulas pelo método de coacervação complexa

A preparação das microcápsulas pelo método de coacervação complexa foi realizada utilizando-se como base a técnica apresentada nos trabalhos de Yang et al.[45], Woranuck e Yorsan [161], Butstraen e Salaün [164] e Bezerra et al.[5], os quais apresentam a utilização de biopolímeros, ajuste de pH e princípio ativo, como mostrado na Figura 12.

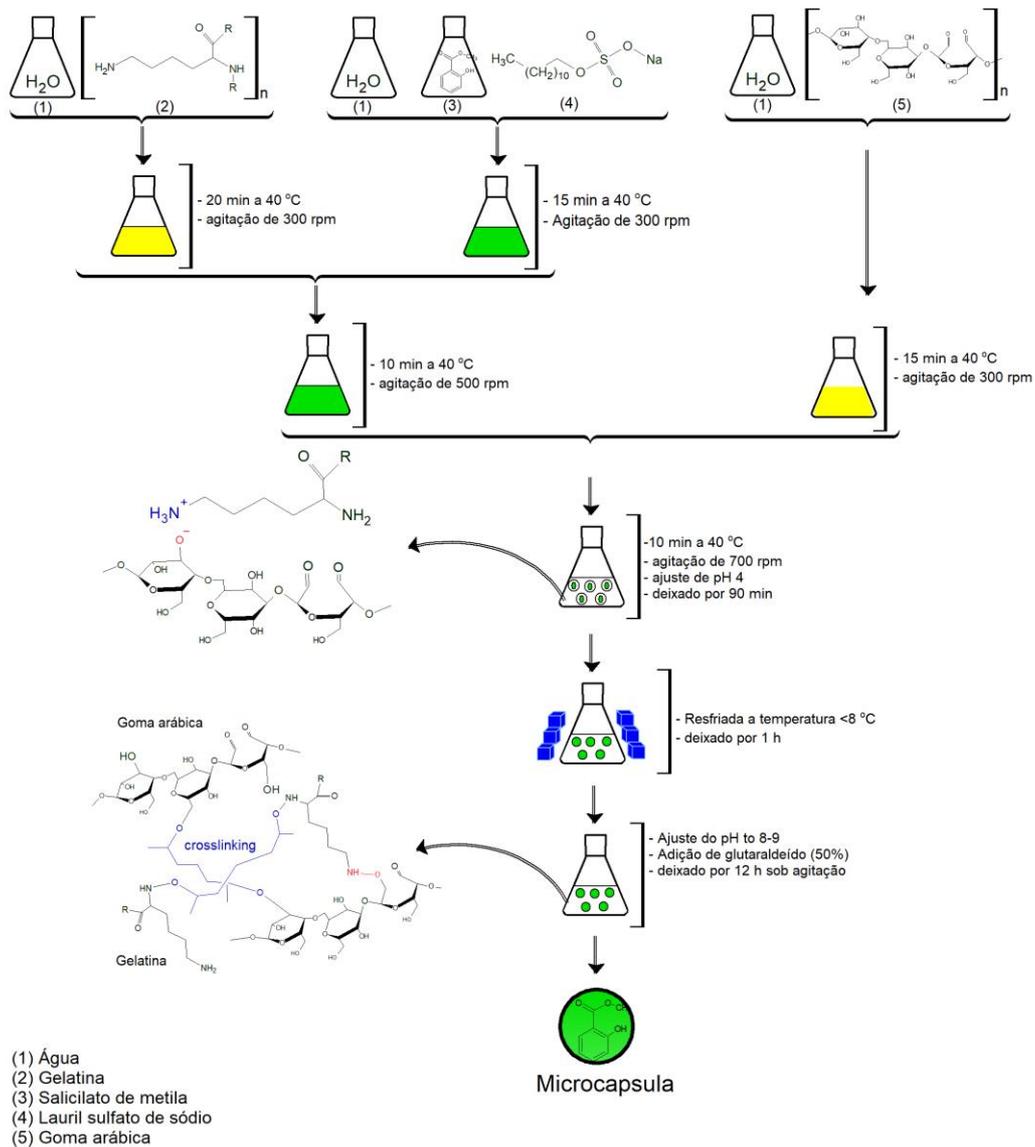


Figura 12. Mecanismo para o processo de obtenção de microcápsulas contendo salicilato de metila (núcleo) por coacervação complexa com gelatina e goma arábica (1:1) como materiais de parede [165].

Foram preparadas, separadamente, três soluções em água. A primeira solução foi preparada pela dissolução de 3 g de Gelatina em 50 mL de água, sob agitação magnética de 300 rpm a 40 °C por 20 min. A segunda emulsão foi composta por 3 mL de salicilato de metila, o qual foi gotejado na solução contendo 0,3 g de Lauril Sulfato de Sódio, tensoativo utilizado para permitir uma maior dispersão do óleo, em 50 mL de água, a uma agitação de 300 rpm a 40 °C durante 15 min. Já a terceira emulsão foi preparada inserindo Goma Arábica (3 g) em 100 mL de água a 40 °C, sob agitação magnética de 300 rpm durante 15 min.



Posteriormente à preparação de cada solução separadamente, a primeira e a segunda emulsões foram unidas gota-a-gota, a fim de formar um sistema de emulsão coloidal com o princípio ativo, e a mesma manteve-se em agitação mecânica a 500 rpm por 10 min. A inserção da terceira solução foi também realizada gota-a-gota, para garantir que a interação entre os polímeros ocorresse lentamente. A agitação foi realizada por meio de um agitador mecânico a 700 rpm por 10 min, mantendo o sistema de temperatura controlada a 40 °C.

Em seguida, ajustou-se o pH com ácido cítrico 5 mol/L, até pH 4,1, com o intuito de garantir a reação entre o polieletrólito positivo e o negativo, gelatina e goma arábica respectivamente, uma vez que a faixa de melhor interação, segundo Duhoranimana et al. [166], é de pH 4,0 – 4,5. A solução permaneceu por 90 min em agitação para que toda a reação de interação entre goma arábica e gelatina pudesse ocorrer, a 40 °C, seguindo adaptação do trabalho de Bezerra et al. [5]. Posteriormente, a solução foi resfriada para a faixa de 0 – 8 °C em banho de gelo, e manteve-se na agitação por 60 min, resultando no processo de gelificação.

Após a gelificação, foi inserido o glutaraldeído para o processo de reticulação, uma vez que o mecanismo de reação do grupo aldeído e o grupo amino forma ligações cruzadas e isso promove o aumento da resistência das paredes das microcápsulas. Para tal finalidade, ajustou-se o pH com NaOH 1mol/L, pH 8 – 9, tendo sido posteriormente adicionado 0,5 g de glutaraldeído (25%) e manteve-se em agitação a 700 rpm por 30 min. Para a eliminação do glutaraldeído, o sistema foi deixado por 12 h sob agitação a 500 rpm e temperatura ambiente.

As microcápsulas foram mantidas em solução para promover maior impregnação do salicilato de metila nos substratos têxteis, visto que o princípio ativo que não foi encapsulado pode também ser depositado na superfície do artigo têxtil.

3.2.2 Caracterização das microcápsulas

As microcápsulas foram caracterizadas pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredora (MEV), eficiência de encapsulação por UV-Vis, espectroscopia com transformada de Fourier na região do infravermelho (FTIR), Termogravimetria (TGA), distribuição do tamanho da micropartícula (DLS) e potencial zeta.



3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia e a estrutura das microcápsulas foram avaliadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), na qual as amostras foram fixadas no porta-amostra (*stub*) por fita de carbono adesiva e posteriormente levadas à metalização com ouro. O porta-amostra foi corretamente encaixado no MEV, Quanta 250, do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP), Universidade Estadual de Maringá (UEM). O equipamento foi ajustado a uma voltagem de aceleração de 15 – 20 kV sob vácuo moderado.

3.2.4 Espectroscopia ao infravermelho com transformada de Fourier

A análise de espectroscopia ao infravermelho (IV) com transformada de Fourier é útil para identificar grupos funcionais que fazem parte da estrutura de um composto. As amostras foram submetidas ao equipamento Varian, do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (UEM), no intervalo entre 4 000 – 600 cm^{-1} , com transmitância em pastilha de KBr, exceto o óleo de salicilato de metila, que foi levado no seu estado líquido.

3.2.5 Análise termogravimétrica

A termogravimetria (TG) é uma técnica de análise térmica na qual a variação da massa da amostra é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. A termogravimetria derivada (DTG), corresponde à derivada da variação de massa em relação ao tempo ou temperatura.

A análise da estabilidade térmica das microcápsulas foi realizada com o equipamento Shimadzu, modelo TG-50, no Laboratório de Pesquisa IV da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Avaliou-se a estabilidade térmica da gelatina, da goma arábica, do salicilato de metila e das microcápsulas. O método utilizado apresentava velocidade de aquecimento de 10 $^{\circ}C \text{ min}^{-1}$, na faixa de temperatura de 30 $^{\circ}C$ a 800 $^{\circ}C$, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL min^{-1} .



3.2.6 Rendimento do processo de microencapsulação

A relação entre o óleo de salicilato de metila a ser microencapsulado e a quantidade de óleo residual depois da microencapsulação foi definida como a eficiência de encapsulação. Esta eficiência foi obtida seguindo a metodologia adaptada de Bezerra et al. [5], na fase líquida por UV/Vis, equipamento Shimadzu, no Laboratório de Multi-usuários, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Primeiramente, foi realizada a varredura do óleo de salicilato de metila, no comprimento de onda entre 500 – 250 nm, para a determinação do pico de absorbância do salicilato de metila. Em seguida, fez-se a curva de calibração utilizando-se dez concentrações distintas de salicilato de metila solubilizado em etanol. Para verificação da eficiência do processo, foram retiradas três alíquotas da solução de microcápsulas, as quais foram centrifugadas e depois filtradas. Por fim, as amostras foram levadas ao equipamento para se realizar a leitura de absorbância da solução, e a concentração de óleo de salicilato de metila livre foi obtida de acordo com a curva de calibração. Então, para se determinar a eficiência de microencapsulação, de acordo com o trabalho de Cruz et al. [167], foi utilizada a equação a seguir:

$$E(\%) = \frac{C_t - C_d}{C_t} \times 100 \quad (6)$$

Sendo que: C_t é a concentração teórica do óleo de salicilato de metila microencapsulado e C_d é a concentração do óleo essencial que permaneceu na solução de banho.

3.2.7 Distribuição do tamanho das micropartículas

As análises do tamanho e a da distribuição das microcápsulas foram realizadas por meio de um analisador de partículas por intensidade, pelo equipamento Zetasizer Nano, Malvern Instruments, no Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá (UEM). O índice de refração utilizado para a amostra foi de 1,59, e para o dispersante, no caso a água, 1,33. A solução de microcápsulas foi levada a agitação magnética, com o intuito de dispersar os coacervados e, em seguida, uma alíquota



foi adicionada no acessório de dispersão do Zetasizer. Uma vez que a concentração da amostra foi alcançada, foi efetuada a leitura. A medição do tamanho das partículas foi realizada em triplicata.

3.2.8 Medição do potencial zeta

A carga elétrica (potencial zeta) é um importante estudo que visa analisar a natureza e a estabilidade das microcápsulas. A medição foi determinada usando Zetasizer Nano, Malvern Instruments, no Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá (UEM). A leitura foi obtida após a diluição da amostra em água deionizada e o pH da dispersão específica foi de 6,0. O potencial zeta foi calculado pelo *Software* de Dispersão fornecido pela Malvern. As medições foram feitas em triplicatas e a 25 °C.

3.2.9 Funcionalização dos substratos têxteis

A funcionalização dos substratos têxteis ocorreu por dois métodos: (a) aplicação direta das microcápsulas e (b) esterificação com ácido cítrico e aplicação das microcápsulas. Para ambos os métodos, a aplicação das microcápsulas foi realizada pelo processo de *foulardagem* utilizando a técnica *pad-dry*, seguido de um processo de secagem a 80 °C por 3 min, e ainda, para o método (b), foi realizada a cura a 120 °C por 2 min, técnica esta que foi adaptada dos trabalhos de Rodrigues et al. [167], Teixeira et al. [168], Azizi et al. [38] e Nada et al. [129]. O equipamento utilizado foi Kimak do Laboratório de Beneficiamento Têxtil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Os artigos têxteis, algodão e poliamida, no método (a), foram impregnados por 1 min em solução de microcápsulas (30 g L^{-1}) a 25 °C e pH 6, enquanto que no método (b), os substratos foram impregnados, também por 1 min, em solução de microcápsulas (30 g L^{-1}) contendo ácido cítrico (30 g L^{-1}) e hipofosfito de sódio (10 g L^{-1}) a 25 °C, tendo posteriormente as amostras sido levadas ao processo de *foulard*. A pressão utilizada foi de 2 bar e a velocidade foi de 10 m min^{-1} , para a obtenção de um *pick-up* de 150 %.



3.2.10 Avaliação da modificação química dos substratos têxteis

Para se avaliar se houve alguma modificação química na superfície dos substratos têxteis depois da funcionalização com microcápsulas, utilizou-se a técnica de espectroscopia com transformada de Fourier na região do infravermelho com refletância atenuada (FTIR/ATR), em equipamento Varian do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (UEM), no intervalo entre 4 000 – 600 cm^{-1} .

3.2.11 Avaliação da superfície dos substratos têxteis

A superfície dos artigos têxteis, tratados e não tratados com microcápsulas, foi analisada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura, no equipamento Quanta 250, do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP), Universidade Estadual de Maringá (UEM). As amostras foram fixadas em fitas de carbono e recobertas com ouro.

3.2.12 Quantificação e ajuste matemático da liberação controlada do óleo de salicilato de metila

O comportamento de liberação do salicilato de metila imobilizado nos substratos têxteis seguiu a metodologia apresentada por Bezerra et al. [5]. Os substratos têxteis, depois de devidamente funcionalizados e secos, foram encaminhados para um banho de água e etanol (70/30%, v/v) termostaticado a 37 °C sob agitação em Shaker (modelo Thoth 6430) do Laboratório de Multi-usuários, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Em tempos pré-determinados, alíquotas foram retiradas e filtradas, para serem determinadas as absorbâncias no comprimento de onda do salicilato de metila em 306 nm. A leituras foram realizadas pelo espectrofotômetro na região do ultravioleta (UV-Vis), Shimadzu, no Laboratório de Multi-usuários, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). O procedimento foi realizado em triplicata para cada artigo têxtil.

Os modelos matemáticos escolhidos para o ajuste foram os de Korsmeyer-Peppas, Higuchi e Higuchi-ordem zero, por serem modelos capazes de explicar a liberação de microcápsulas em superfícies planas, como é o caso dos substratos têxteis.



3.2.13 Resistência à lavagem dos substratos têxteis funcionalizados

As amostras têxteis funcionalizadas foram submetidas ao teste de lavagem com procedimento adaptado da norma AATCC 61-2013 (*Colorfastness to Laundering: Accelerated*)[169], com o intuito de se investigar a resistência do acabamento à lavagem. Com intuito de investigar como as microcápsulas se comportavam ao estímulo da temperatura, foram adotadas duas temperaturas para o teste, sendo elas 37 °C e 50 °C. O procedimento ocorreu no equipamento Kimak, do Laboratório de Tecnologia Têxtil, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). As amostras funcionalizadas foram inseridas nas canecas sob as condições apresentadas na Tabela 7. Os testes foram realizados em triplicata para cada amostra.

Tabela 7. Condições dos testes de lavagem.

Teste	Temperatura (°C)	Volume (mL)	Número de pedras de aço	Tempo (min)
1	37	50	50	45
2	50			

A cada ciclo de lavagem, foram retiradas alíquotas e as mesmas foram filtradas para se determinar a quantidade de salicilato de metila por absorbância no espectrofotômetro na região do ultravioleta (UV-Vis).



4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização das microcápsulas

4.1.1 Avaliação dos grupos funcionais

A interação dos polímeros utilizados na formação das microcápsula foi analisada pela espectroscopia na região do infravermelho em aproximadamente 500 – 4 000 cm^{-1} . Os espectros apresentados na Figura 12 são referentes aos biopolímeros utilizados como materiais de parede, goma arábica e gelatina, ao princípio ativo, salicilato de metila, e às microcápsulas obtidas.

O salicilato de metila possui na sua molécula ligações de hidrogénio intramolecular entre os grupos hidroxilo e carbonil [122]. O espectro permite observar as principais bandas características, sendo elas 3 175, 2 952, 1 652, 1 597, 1 443, 1 321 e 1 211 cm^{-1} . As bandas nas regiões de 3 175 e 2 952 cm^{-1} , são atribuídas ao grupo hidroxila e ao alongamento assimétrico do grupo CH_2 , respetivamente.

A banda em 1 652 cm^{-1} foi derivada da existência de vibrações de estiramento de $C=O$ do grupo ácido carboxílico [170]. As bandas na região de 1 597 e 1 443 cm^{-1} aparecem devido ao alongamento assimétrico e simétrico do grupo carboxilato desprotonado, respetivamente [171]. O alongamento fenólico da vibração de $Ph - O$ ocorre na região de 1 211 cm^{-1} . A banda de curvatura de $Ph - O - H$ está em 1 321 cm^{-1} [171].

A gelatina é caracterizada por grupos amida e amina na sua estrutura química, com absorções características nas regiões de 3 426, 1 635, 1 531 e 1 234 cm^{-1} .

A banda de absorção na região de 3 426 cm^{-1} corresponde a vibrações dos grupos funcionais amino $N - H$ [82], [101], [110]. Esse comprimento de onda geralmente aparece em aminoácidos básicos com resíduos ácidos, tais como lisina, histinina e arginina, que na condição ácida apresentam cargas positivas [88], [89], [167]. A região espectral mais sensível dos componentes estruturais da proteína é



a banda amida I referente à região de 1 700 – 1 600 cm^{-1} , tendo sido no caso identificada a banda de 1 635 cm^{-1} , o que indica o estiramento de C=O de ligações peptídicas e a deformação de N – H [56], [81], [172].

Uma outra absorção característica da gelatina ocorre na região de 1 531 cm^{-1} , que pode ser atribuída à amida II devido à flexão dos grupos N – H e ao estiramento de C – N [106], [172]. A absorção da banda na região de 1 234 cm^{-1} é causada pela vibração de alongamento dos grupos N – H e C – N, correspondentes à amida III, como também foi relatado por Qian et al.[173].

O espectro da goma arábica, possuindo na sua estrutura química grupos carboxílicos e sendo, por isso, carregada negativamente, apresentou as seguintes bandas: 3 400, 2 931, 1 603, 1 421, 1 077 e 1 026 cm^{-1} . A banda detetada na região de 3 400 cm^{-1} indica o estiramento da hidroxila (–OH) do grupo funcional álcool, conforme relatado por Kang et al. [174] e Li et al. [175]. A região da banda apresentada em aproximadamente 2 931 cm^{-1} corresponde ao alongamento do grupo metil (– CH) [78], [174], [170]. Picos nesta região para a goma arábica são atribuídos à fração proteica presente na molécula, ou seja, resíduos de aminoácidos, como ácido glutâmico e aspártico [167].

Bandas a 1 603 cm^{-1} e 1 421 cm^{-1} são derivadas da vibração de estiramento assimétrico e simétrico do ácido carboxílico (– COO^-), respectivamente, que é atribuído aos grupos carboxilatos do ácido glucurónico presente na goma arábica [116], [118], [175], [176]. Para representar o alongamento da ligação de C – O, foram detetadas as bandas nas regiões de 1 077 cm^{-1} e 1 026 cm^{-1} . Resultados semelhantes foram encontrados por Ali et al. [177], Hu et al. [178], Tan et al.[116] e Espinosa-Andrews et al. [176].

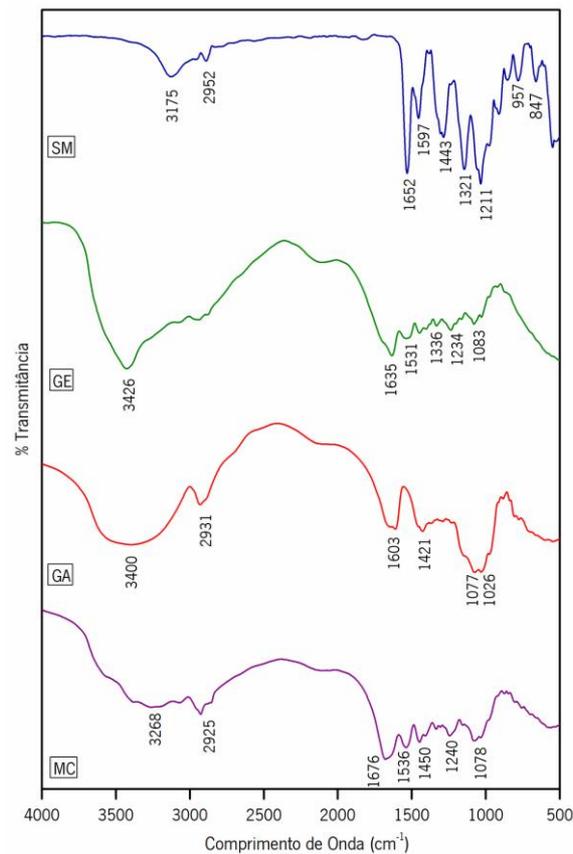


Figura 13. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) do salicilato de metila, da gelatina e goma arábica e das microcápsulas.

Para que ocorra a interação dos biopolímeros e haja a formação das microcápsulas, é primordial que tanto a proteína como o polissacarídeo apresentem grupos laterais carregados de forma oposta, que permitirão a interação entre eles promovendo o processo de coacervação e a formação de amidas. No espectro das microcápsulas, observou-se um ligeiro deslocamento da faixa de absorção em comparação com o espectro da gelatina, de 3426 cm^{-1} para 3268 cm^{-1} , correspondente ao alongamento do grupo hidroxila (-OH), o que pode indicar a formação de ligações de hidrogénio intermoleculares entre a gelatina e a goma arábica [178], [110], assim como a banda na região de 2925 cm^{-1} , que pode também evidenciar a ocorrência de reações químicas [120].

Além disso, pode-se observar que houve um deslocamento das bandas de amida I e amida II de 1635 cm^{-1} e 1531 cm^{-1} para 1676 cm^{-1} e 1536 cm^{-1} , o que, segundo os autores Shaddel et al. [78], Shaddel et al. [116], Garcia-Saldaña et al. [56], evidencia a geração de uma interação eletrostática entre os grupos amina carregados positivamente da gelatina (NH_3^+) e os grupos



carboxílicos carregados negativamente da goma arábica (COO^-). Tal interação pode ser ainda confirmada com o surgimento da banda na região de $1\ 450\ cm^{-1}$, presença de uma amida, corroborando para a formação deste complexo [89], [120]. Com base nisso, é possível assumir-se que os materiais de parede da microcápsula participaram no processo de microencapsulação por interação eletrostática e que as ligações de hidrogénio também estiveram envolvidas na coacervação dos biopolímeros.

4.1.2 Avaliação da estabilidade térmica

As curvas termogravimétricas são utilizadas para se compreender as alterações que a amostra sofre com a temperatura, sendo possível analisar-se assim a estabilidade térmica e o padrão de decomposição dos biopolímeros utilizados como materiais de paredes, do princípio ativo utilizado como núcleo e das microcápsulas contendo salicilato de metila. As Figuras 14, 15, 16 e 17, apresentam as curvas termogravimétricas (TG) e as curvas da primeira derivada da curva termogravimétrica (dTG) em função do tempo. Os resultados da análise térmica estão apresentados resumidamente na Tabela 8.

Tabela 8. Dados de decomposição térmica das amostras de salicilato de metila, gelatina, goma arábica e das microcápsulas.

		SALICILATO DE METILA	GOMA ARÁBICA	GELATINA	MICROCÁPSULA
Estágio 1	ΔT_{desc}	20 – 218 °C	20 – 179 °C	20 – 206 °C	48 – 208 °C
	T_{max}	218 °C	92 °C	92 °C	60 °C
	% $_{pm}$	100 %	15,9 %	15,1 %	12,2 %
Estágio 2	ΔT_{desc}	-	222 – 404 °C	256 – 515 °C	255 – 401 °C
	T_{max}	-	296 °C	318 °C	324 °C
	% $_{pm}$	-	68,1%	63,7%	41,9%
Estágio 3	ΔT_{desc}	-	-	-	410 – 638 °C



T_{max}	-	-	-	584 °C
$\%_{pm}$	-	-	-	38,7%
Residual	0 %	16,0%	21,2%	7,2%

ΔT_{dec} Variação da temperatura de decomposição

T_{max} Temperatura máxima

$\%_{pm}$ Porcentagem de perda de massa

Para o salicilato de metila, observou-se por meio do termograma apresentado na Figura 14, que o mesmo apresentou apenas um estágio de perda de massa. A curva para o salicilato de metila apresenta-se similar a uma parábola, iniciando-se em aproximadamente 100 °C até atingir total evaporação a 218 °C. Tal evento está de acordo com a temperatura de evaporação (ponto de ebulição) do salicilato de metila, que se situa na faixa de 220-224 °C [170], [179].

Com base na análise das curvas termogravimétricas e da primeira derivada, nota-se que o salicilato de metila se decompõe totalmente, por pirólise completa, e isso reflete a alta volatilidade do composto, o que evidencia a necessidade de proteção para o prolongamento da sua durabilidade [180].

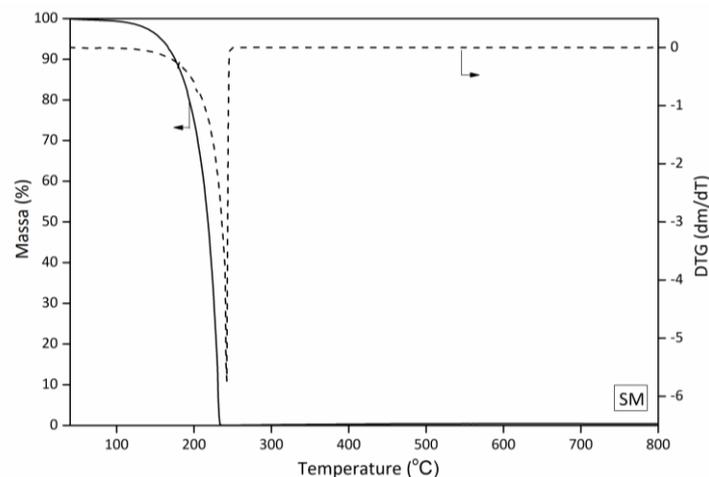


Figura 14. Termograma do salicilato de metila.

O termograma da goma arábica é apresentado na Figura 15. Quase todas as gomas apresentam dois estágios de decomposição, conforme relatado por Zohuriaan e Shokrolahi [181], e pode-se observar que a goma arábica seguiu este perfil. A perda de massa no primeiro estágio é atribuída principalmente ao início da hidrólise da cadeia polimérica, ou seja, a liberação da água ligada ao hidrogénio da



estrutura do sacarídeo por meio de um processo lento abaixo da temperatura de 200 °C, como descrito por outros autores [113], [182], [183]. O material apresentou uma perda de massa de aproximadamente 15,9% (m/m), correspondente ao pico de temperatura máxima a 92 °C. O segundo estágio de degradação (296 °C) apresentou uma maior perda de massa, 49,2% (m/m), devido à decomposição das cadeias moleculares do polissacarídeo [119], [177], [181].

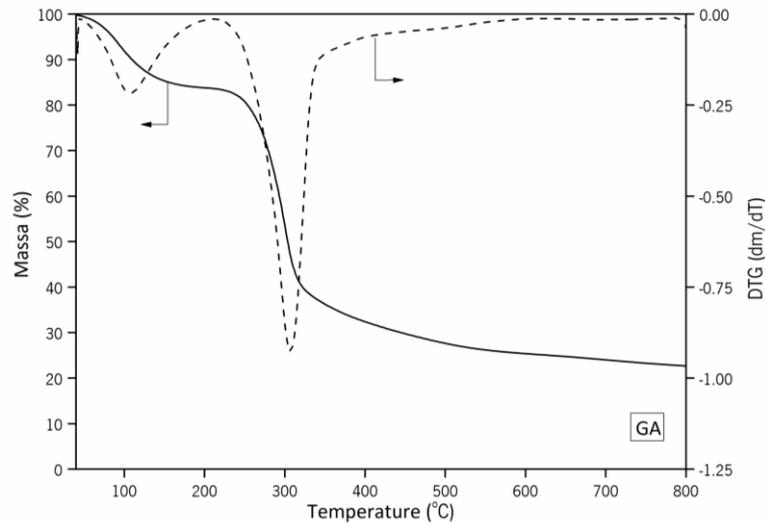


Figura 15. Termograma da goma arábica.

A Figura 16 mostra o termograma da gelatina, através do qual se pode compreender que a gelatina apresenta um comportamento de degradação térmica semelhante ao da goma arábica, ou seja, composto por dois estágios de degradação. É observada uma perda de massa na faixa de 92 °C, correspondente à remoção de água associada aos grupos hidrofílicos do polímero, na qual o material apresentou uma perda de massa de 15,1% (m/m). O segundo estágio acontece em aproximadamente 318 °C, que é a faixa de temperatura na qual ocorre a degradação da proteína, correspondendo a uma perda de massa de 63,7% (m/m) [110], [167].

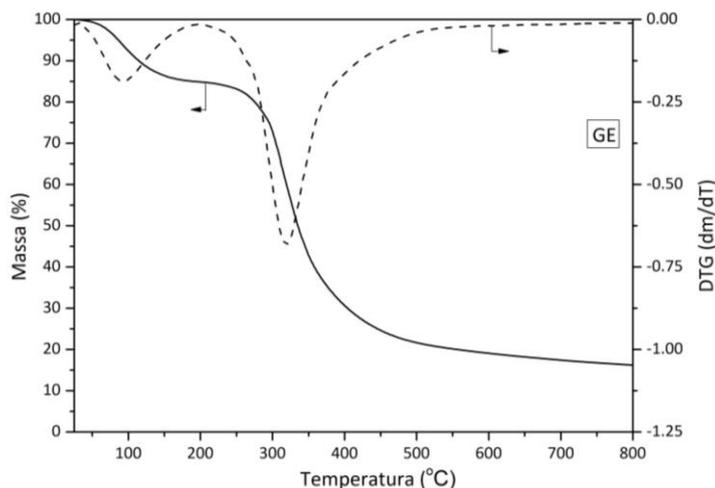


Figura 16. Termograma da gelatina.

A termoestabilidade das microcápsulas de salicilato de metila é mostrada na Figura 17. Como pode ser observado, a degradação térmica ocorreu em três estágios, fenómeno semelhante ao encontrado no trabalho de Matos et al. [184], quando estes utilizaram gelatina e alginato de sódio para encapsular óleo essencial de citronela pelo método de coacervação complexa.

O primeiro estágio de degradação, com temperatura máxima em 60 °C, correspondeu a uma perda de massa de 12,2% (m/m), que está relacionada com a libertação completa de água ligada à estrutura das microcápsulas e com a evaporação do salicilato de metila presente na superfície das microcápsulas. No trabalho de Lv et al. [180], no qual avaliaram as propriedades térmicas das microcápsulas de gelatina e goma arábica contendo óleo essencial de jasmim, aqueles consideraram que este primeiro estágio de degradação correspondeu ao lançamento lento do material de núcleo, confirmando a capacidade de libertação controlada.

A segunda perda de massa, correspondente ao segundo estágio, sofreu um declínio mais rápido, que pode ser explicado pela rápida libertação do composto ativo, devido à alta volatilidade do material, juntamente com a decomposição da proteína e do polissacarídeo, utilizados como material de parede, resultando numa significativa redução de massa, aproximadamente 42% (m/m), a uma temperatura na faixa de 324 °C. A completa degradação dos biopolímeros ocorreu no terceiro estágio, a 584 °C, com redução de massa de 38,7% (m/m) [45], [92], [167], [180].

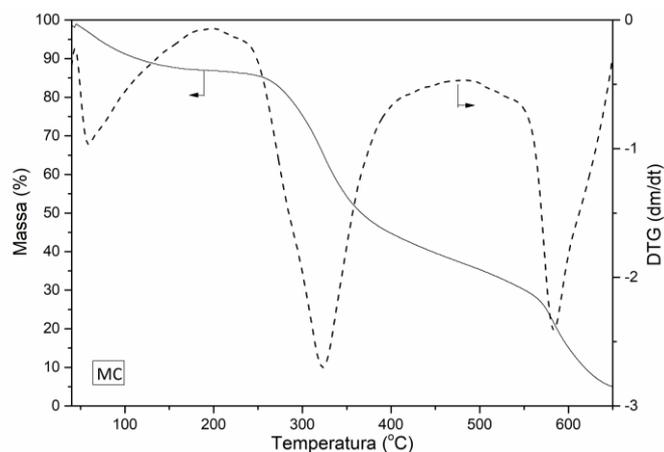


Figura 17. Termograma das microcápsulas.

Os resultados expostos acima confirmam que a encapsulação do salicilato de metila por microcápsulas de coacervação complexa pode melhorar significativamente a estabilidade térmica do composto ativo, sugerindo que o mesmo foi realmente encapsulado em vez de apenas absorvido na superfície da parede polimérica. Este aumento da estabilidade térmica pode ser atribuído à resistência térmica dos materiais utilizados como revestimento, resultando numa transferência de calor mais lenta [45], [167], [185]. Além disso, a decomposição lenta dos biopolímeros pode determinar a liberação controlada do princípio ativo através das microcápsulas [180].

4.1.3 Avaliação da morfologia

As microcápsulas de salicilato de metila formadas pelo processo de coacervação complexa, utilizando como materiais de parede gelatina e goma arábica, foram secas em estufas a 37 °C por 8h e, posteriormente, fez-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV) com intuito de se analisar a sua morfologia. As imagens das micrografias das microcápsulas secas são apresentadas na Figura 18.

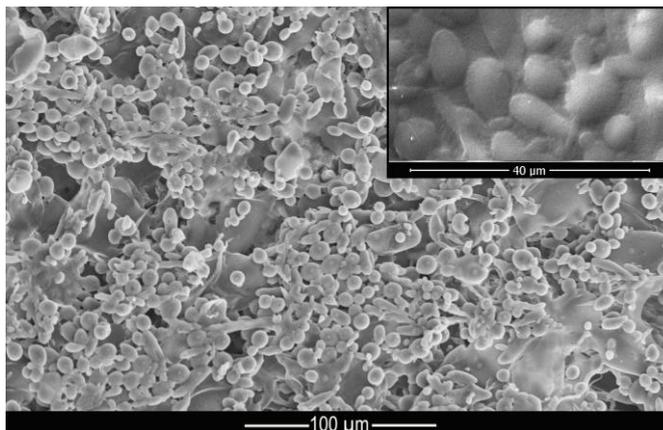


Figura 18. Microscopia eletrônica de varredura das microcápsulas de salicilato de metila.

Através das micrografias apresentadas na Figura 18, pode-se constatar que o processo de coacervação complexa formou microcápsulas com geometria bem definida, no formato de esferas alongadas, com distribuição do material polidisperso e com uma dispersão ligeiramente afetada por aglomerados. Segundo Alvim e Grosso [186], as microcápsulas reticuladas com glutaraldeído, tendem a se unir no processo de secagem, uma vez que o glutaraldeído é ativado por calor e os aldeídos não ligados a grupos amino podem ser polimerizados durante o processo de secagem.

Estes resultados estão de acordo com aqueles encontrados por Bezerra et al. [5], que relataram que a ocorrência dessas variações de geometria pode ser influenciada por alguns parâmetros do próprio processo de coacervação complexa, ou seja, a agitação durante a fase de coacervação, e pela limitação da concentração de coloide com carga negativa, que no caso do presente estudo, está relacionado com a goma arábica. Ou ainda, pode ser explicada pelo facto de as forças da emulsificação de cisalhamento não terem sido uniformes e homogêneas o suficiente para evitar a coalescência entre as gotas [187]. No entanto, este formato não é um problema para este trabalho, uma vez que as esferas alongadas podem ser depositadas na superfície do substrato têxtil, assim como as esferas regulares. A diferença de área superficial das microcápsulas permite que algumas sejam depositadas em diferentes regiões da fibra.

A Figura 18, com maior ampliação, apresenta as microcápsulas com superfície lisa, sem presença óbvia de rugosidade ou fissuras, indicando que o processo de secagem escolhido foi apropriado, uma vez que as microcápsulas não mostraram nenhum dano na sua superfície. Uma superfície não danificada é importante para garantir uma maior proteção e retenção do material encapsulado. De um



modo semelhante ao presente estudo, Cruz et al. [167] elucidaram que este tipo de microcápsulas oferece excelentes características quando o objetivo é a liberação controlada do composto ativo.

Esses resultados sugerem que os biopolímeros, gelatina e goma arábica, podem perfeitamente ser utilizados no processo de microencapsulação por coacervação complexa, garantindo assim a proteção efetiva do salicilato de metila, proporcionando uma liberação controlada.

4.1.4 Avaliação do rendimento do processo

A eficiência do processo de microencapsulação do salicilato de metila foi avaliada por meio de espectroscopia na região do ultravioleta logo após a formação das microcápsulas. O pico máximo de absorvância do salicilato de metila foi determinado em 306 nm, por meio de varredura em solução, e com este foi realizada a curva de calibração, considerando 10 diferentes concentrações. A Figura 19, exibe a curva de calibração.

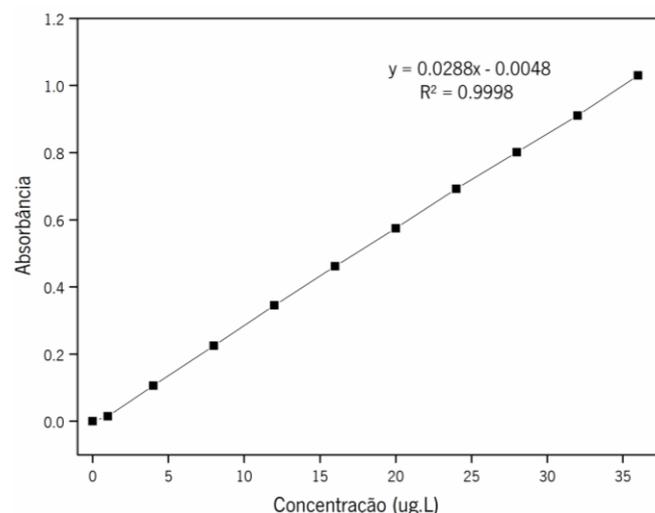


Figura 19. Curva de calibração do salicilato de metila por absorvância ultravioleta a 306 nm.

Com base na equação da reta ajustada, obteve-se o coeficiente angular ($-0,0048$) e o coeficiente linear ($0,0288$), assim como o valor do coeficiente de correlação $R^2 = 0,9998$. Com isso, a equação tendo como função a concentração do salicilato de metila $[C_{SM}]$, é a seguinte:



$$[C_{SM}] = 34,7222 \times abs_{306} + 0,16667 \quad (7)$$

Em que:

$[C_{SM}]$ é a concentração do salicilato de metila, em μgL^{-1} ;

abs_{306} é a absorvância em comprimento de onda de 306 nm, em %.

Assim, para se avaliar a eficiência de microencapsulação do salicilato de metila por coacervação complexa, foi utilizada a Equação (7), e os resultados são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Eficiência do processo de microencapsulação do salicilato de metila.

	Concentração inicial de salicilato de metila (μgL^{-1})	Concentração da final do salicilato de metila livre (μgL^{-1})	Eficiência (%)
1	17.610	2.204,7	87,5
2	17.610	1.886,9	89,3
3	17.610	2.128,3	87,9
	Média		88,2
	Desvio Padrão		0,47

A média dos valores obtidos mostrou que as amostras apresentaram alta eficiência de encapsulação, 88,2%, o que pode ser atribuído ao potencial dos materiais de parede (gelatina e goma arábica), indicando que o complexo coacervado GE-GA foi adequado para o objetivo proposto e foi altamente eficaz, visto que uma grande quantidade de salicilato de metila encontrava-se no interior das microcápsulas e apenas uma pequena quantidade estava presente na superfície, confirmando os resultados encontrados na análise termogravimétrica.

Muhoza et al. [92] encontraram valores de eficiência de encapsulamento altos, variando entre 85,2 e 89,23%, na microencapsulação por coacervação do cinaldeído, utilizando gelatina e pectina como materiais de parede. A taxa de eficiência obtida por Cruz et al. [167] variou de 27,3% a 93,8%, quando estes microencapsularam ácido ascórbico por coacervação complexa. Resultados semelhantes foram



encontrados por Duhoranimana et al. [166], $\approx 90\%$ na ocasião em que microencapsularam ácido linoleico conjugado por coacervação complexa, utilizando como materiais encapsulantes a gelatina e carboximetilcelulose de sódio. Garcia-Saldaña et al. [56] avaliaram dois complexos obtidos pela interação de gelatina/goma arábica e gelatina/pectina, tendo atingido um rendimento superior a 80%.

Os resultados expostos acima, justificam o constante crescimento da utilização do processo de coacervação complexa, devido à eficiência de encapsulamento tipicamente elevada [44], [81], [82].

4.1.5 Medição do potencial zeta

A estabilidade de uma suspensão é muito dependente das cargas presentes nas superfícies das micropartículas. Esta carga é frequentemente analisada pela técnica de potencial zeta, que permite avaliar o comportamento eletrocinético na interface sólido-líquido [103]. Os principais parâmetros críticos durante o processo de coacervação complexa incluem a distribuição de grupos reativos, pH do meio, força iônica e a densidade de carga dos biopolímeros carregados [116], [164].

A análise de potencial zeta foi realizada para fornecer melhor compreensão da formação dos complexos coacervados. Para a produção das microcápsulas, foi utilizada a proporção de mistura de 1:1 e o pH 4,1, por serem as melhores condições para a formação de microcápsulas, de acordo com os estudos de Lv et al. [180], Tan et al. [116], Duhoranimana et al. [166] e Ma et al. [188]. A Tabela 10 apresenta as condições de preparação das microcápsulas e o valor de potencial zeta.

Tabela 10. Composição do processo de microencapsulação do salicilato de metila e valor de potencial zeta.

Composição das microcápsulas			pH do processo de coacervação	Potencial Zeta (mV)
Gelatina (%p/v)	Goma Arábica (%p/v)	Salicilato de metila (%v/v)		
3	3	0,5	4,1	-13,7

A coacervação complexa entre proteína e polissacarídeo é impulsionada, principalmente, pela atração eletrostática entre estes dois biopolímeros de carga oposta sob condição controlada de pH. Além disso,



algumas interações secundárias podem estar envolvidas, como a interação hidrofóbica, a ligação de hidrogênio e a força de van der Waals [87], [180].

Como é de conhecimento geral, a gelatina possui uma natureza anfotérica que é atribuída aos grupos amino ($-NH_3^+ \rightleftharpoons -NH_2$) e aos grupos funcionais carboxílicos ($-CO_2H \rightleftharpoons -COO^-$), que, dependendo do pH, podem apresentar cargas positivas ou cargas negativas [106], [180]. Por outro lado, os polissacarídeos possuem muitos grupos de ácidos carboxílicos ligados ao seu monômero principal, ou seja, a cadeia galactana que transporta galactose fortemente ramificada e cadeias laterais de arabinose, promovem cargas negativas numa ampla faixa de pH, exceto a um pH extremamente baixo, onde a dissociação do grupo carboxil é suprimida [87], [180].

Com base nessas informações, pode-se indicar que houve a protonação dos grupos amino da gelatina, uma vez que a mesma estava presente em meio ácido, e assim, as cargas positivas da gelatina interagiram com os grupos carboxílicos da goma arábica [106]. Devido a isso, o valor negativo do potencial zeta, -13,7 mV, ocorreu pela presença de grupos carboxílicos em pH 4,0, uma vez que a goma arábica possui carga negativa na faixa de pH 11,8 – 2,0, enquanto que a faixa de pH 3 – 5 promove cargas positivas para a gelatina [82], [92]. Sendo assim, o valor negativo fornece uma interação repulsiva entre as partículas, favorecendo uma alta carga superficial e não permitindo a agregação das microcápsulas, o que indica uma boa estabilidade física do sistema. Semelhantes estudos foram relatados por Shaddel et al. [120], Tan et al. [116] e Duhoranimana et al. [166].

4.1.6 Avaliação da distribuição do tamanho médio

O tamanho das microcápsulas e a sua distribuição são de fundamental importância para assegurar a qualidade da formulação, uma vez que a estabilidade física da suspensão depende destes fatores, além da grande influência que os mesmos possuem na liberação do composto ativo [82], [189].

A distribuição do tamanho médio das microcápsulas de salicilato de metila é apresentada na Figura 20, que mostra que as microcápsulas apresentaram três populações de diâmetro hidrodinâmico, sendo que a população predominante é representada pelo pico 1.113 nm, ou 1,113 μ m, correspondendo a 77,6%. Tal valor é esperado para microcápsulas produzidas por coacervação complexa, o qual, segundo Favaro-Trindade et al. [190], pode variar de 1 a 500 μ m.

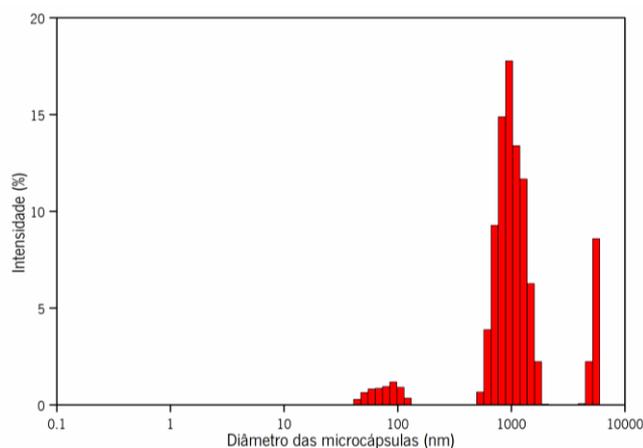


Figura 20. Análise do tamanho das microcápsulas de salicilato de metila.

Os valores obtidos da distribuição do tamanho por intensidade das microcápsulas estão apresentados na Tabela 11, na qual pode ser observado que o tamanho médio das microcápsulas foi igual a 2.282 nm ou 2,282 μm . Tal fenómeno pode ser derivado do facto de a velocidade de rotação ter proporcionado uma alta homogeneidade na força de cisalhamento, para evitar a coalescência entre as gotas, proporcionando microcápsulas consideravelmente pequenas [187]. Ou pode ainda ter tido influência de outros fatores que estão diretamente ligados com o tamanho e a distribuição das microcápsulas, tais como taxa de resfriamento, concentração e razão dos polímeros, pH do meio, entre outros [82], [83], [89], [191].

Tabela 11. Valores da distribuição do tamanho das microcápsulas de salicilato de metila.

	Diâmetro (d.nm)	Intensidade (%)	Desvio padrão (d.nm)
Pico 1	1113	77,6	262,7
Pico 2	5396	16,3	319,9
Pico 3	90,29	6,1	16,44
Média (d.nm)		2282	
Índice de Polidispersão		0,781	

O processo de encapsulamento também causou uma alta polidispersividade, como pode ser observado no índice de polidispersão (IPD) igual a 0,781. Este valor é utilizado como uma medida indireta da largura da distribuição do tamanho das partículas, desta forma, valores maiores de IPD significam distribuições mais largas dos tamanhos das microcápsulas. Com base nisso, pode-se mais uma vez



presumir que as microcápsulas apresentaram uma alta polidispersão, resultados estes que estão de acordo com aqueles apresentados na Figura 18, MEV. Resultados semelhantes foram observados por Pal et al. [103], quando produziram nanopartículas de gelatina modificada com poli (ácido acrílico) para sistema de entrega controlada de paclitaxel, e obtiveram tamanhos médios de 442 nm com índice de polidispersão de 0,712.

Todavia, tanto a distribuição de tamanho como o diâmetro médio das microcápsulas mostraram-se apropriados para a aplicação das mesmas num substrato têxtil por processo de impregnação[192]. Este fator do diâmetro reduzido é associado por Liu et al. [187] como uma grande vantagem no controle das dosagens a serem libertadas e no aumento da durabilidade do acabamento têxtil, uma vez que microcápsulas com tamanhos menores podem ser firmemente presas aos têxteis, alimentos e outros produtos nos quais as substâncias devam ser impregnadas [43], [135].

4.2 Caracterização dos substratos têxteis funcionalizados

4.2.1 Morfologia da superfície dos substratos têxteis

As micrografias das estruturas das malhas de algodão, sem e com a aplicação das microcápsulas, são mostradas nas Figuras 21 (a) e (b). A morfologia típica do algodão foi observada na Figura 21 (a), nomeadamente fibras finas e regulares levemente torcidas, podendo-se ainda constatar que não há vestígios de acabamentos nas suas superfícies. Se se comparar a Figura 21 (b) com a mencionada, é perceptível a diferença morfológica entre os substratos de algodão com e sem a aplicação das microcápsulas. Os substratos têxteis tratados apresentaram uma grande quantidade de microcápsulas polidispersas distribuídas na superfície das fibras e nos interstícios das mesmas, indicando o depósito das microcápsulas nas fibras de algodão, evidenciando ainda que o tamanho reduzido das microcápsulas proporcionou uma maior absorção e penetração das mesmas, devido à ocupação dos interstícios do artigo têxtil. Abdelkader et al. [128] também relacionam este diâmetro reduzido das microcápsulas com a alta eficiência de impregnação das microcápsulas em superfícies de algodão.

Com o tratamento, verifica-se que a geometria das microcápsulas não apresentou modificações, mantendo a forma de esferas alongadas, tal como apresentado nas micrografias das microcápsulas sozinhas. Este resultado é importante, pois mostra que a pressão aplicada pelos cilindros do *foulard*



não rompeu ou modificou as microcápsulas. Resultados parecidos foram também discutidos nos trabalhos de Rodrigues et al. [40].

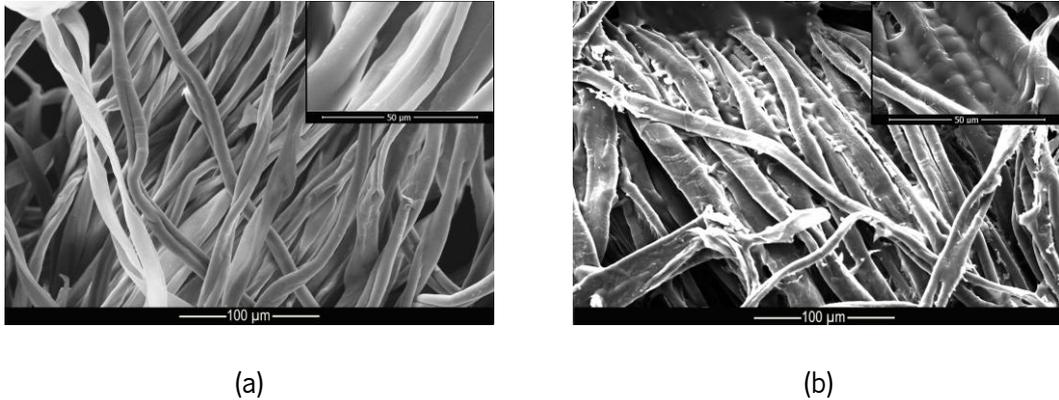


Figura 21. Microscopia eletrônica de varredura do Jersey CO sem e com a aplicação das microcápsulas: (a) CO puro e (b) CO tratado.

As amostras *Jersey* de poliamida, com e sem acabamento, são apresentadas nas Figuras 22 (a) e (b). No caso do *jersey* sem tratamento, Figura 22 (a), observa-se uma superfície lisa, característica de fibras sintéticas. Já na Figura 22 (b), nota-se a deposição das microcápsulas na superfície do *jersey*, e estas microcápsulas não apresentam uma morfologia diferente daquela das microcápsulas antes de serem aplicadas ao substrato têxtil.

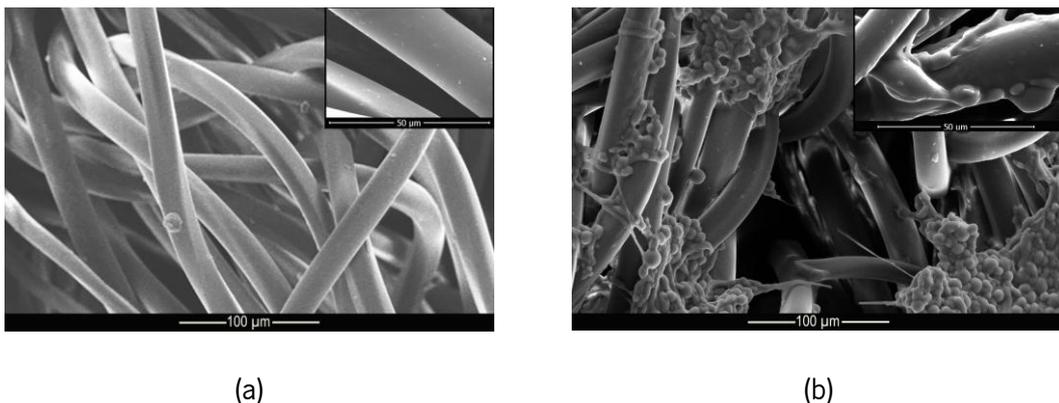


Figura 22. Microscopia eletrônica de varredura do *Jersey* PA sem e com a aplicação das microcápsulas: (a) PA puro e (b) PA tratado.



4.2.2 Avaliação da modificação química dos substratos têxteis

A espectroscopia com transformada de Fourier na região do infravermelho com refletância atenuada (FTIR/ATR) foi empregada para detetar a presença de grupos funcionais na estrutura molecular das fibras de algodão e poliamida, antes e depois do tratamento com as microcápsulas de salicilato de metila em ambas as estruturas. A Figura 23 apresenta os espectros de infravermelho do *jersey* de algodão não funcionalizado, funcionalizado com a solução de microcápsulas, e o algodão esterificado com ácido cítrico e com a solução de microcápsulas impregnada.

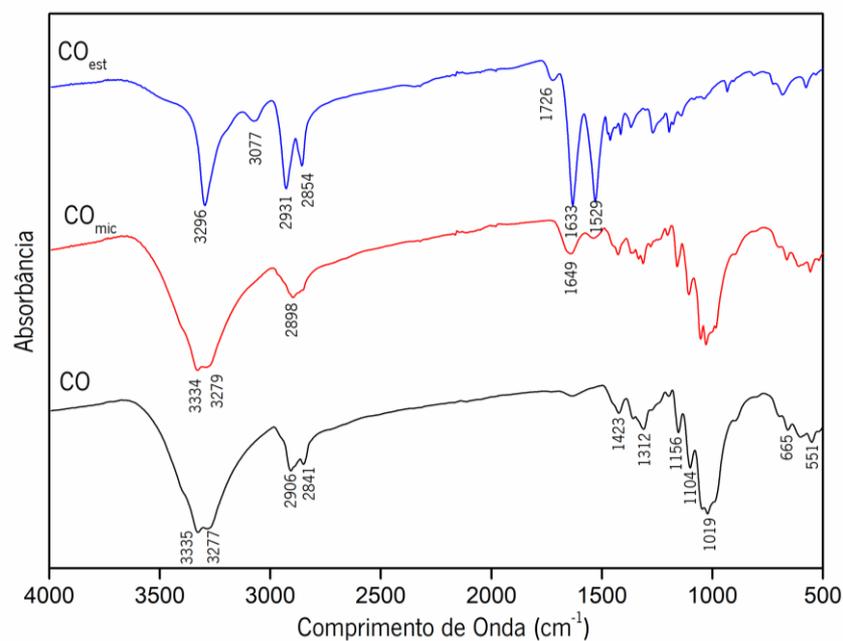


Figura 23. Espectro na região do infravermelho atenuada (FTIR/ATR) do substrato do algodão puro e tratado.

Os grupos funcionais do *jersey* de algodão sem tratamento apareceram nas regiões das bandas típicas deste material, tendo sido observadas a $3\,433\text{ cm}^{-1}$, o que é atribuída à vibração de alongamento dos grupos hidroxilas ($-\text{OH}$), os quais formam ligações de hidrogénio da molécula de celulose. Na região de $2\,918 - 2\,853\text{ cm}^{-1}$ foram detetadas bandas atribuídas às vibrações assimétricas do grupo metileno ($-\text{CH}_2$), e na região de $1\,713\text{ cm}^{-1}$, que é atribuída à deformação axial de ($\text{C}=\text{O}$). A deformação de alongamento de ($-\text{CH}_2$) e de ($-\text{CH}$) está representada pelas bandas $1\,403$, $1\,338$ e 1



238 cm^{-1} , ao passo que a banda de vibração de estiramento da ligação éter ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$) ocupa a região de 1 092 cm^{-1} . Já a vibração da ligação 1,4 β -glicosídica é atribuída à banda 1 006 cm^{-1} e a região do espectro de 863 – 722 cm^{-1} é atribuída à deformação axial das ligações de C – H, que também foram encontradas por Ranjabar-Mohammadi[14], Nada et al.[129], Sun et al.[131], Rehan et al.[193], Hu et al. [194], Samanta et al. [195], Mihailiasa et al. [196] e Ma et al. [197].

Comparando-se os espectros do algodão sem tratamento com as amostras tratadas pode-se observar o surgimento das bandas na região de 1 633 e 1 529 cm^{-1} , característica de amida secundária, o que evidencia uma nova interação molecular entre as microcápsulas e o *jersey* de algodão. Resultados semelhantes foram encontrados por Bezerra et al. [5], que verificaram a efetivação do acabamento pelo surgimento da banda a 1 540 cm^{-1} no *jersey* de algodão posteriormente à incorporação das microcápsulas de gelatina e goma arábica.

Já quando se realizou o acabamento com recurso ao ácido cítrico como agente ligante, houve o surgimento da banda a 1 726 cm^{-1} . Esta banda surge devido à esterificação entre os grupos hidroxila presentes na microcápsula, os grupos carboxílicos do ácido cítrico e o grupo hidroxila da celulose [41], [129].

Os espectros do *jersey* de poliamida sem tratamento, tratado com microcápsulas e tratado com agente ligante (ácido cítrico) são apresentados na Figura 24. O espectro da poliamida sem tratamento mostra bandas de absorção características do grupo amida em 3 289 cm^{-1} , que corresponde à ligação N – H devido a vibrações de alongamento, e na região de 1 630 cm^{-1} , banda da amida I, vibrações de alongamento da ligação amida carbonilo (C=O) [27], [198], [199]. As bandas na região de 2 921 e 2 858 cm^{-1} estão associadas às vibrações de alongamento assimétrica e simétrica do grupo CH_2 , respetivamente [200], [201]. A banda da amida II, que aparece em 1 523 cm^{-1} , é atribuída ao movimento de flexão de N – H. Mais uma vez, a presença da banda da amida secundária ligada ao hidrogénio é confirmada pela deformação do grupo N – H na vibração do plano a 729 cm^{-1} [202].

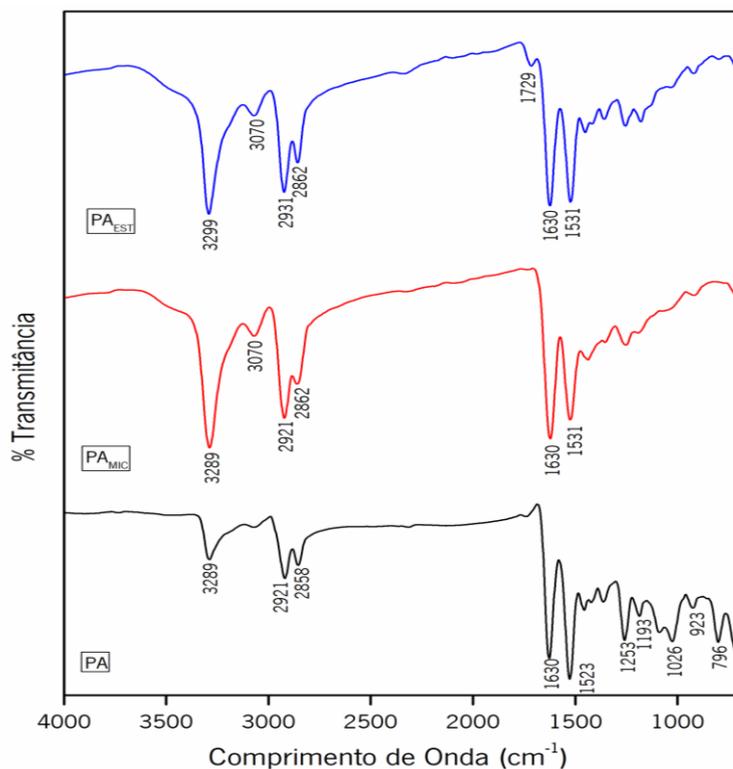


Figura 24. Espectro na região do infravermelho atenuada (FTIR/ATR) do substrato de poliamida puro e tratado.

As amostras de poliamida tratadas não se mostraram diferentes, devido à sobreposição das bandas das microcápsulas com os grupos funcionais da poliamida. Já no *jersey* tratado e com ácido cítrico, pôde-se observar o surgimento da banda na região de 1729 cm^{-1} , que representa o grupo carbonilo do grupo éster como resultado de interação química do ácido cítrico entre as microcápsulas e a poliamida.

4.3 Quantificação e ajuste matemático da liberação controlada do salicilato de metila

O estudo do perfil de liberação de um composto ativo a partir de sistemas poliméricos é importante para se entender o seu comportamento e o mecanismo pelo qual a liberação ocorre. Para melhor se compreender e avaliar a liberação do salicilato de metila, foram adotados modelos matemáticos para o ajuste do sistema de liberação, sendo os modelos selecionados os de Higuchi [155] e Korsmeyer-Peppas et al. [156], por serem os mais utilizados para estudos de liberação controlada [151].



4.3.1 Perfil de liberação da amostra *Jersey* de algodão funcionalizada com microcápsulas de salicilato de metila

A Figura 25 apresenta três perfis de liberação *in vitro* para as amostras *Jersey* de algodão, sendo um o perfil do salicilato de metila livre no substrato têxtil, outro das microcápsulas impregnadas e outro correspondente ao perfil das amostras esterificadas e funcionalizadas com as microcápsulas a partir do substrato de algodão em solução de etanol e água (30:70%, v/v) a 37 °C. O teste foi realizado em triplicata e o valor médio foi calculado.

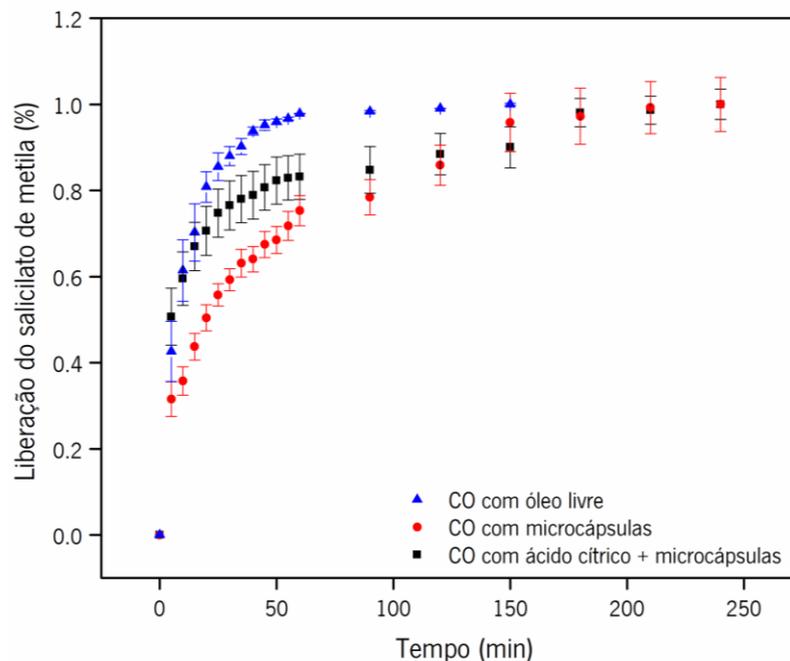


Figura 25. Perfil de liberação do salicilato de metila a partir do substrato de algodão.

Conforme mostrado na Figura 25, pode-se observar que o salicilato de metila, quando impregnado livremente na estrutura de algodão, foi completamente libertado em aproximadamente 55 minutos, atingindo 98% do composto libertado. No que respeita a ambas as amostras funcionalizadas com microcápsulas, com e sem ácido cítrico, os resultados mostraram perfis de liberação similares, os quais ocorreram em duas etapas: uma rápida liberação inicial (efeito *burst*) seguida de um aumento mais lento até ao equilíbrio.

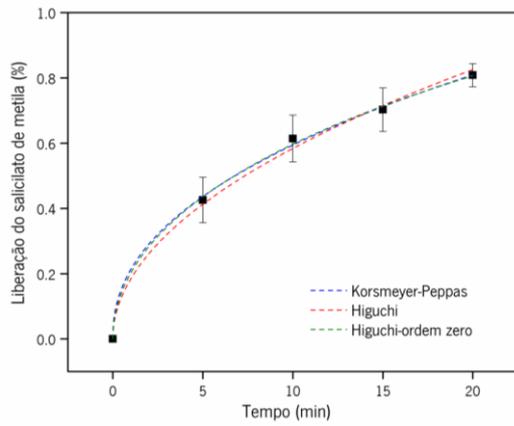


A primeira etapa pode ser justificada pela libertação do salicilato de metila que se encontrava na superfície do substrato têxtil, ou seja, a parte do composto ativo que não foi revestida pelas microcápsulas, devido à forma de aplicação. Em alternativa, uma outra possível explicação seria que uma carga significativa da substância ativa estava localizada nas proximidades da superfície externa das microcápsulas e, quando as cápsulas se encontram na presença de água, são capazes de inchar, aumentando os poros das microcápsulas, por ser uma matriz hidrofílica, o que promove facilmente a libertação do composto ativo [139]. No trabalho de Cruz et al. [167], estes microencapsularam ácido ascórbico por coacervação complexa e observaram um comportamento similar ao obtido, com uma libertação acentuada nos primeiros 15 minutos de experimento. Semelhante situação se verificou no trabalho de Ma et al. [197], que realizaram a libertação *in vitro* das microcápsulas de tamixofeno por coacervação complexa, onde também foi observado o efeito *burst* inicial. Outros trabalhos, como o de Aguiar et al. [135] e Macha et al. [25], também confirmam este comportamento.

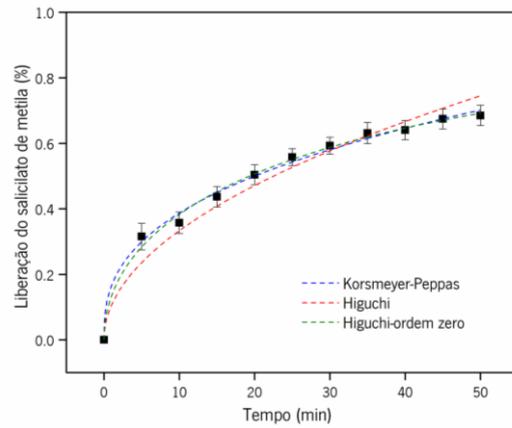
No que concerne à libertação do salicilato de metila da amostra de algodão que utilizou o ácido cítrico como agente ligante das microcápsulas, este apresentou um crescimento lento da taxa de libertação do material nos primeiros 60 minutos. No entanto, cerca de 75 – 80% do salicilato de metila foi libertado durante os primeiros 60 minutos para ambas as amostras, e posteriormente a esse momento, a taxa de libertação diminuiu e permaneceu constante durante as 4 h seguintes.

Diante do exposto, verifica-se que a microencapsulação do salicilato de metila e o seu depósito em matriz têxtil apresentam propriedades de libertação controlada que afetam diretamente na durabilidade do acabamento. A libertação torna-se mais prolongada e, ainda, tem-se a proteção do princípio ativo, propriedades estas que não se alcançam com o depósito direto do salicilato de metila.

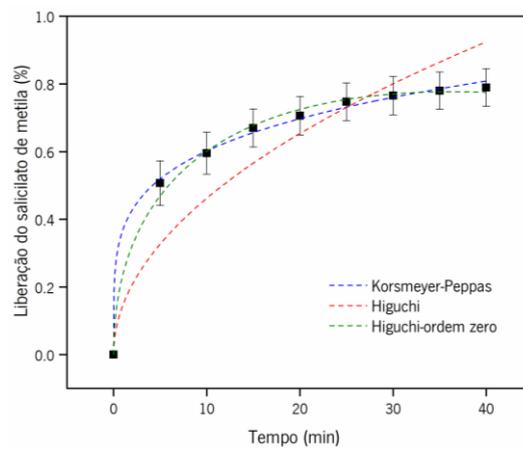
Nas Figuras 26 (a), (b) e (c) estão apresentados os ajustes cinéticos dos perfis de libertação controlada, considerando os primeiros 80% de libertação do princípio ativo [153].



(a)



(b)



(c)

Figura 26. Ajustes matemáticos dos perfis de liberação controlada a partir do substrato de algodão: (a) com óleo de salicilato de metila livre, (b) impregnado com microcápsulas de óleo de salicilato e (c) esterificado e impregnado com microcápsulas de óleo de salicilato de metila.

Os resultados das variáveis dos ajustes para os modelos de Korsmeyer-Peppas, Higuchi e Higuchi-order zero são apresentados na Tabela 12.



Tabela 12. Variáveis dos ajustes para os modelos de Korsmeyer-Peppas, Higuchi e Higuchi-ordem zero.

MODELO	VARIÁVEIS	CO _{SMI}	CO _{mic}	CO _{mic+ac}
Higuchi-ordem zero	R^2	0,99831	0,99411	0,99507
	$K_0(10^{-2})$	-0,00642 ±	-0,00595 ±	-0,02134 ±
		0,00259	0,00081	0,00126
	K_{HO}	0,2091 ±	0,13989 ±	0,25751 ±
0,01003		0,00483	0,0067	
Higuchi	R^2	0,99614	0,96331	0,81856
	K_H	0,18465 ±	0,10535 ±	0,14612 ±
		0,00279	0,00237	0,00793
Korsmeyer-Peppas	R^2	0,99803	0,9942	0,99741
	K_{KP}	0,2132 ±	0,16513 ±	0,3687 ±
		0,01392	0,00954	0,011287
	n	0,44527 ±	0,36974 ±	0,2128 ±
0,02458		0,01673	0,01106	

CO_{SMI} Algodão impregnado com óleo de salicilato de metila livreCO_{mic} Algodão impregnado com microcápsulas de óleo de salicilato de metilaCO_{mic+ac} Algodão esterificado e impregnado com microcápsulas de óleo de salicilato de metila

O modelo que melhor se ajustou à amostra impregnada com salicilato livre foi o de Higuchi-ordem zero, por apresentar o melhor coeficiente de correlação, 0,99831. No entanto, o valor negativo da constante de liberação (-0,00642) não permitiu a sua empregabilidade, como no trabalho de Bezerra e colaboradores (2019). Contudo, todos os sistemas também se ajustam ao modelo descrito por Korsmeyer-Peppas, com bons coeficientes de correlação (0,9980, 0,9942, 0,9985).

O ajuste utilizando a equação de Korsmeyer-Peppas fornece informações acerca do mecanismo de liberação, sendo este avaliado por meio do expoente n . No caso do *jersey* com salicilato de metila (óleo livre), obteve-se $n = 0,44527 \pm 0,02458$, no *jersey* com microcápsulas $n = 0,36974 \pm 0,01673$ e, para o *jersey* com microcápsulas fixadas com ácido cítrico, obteve-se



$n = 0,22322 \pm 0,00959$. De acordo com os valores de n apresentados na Tabela 5, os três perfis indicam difusão Fickiana, causado pelo grau de intumescimento das matrizes, o qual é determinado pela alta mobilidade das cadeias poliméricas dos polímeros que formam as microcápsulas e das cadeias da fibra de algodão [149], [153].

Em outros estudos também foram reportados valores de n menores que 0,43 para sistemas poliméricos esféricos. Isto assume que uma redução desta variável pode ser esperada quando o estudo da libertação ocorre por sistemas polidispersos de geometrias irregulares, indicando mesmo assim, presença de mecanismo Fickiano [203], [204].

Considerando-se os valores da constante cinética de libertação para as amostras funcionalizadas com microcápsulas e as amostras esterificadas e funcionalizadas, $0,17 \text{ min}^{-1}$ e $0,34 \text{ min}^{-1}$, respectivamente, pode-se confirmar que o processo de libertação da amostra funcionalizada apenas com microcápsulas foi cerca de 50% mais lento do que o das amostras esterificadas. Tal acontecimento sugere que o ácido cítrico interagiu quimicamente com o salicilato de metila que estava presente na superfície das microcápsulas. Quando o substrato têxtil é imergido no sistema de reação de ácido cítrico/ hiposfito de sódio e microcápsulas, a primeira interação esperada é a que ocorre entre o ácido cítrico e as microcápsulas, por serem mais hidrofílicas [131]. Logo, pode-se supor que os grupos carboxílicos do ácido cítrico interagiram com os grupos hidroxilas do salicilato de metila que estavam livres ou na superfície das microcápsulas, induzindo a alta taxa de libertação para as amostras esterificadas.

4.3.2 Perfil de libertação da amostra *Jersey* de poliamida funcionalizada com microcápsulas de salicilato de metila

Os perfis de libertação *in vitro* do salicilato de metila impregnado nas amostras de poliamida são apresentados na Figura 27.

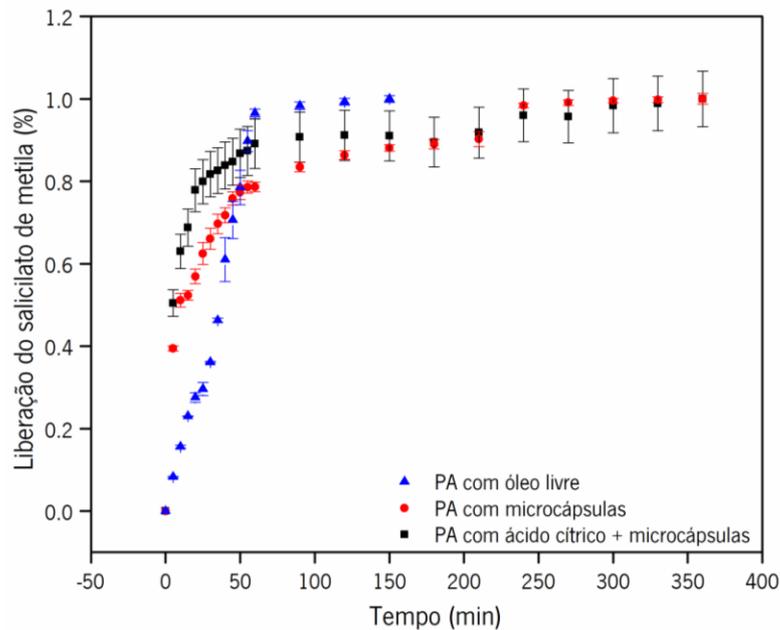
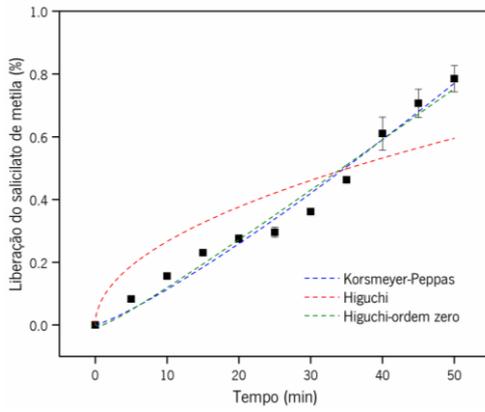


Figura 27. Perfil de liberação do salicilato de metila a partir do substrato de poliamida.

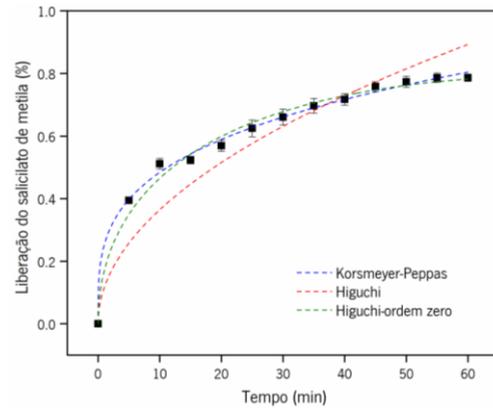
Como pode ser observado, o algodão e a poliamida possuíram tendência semelhante no que respeita à liberação das microcápsulas de salicilato de metila. Este composto ativo livre, quando impregnado no substrato de poliamida, atingiu a sua máxima liberação, 98%, em 60 min. As amostras dos substratos funcionalizados com microcápsulas de salicilato de metila, sem e com processo de esterificação, apresentaram perfis de liberação em duas etapas, sendo a primeira caracterizada pelo efeito *burst*, fase correspondente à rápida liberação, e depois disso, a taxa de liberação diminuiu e permaneceu constante até 6 h de teste.

Mais uma vez, a poliamida tratada com microcápsulas e com o emprego do agente de esterificação resultou numa taxa de liberação maior nos primeiros 150 minutos. Como pode ser observado no caso do substrato de poliamida, tal fenómeno ocorreu numa maior extensão, 60 min para o algodão e 150 min para a poliamida. Posteriormente, a liberação manteve-se constante, com uma quantidade de salicilato de metila libertado ligeiramente menor do que quando comparando as amostras funcionalizadas apenas com microcápsulas.

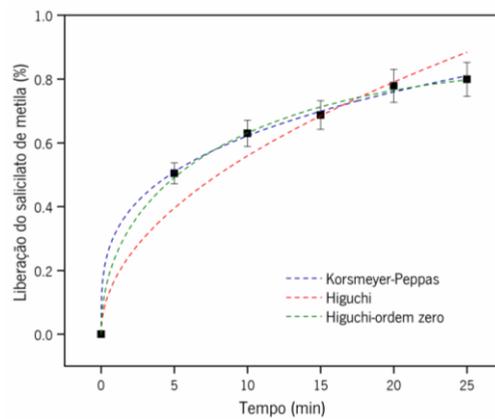
Foram realizados os ajustes cinéticos para melhor se compreender e avaliar os perfis de liberação para as amostras de poliamida, estando estes apresentados nas Figuras 28 (a), (b) e (c).



(a)



(b)



(c)

Figura 28. Ajustes matemáticos dos perfis de libertação controlada a partir do substrato de poliamida: (a) com óleo de salicilato de metila livre, (b) impregnado com microcápsulas de óleo de salicilato e (c) esterificado e impregnado com microcápsulas de óleo de salicilato de metila.

Os valores das variáveis dos ajustes cinéticos para os modelos adotados, Higuchi, Higuchi-ordem zero e Korsmeyer-Peppas, estão dispostos na Tabela 13.



Tabela 13. Variáveis dos ajustes matemáticos para os modelos de Korsmeyer-Peppas, Higuchi e Higuchi-ordem zero.

MODELO	VARIÁVEIS	PA _{SMlivre}	PA _{mic}	PA _{mic+ac}
Higuchi-ordem zero	R^2	0,95992	0,98721	0,99712
	$K_0(10^{-2})$	0,01367 ±	- 0,01004 ±	- 0,02178 ±
		0,00271	0,00097	0,00228
	K_{HO}	0,000066 ±	0,1788 ±	0,26836 ±
0,01441		0,00631	0,00975	
Higuchi	R^2	0,83729	0,87565	0,94503
	K_H	0,07143 ±	0,11524 ±	0,1768 ±
		0,00567	0,00389	0,00805
Korsmeyer-Peppas	R^2	0,96041	0,99561	0,99802
	K_{KP}	0,01211 ±	0,25175 ±	0,31986 ±
		0,00491	0,00973	0,01523
	n	1,03572 ±	0,28366 ±	0,28872 ±
0,11702		0,01082	0,0171	

PA_{SM} Poliamida impregnada com óleo de salicilato de metila livre

PA_{mic} Poliamida impregnada com microcápsulas de óleo de salicilato de metila

PA_{EST-MIC} Poliamida esterificada e impregnada com microcápsulas de óleo de salicilato de metila

De acordo com os valores do coeficiente de determinação (R^2), o modelo de Korsmeyer-Peppas representa melhor o perfil de liberação das três amostras de poliamida, assim como havia sido observado no *jersey* de algodão. No entanto, mecanismos de liberação (valor do expoente n) foram encontrados de acordo com a matriz têxtil, indicando que a hidrofiliidade/hidrofobicidade da fibra é fator determinante deste, como mostrado nos trabalhos de Bezerra et al. [165] e Arias et al. [133], onde se utilizou algodão e poliéster como matriz têxtil para o suporte de compostos encapsulados, e que os substratos influenciam o mecanismo de liberação do sistema.

Neste caso, da poliamida, pode-se observar que o valor do expoente de liberação para a amostra impregnada com salicilato de metila livre resultou em $n = 1,0$, indicando um mecanismo de liberação



de Ordem Zero, Tabela 13. De acordo com Lopes et al. [149], valores de $n=1,0$ indicam que a velocidade de difusão do princípio ativo é maior que a mobilidade das cadeias poliméricas, formando uma solução saturada, que permite a cedência constante do princípio ativo.

Este resultado pode ser explicado pela hidrofobicidade das fibras de poliamida, que, em contato com a água, possuem resistência ao intumescimento e, conseqüentemente, ao relaxamento das cadeias poliméricas, favorecendo a rápida liberação do salicilato de metila.

Já em relação ao *jersey* de poliamida tratado com as microcápsulas, o ajuste de Korsmeyer-Peppas apresentou o valor de $n = 0,28366$, que, de acordo com o exposto na Tabela 5, é mecanismo de difusão fickiano. Como pode ser observado, a constante de liberação para o *jersey* que utilizou o agente de reticulação foi maior do que para a amostra sem o agente, $0,3198 \text{ min}^{-1}$ e $0,2517 \text{ min}^{-1}$, respectivamente, como ocorreu também com as fibras de algodão.

Contudo, estes resultados confirmaram o eficiente encapsulamento do salicilato de metila e as características de uma liberação controlada do material ativo. O processo de microencapsulação foi eficaz, uma vez que permitiu o controle da difusão do salicilato de metila através dos poros da parede das microcápsulas, conseqüentemente protegendo o ingrediente ativo do ambiente.

4.3.3 Avaliação da resistência à lavagem

Os substratos de algodão e poliamida tratados com microcápsulas, com e sem ácido cítrico, foram submetidos aos testes de lavagem em diferentes temperaturas, 37 e 50 °C, com procedimento adaptado da Norma AATCC 61-2013 [169]. As amostras foram lavadas por 45 min numa solução de etanol e água. Para se avaliar a liberação das microcápsulas de salicilato de metila, alíquotas foram filtradas e levadas para leitura UV-Vis a 306 nm.

Na Figura 29, é possível observar-se o perfil de liberação das microcápsulas perante a lavagem. Neste processo, foram inseridas esferas de metal (2 mm) que provocaram o atrito com a superfície do *jersey*. Diante disso, verifica-se que as amostras que sofreram o processo de reticulação com ácido cítrico apresentaram maior resistência à lavagem.

Agentes reticulantes, como o ácido cítrico ou policarboxilatos, aumentam a interação substrato/microcápsula por meio da reação de esterificação, tornando o acabamento mais resistente à



lavagem, como foi observado no trabalho de Bezerra et al. [165], quando estes utilizaram BTCA como agente de reticulação em microcápsulas de gelatina e goma arábica.

Comparando-se as amostras esterificadas lavadas a 37 °C e 50 °C, pode-se observar a influência da temperatura na liberação do princípio ativo, uma vez que as amostras lavadas à temperatura de 50 °C registaram uma maior liberação do salicilato de metila, o que pode ser atribuído ao colapso da estrutura das microcápsulas. No trabalho de Sun et al. [131] foi avaliada a eficiência da impregnação de microgéis porosos fixados em tecidos de algodão via reação de reticulação por ácido cítrico. Os autores observaram que a liberação a 37 °C foi maior quando comparada com a liberação a 25 °C.

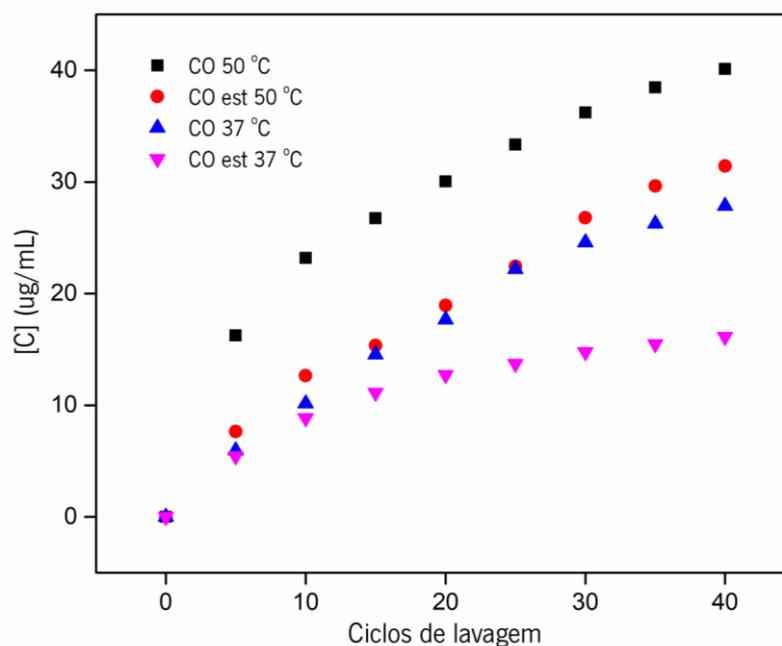


Figura 29. Perfil de liberação do salicilato de metila a partir das amostras de algodão no processo de lavagem.

Estes resultados indicaram que as microcápsulas foram fixadas na estrutura do algodão de forma eficiente, visto que, após 40 ciclos de lavagem, ainda havia microcápsulas incorporadas no substrato, tal como pode ser observado na Figura 30. Estes resultados mostram-se superiores aos encontrados por Ramya e Maheshwari[205], que avaliaram a durabilidade da lavagem para as microcápsulas de extratos de erva e observaram que as microcápsulas apresentaram boa resistência até 30 ciclos de lavagem devido à liberação sustentada dos extratos encapsulados. Por seu turno, no teste de



durabilidade à lavagem das microcápsulas de extratos vegetais dos estudos de Thilagavathi et al. [206], as amostras microencapsuladas mantiveram a sua atividade por mais de 15 lavagens.

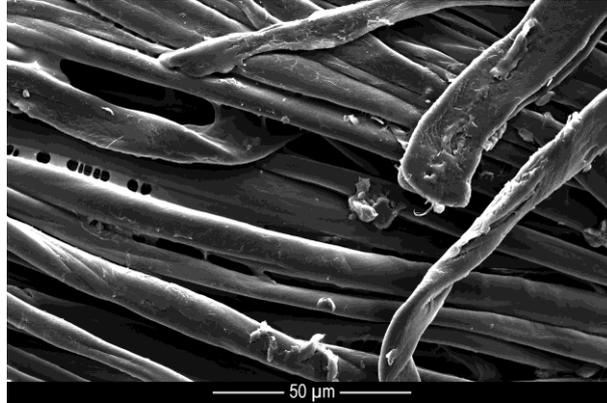


Figura 30. Microscopia da amostra de algodão após os ciclos de lavagem.

As malhas de poliamida funcionalizada apresentaram um comportamento idêntico ao das amostras de algodão, como pode ser observado na Figura 31. Os substratos lavados a 37 °C apresentaram melhores resultados para as amostras esterificadas, confirmando a eficiência da ação do ácido cítrico em fixar as microcápsulas no substrato têxtil. No entanto, para as amostras submetidas ao processo de lavagem a 50 °C, o perfil de libertação entre a amostra esterificada e a não esterificada foi parecido, mas ainda assim, a amostra esterificada apresentou uma eficiência de fixação ligeiramente maior.

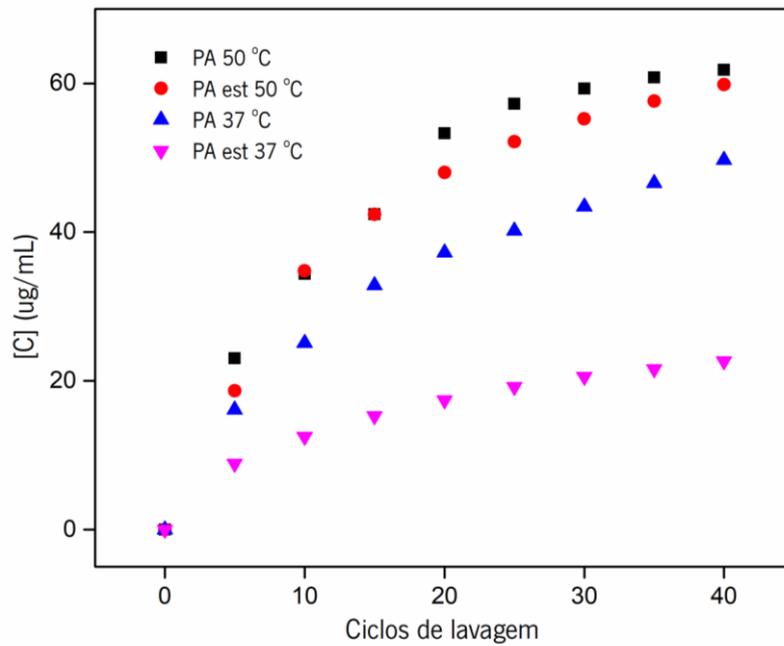


Figura 31. Perfil de liberação do salicilato de metila a partir das amostras de poliamida no processo de lavagem.

Azizi et al. [38] estudaram a eficiência da impregnação das microcápsulas em malha de poliamida com a adição do ácido cítrico, e observaram que os espectros de absorbância UV-vis diminuíram à medida que ciclos de lavagens repetidos foram aplicados, no entanto, após 15 ciclos, notaram que algumas microcápsulas ainda permaneciam na poliamida.

Como mostra a Figura 32, mesmo após 40 ciclos de lavagem a 37 °C, microcápsulas de salicilato de metila ainda permaneciam no substrato de poliamida. Os resultados mostraram que as microcápsulas não foram apenas depositadas na superfície da malha de poliamida, mas formaram fortes ligações químicas, justificando a durabilidade de 40 lavagens.

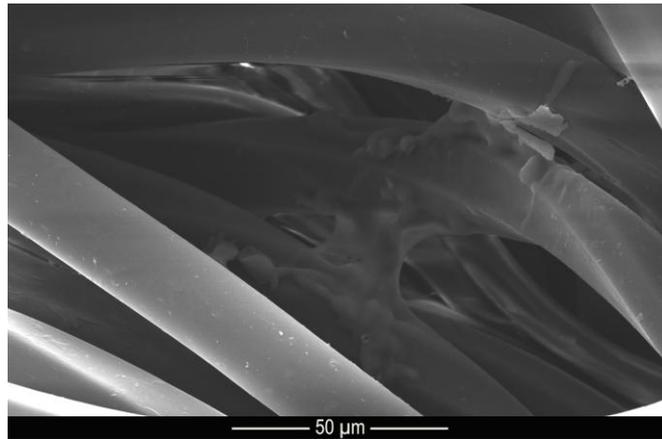


Figura 32. Microscopia da amostra de poliamida após os ciclos de lavagem.

Estes resultados, segundo Ma et al. [197], têm grande importância na entrega de princípios ativos, podendo ser desenvolvido um material têxtil que possua o potencial de fornecer o composto ativo mesmo após repetidos ciclos de lavagens.



5. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS

5.1 Conclusão

Pela observação dos resultados apresentados, pode-se constatar que as microcápsulas de salicilato de metila produzidas por coacervação complexa utilizando gelatina e goma arábica como materiais de parede foram obtidas, e que estas protegem o núcleo. O processo de encapsulação mostrou uma boa eficiência, tal como resultou da análise de eficiência de 88,2 %. O formato das microcápsulas apresentou geometria bem definida e boa dispersão, pouco afetada por aglomerados, por outro lado, a estabilidade térmica do material ativo, avaliada por TG e dTG, melhorou significativamente com o processo de microencapsulação, ou seja, o composto obtido resiste a temperaturas superiores comparativamente ao princípio ativo livre.

No que tange à incorporação das microcápsulas nos substratos têxteis, *Jersey* algodão e poliamida, estas apresentaram-se bem distribuídas na superfície das fibras e nos interstícios, evidenciando que o tamanho reduzido das microcápsulas, tamanho médio de 2,228 μm , auxilia a entrada do acabamento nos substratos. Logo, a incorporação do acabamento foi confirmada com os espectros das amostras tratadas, nos quais se pôde observar o surgimento de bandas que evidenciaram uma interação molecular entre as microcápsulas e os substratos de algodão e poliamida. Outrossim, observou-se o surgimento de novas bandas quando se realizou o acabamento via esterificação utilizando ácido cítrico como agente reticulante para melhorar a ligação das microcápsulas nas fibras.

Com relação ao perfil de liberação controlada, o processo de microencapsulação do salicilato de metila e a impregnação nas matrizes têxteis apresentaram um perfil de liberação controlada, contribuindo diretamente para a durabilidade do acabamento, uma vez que houve um controle da difusão do agente ativo através dos poros das paredes das microcápsulas, além de proteger o salicilato de metila do ambiente, fenômeno este que não ocorre com o depósito direto do agente funcionalizante. O ajuste matemático realizado para cada amostra mostrou que o modelo de Korsmeyer-Peppas foi o que melhor se ajustou ao perfil de liberação, tanto para as amostras de algodão como para as de poliamida, indicando um mecanismo de difusão fickiano.

As amostras tratadas e esterificadas apresentaram uma alta resistência à lavagem, uma vez que a liberação do salicilato de metila foi menor nessas amostras em comparação com o depósito apenas das microcápsulas, evidenciando a ação do ácido cítrico no processo de fixação das microcápsulas nas



fibras. A influência da temperatura também foi perceptível, visto que quando submetidas ao processo de lavagem em temperatura maior, 50 °C, a liberação foi mais acentuada do que a 37 °C.

Em virtude dos fatos mencionados, a funcionalização dos substratos de algodão e poliamida com microcápsulas de salicilato de metila pode ser considerada como uma alternativa promissora para o desenvolvimento de artigos têxteis funcionais que contribuirão para o bem-estar do consumidor, em virtude dos resultados de microencapsulação e durabilidade do acabamento.

5.2 Perspectivas Futuras

A crescente aumento da preocupação do homem em melhoria na qualidade de vida, impulsiona cada vez mais as pesquisas nas áreas de funcionalização dos substratos têxteis. O presente trabalho contribui para o desenvolvimento e a caracterização de microcápsulas de salicilato de metila impregnadas em substratos de algodão e poliamida, visando a sua funcionalidade e durabilidade.

Como perspectivas de trabalhos futuros pretende-se:

- Incorporar as microcápsulas em substratos de poliéster e avaliar o seu rendimento e desempenho;
- Realizar testes de citotoxicidade das amostras impregnadas com as microcápsulas de salicilato de metila;
- Utilizar reticulantes alternativos no processo de formação de microcápsulas;
- Verificar o efeito do salicilato de metila na pele humana;
- Utilizar ácido butano 1,2,3,4 tetracarboxílico (BTCA) na incorporação das microcápsulas nos substratos têxteis;
- Avaliar a liberação em outros meios.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] K. Son, D. I. Yoo, and Y. Shin, "Fixation of vitamin E microcapsules on dyed cotton fabrics," *Chem. Eng. J.*, vol. 239, pp. 284–289, 2014.
- [2] N. A. Ivanova and A. B. Philipchenko, "Superhydrophobic chitosan-based coatings for textile processing," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 263, pp. 783–787, 2012.
- [3] M. M. M. Specos *et al.*, "Microencapsulated citronella oil for mosquito repellent finishing of cotton textiles," *Trans. R. Soc. Trop. Med. Hyg.*, vol. 104, no. 10, pp. 653–658, 2010.
- [4] R. Anitha, T. Ramachandran, R. Rajendran, and M. Mahalakshmi, "Bio Physics Microencapsulation of lemon grass oil for mosquito repellent finishes in polyester textiles," *Elixir Bio Phys.*, vol. 40, pp. 5196–5200, 2011.
- [5] F. M. Bezerra, O. G. Carmona, C. G. Carmona, M. J. Lis, and F. F. de Moraes, "Controlled release of microencapsulated citronella essential oil on cotton and polyester matrices," *Cellulose*, vol. 23, no. 2, pp. 1459–1470, 2016.
- [6] N. Arshad, K. M. Zia, F. Jabeen, M. N. Anjum, N. Akram, and M. Zuber, "Synthesis, characterization of novel chitosan based water dispersible polyurethanes and their potential deployment as antibacterial textile finish," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 111, pp. 485–492, 2018.
- [7] F. Naz *et al.*, "Synthesis and characterization of chitosan-based waterborne polyurethane for textile finishes," *Carbohydr. Polym.*, vol. 200, no. December 2017, pp. 54–62, 2018.
- [8] A. Nejman, M. Cieślak, B. Gajdzicki, B. Goetzendorf-Grabowska, and A. Karaszewska, "Methods of PCM microcapsules application and the thermal properties of modified knitted fabric," *Thermochim. Acta*, vol. 589, pp. 158–163, 2014.
- [9] A. S. Carreira, R. F. A. Teixeira, A. Beirão, R. Vaz Vieira, M. M. Figueiredo, and M. H. Gil, "Preparation of acrylic based microcapsules using different reaction conditions for thermo-regulating textiles production," *Eur. Polym. J.*, vol. 93, no. May, pp. 33–43, 2017.
- [10] C. Butstraen, F. Salaün, and E. Devaux, "Sol-gel microencapsulation of oil phase with Pickering and nonionic surfactant based emulsions," *Powder Technol.*, vol. 284, pp. 237–244, 2015.
- [11] M. Gorjanc *et al.*, "Plasma treated polyethylene terephthalate for increased embedment of UV-responsive microcapsules," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 419, pp. 224–234, 2017.
- [12] S. Mura *et al.*, "Journal of Colloid and Interface Science Multifunctionalization of wool fabrics through nanoparticles: A chemical route towards smart textiles," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 456, pp. 85–92, 2015.



- [13] C. D. Radu, O. Parteni, and L. Ochiuz, "Applications of cyclodextrins in medical textiles – review," *J. Control. Release*, vol. 224, pp. 146–157, 2016.
- [14] M. Ranjbar-Mohammadi, "Production of cotton fabrics with durable antibacterial property by using gum tragacanth and silver," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 109, pp. 476–482, 2018.
- [15] W. D. Schindler and P. J. Hauser, *Chemical Finishing of Textiles*, Woodhead P. Boca Raton, USA, 2004.
- [16] L. Rubio *et al.*, "Skin Delivery of Caffeine Contained in Biofunctional Textiles," *Text. Res. J.*, vol. 80, no. 12, pp. 1214–1221, 2010.
- [17] H. L. Needles, *Textile Fibers, Dyes, Finishes, and Processes*. New Jersey: Noyes Publications, 1986.
- [18] S. Y. Cheng, C. W. M. Yuen, C. W. Kan, and K. K. L. Cheuk, "Development of Cosmetic Textiles Using Microencapsulation Technology," *Res. J. Text. Appar.*, vol. 12, no. 4, pp. 41–51, 2008.
- [19] P. Sánchez, M. V. Sánchez-Fernandez, A. Romero, J. F. Rodríguez, and L. Sánchez-Silva, "Development of thermo-regulating textiles using paraffin wax microcapsules," *Thermochim. Acta*, vol. 498, no. 1–2, pp. 16–21, 2010.
- [20] F. Salaün, E. Devaux, S. Bourbigot, and P. Rumeau, "Thermoregulating response of cotton fabric containing microencapsulated phase change materials," *Thermochim. Acta*, vol. 506, no. 1–2, pp. 82–93, 2010.
- [21] F. E. L. Lavado, *La industria textil y su control de calidad: Fibras Textiles*. Barcelona, 2013.
- [22] R. R. Mather, R. H. Wardman, *The Chemistry of Textile Fibers*. Editora Royal Society of Chemistry, 2nd ed., Reino Unido, 2015.
- [23] D. Zhang, L. Chen, C. Zang, Y. Chen, and H. Lin, "Antibacterial cotton fabric grafted with silver nanoparticles and its excellent laundering durability," *Carbohydr. Polym.*, vol. 92, no. 2, pp. 2088–2094, 2013.
- [24] R. Pandimurugan and S. Thambidurai, "UV protection and antibacterial properties of seaweed capped ZnO nanoparticles coated cotton fabrics," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 105, pp. 788–795, 2017.
- [25] I. J. Macha, M. M. Muna, and J. L. Magere, "In vitro study and characterization of cotton fabric PLA composite as a slow antibiotic delivery device for biomedical applications," *J. Drug Deliv. Sci. Technol.*, vol. 43, pp. 172–177, 2018.
- [26] K. Ravikumar, S. H. Kim, and Y. A. Son, "Design of experiments for the optimization and statistical analysis of Berberine finishing of polyamide substrates," *Dye. Pigment.*, vol. 75, no. 2,



- pp. 401–407, 2007.
- [27] M. Kanelli, S. Vasilakos, S. Ladas, E. Symianakis, P. Christakopoulos, and E. Topakas, “Surface modification of polyamide 6.6 fibers by enzymatic hydrolysis,” *Process Biochem.*, vol. 59, pp. 97–103, 2017.
- [28] N. Vasanthan, “Crystallinity determination of nylon 66 by density measurement and fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy,” *J. Chem. Educ.*, vol. 89, no. 3, pp. 387–390, 2012.
- [29] C. K. Kundu, X. Wang, L. Song, and Y. Hu, “Borate cross-linked layer-by-layer assembly of green polyelectrolytes on polyamide 66 fabrics for flame-retardant treatment,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 121, no. April, pp. 173–181, 2018.
- [30] A. Kisner *et al.*, “Reactive & Functional Polymers Chemical functionalization of polyamide 6.6 fabrics,” *React. Funct. Polym.*, vol. 73, no. 10, pp. 1349–1356, 2013.
- [31] M. I. Bahtiyari, “Laser modification of polyamide fabrics,” *Opt. Laser Technol.*, vol. 43, no. 1, pp. 114–118, 2011.
- [32] P. Glampedaki, D. Jovic, and M. M. C. G. Warmoeskerken, “Moisture absorption capacity of polyamide 6,6 fabrics surface functionalised by chitosan-based hydrogel finishes,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 72, no. 3, pp. 562–571, 2011.
- [33] V. Salem, *Tingimentos têxteis: Fibras, conceitos e tecnologias*, Blucher. São Paulo, 2010.
- [34] F. E. L. Lavado, *La industria textil y su control de calidad: Tintorería*. Barcelona, 2013.
- [35] F. Salaün, E. Devaux, S. Bourbigot, and P. Rumeau, “Application of Contact Angle Measurement to the Manufacture of Textiles Containing Microcapsules,” *Text. Res. J.*, vol. 79, no. 13, pp. 1202–1212, 2009.
- [36] J. Liu, C. Liu, Y. Liu, M. Chen, Y. Hu, and Z. Yang, “Study on the grafting of chitosan-gelatin microcapsules onto cotton fabrics and its antibacterial effect,” *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 109, pp. 103–108, 2013.
- [37] N. Carreras, V. Acuña, M. Martí, and M. J. Lis, “Drug release system of ibuprofen in PCL-microspheres,” *Colloid Polym. Sci.*, vol. 291, no. 1, pp. 157–165, 2013.
- [38] N. Azizi, Y. Chevalier, and M. Majdoub, “Isosorbide-based microcapsules for cosmeo-textiles,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 52, pp. 150–157, 2014.
- [39] B. Ocepek and P. Forte-tav, “Microencapsulation in textiles Microencapsulation Phase-change materials,” *XVI th Int. Conf. Bioencapsulation, Dublin, Ireland.*, pp. 4–7, 2002.
- [40] S. N. Rodrigues *et al.*, “Scentfashion®: Microencapsulated perfumes for textile application,” *Chem. Eng. J.*, vol. 149, no. 1–3, pp. 463–472, 2009.



- [41] E. S. Abdel-Halim, F. A. Abdel-Mohdy, S. S. Al-Deyab, and M. H. El-Newehy, "Chitosan and monochlorotriazinyl- β -cyclodextrin finishes improve antistatic properties of cotton/polyester blend and polyester fabrics," *Carbohydr. Polym.*, vol. 82, no. 1, pp. 202–208, 2010.
- [42] Y. Guan, L. Zhang, D. Wang, J. L. West, and S. Fu, "Preparation of thermochromic liquid crystal microcapsules for intelligent functional fiber," *Mater. Des.*, vol. 147, pp. 28–34, 2018.
- [43] S. K. Bhardwaj, R. Kaur, K.-H. Kim, A. Deep, and D. Kukkar, "Potential use of polymers and their complexes as media for storage and delivery of fragrances," *J. Control. Release*, vol. 285, pp. 81–95, 2018.
- [44] A. S. Prata and C. R. F. Grosso, "Production of microparticles with gelatin and chitosan," *Carbohydr. Polym.*, vol. 116, pp. 292–299, 2015.
- [45] Z. Yang *et al.*, "Development and evaluation of novel flavour microcapsules containing vanilla oil using complex coacervation approach," *Food Chem.*, vol. 145, pp. 272–277, 2014.
- [46] G. Nelson, "Microencapsulation in textile finishing," *Rev. Prog. Color. Relat. Top.*, vol. 31, no. 1, pp. 57–64, 2001.
- [47] L. C. Gerhardt, R. Lottenbach, R. M. Rossi, and S. Derler, "Tribological investigation of a functional medical textile with lubricating drug-delivery finishing," *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 108, pp. 103–109, 2013.
- [48] F. Carosio, J. Alongi, and G. Malucelli, "Flammability and combustion properties of ammonium polyphosphate-/poly(acrylic acid)- based layer by layer architectures deposited on cotton, polyester and their blends," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 98, pp. 1626–1637, 2013.
- [49] H. M. El-Rafie, M. H. El-Rafie, H. M. Abd Elsalam, and W. A. El-Sayed, "Antibacterial and anti-inflammatory finishing of cotton by microencapsulation using three marine organisms," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 86, pp. 59–64, 2016.
- [50] H. Holmquist, S. Schellenberger, I. van der Veen, G. M. Peters, P. E. G. Leonards, and I. T. Cousins, "Properties, performance and associated hazards of state-of-the-art durable water repellent (DWR) chemistry for textile finishing," *Environ. Int.*, vol. 91, pp. 251–264, 2016.
- [51] C. X. Wang and S. L. Chen, "Aromachology and its application in the textile field," *Fibres Text. East. Eur.*, vol. 13, no. 6, pp. 41–44, 2005.
- [52] N. Singh, M. Yadav, S. Khanna, and O. Sahu, "Sustainable fragrance cum antimicrobial finishing on cotton: Indigenous essential oil," *Sustain. Chem. Pharm.*, vol. 5, pp. 22–29, 2017.
- [53] G. Ozkan, P. Franco, I. De Marco, J. Xiao, and E. Capanoglu, "A review of microencapsulation methods for food antioxidants: Principles, advantages, drawbacks and applications," *Food*



- Chem.*, vol. 272, pp. 494–506, 2019.
- [54] C. Pinto Reis, R. J. Neufeld, A. J. Ribeiro, and F. Veiga, “Nanoencapsulation II. Biomedical applications and current status of peptide and protein nanoparticulate delivery systems,” *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.*, vol. 2, no. 2, pp. 53–65, 2006.
- [55] C. E. Mora-Huertas, H. Fessi, and A. Elaissari, “Polymer-based nanocapsules for drug delivery,” *Int. J. Pharm.*, vol. 385, no. 1–2, pp. 113–142, 2010.
- [56] J. S. García-Saldaña, O. N. Campas-Baypoli, J. López-Cervantes, D. I. Sánchez-Machado, E. U. Cantú-Soto, and R. Rodríguez-Ramírez, “Microencapsulation of sulforaphane from broccoli seed extracts by gelatin/gum Arabic and gelatin/pectin complexes,” *Food Chem.*, vol. 201, pp. 94–100, 2016.
- [57] F. Paulo and L. Santos, “Design of experiments for microencapsulation applications vFTP vLS (1),” vol. 77, pp. 1327–1340, 2017.
- [58] I. J. Joye and D. J. McClements, “Biopolymer-based nanoparticles and microparticles: Fabrication, characterization, and application,” *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 19, no. 5, pp. 417–427, 2014.
- [59] P. T. da Silva *et al.*, “Microencapsulation: concepts, mechanisms, methods and some applications in food technology,” *Ciência Rural*, vol. 44, no. 7, pp. 1304–1311, 2014.
- [60] C. Pinto Reis, R. J. Neufeld, A. J. Ribeiro, and F. Veiga, “Nanoencapsulation I. Methods for preparation of drug-loaded polymeric nanoparticles,” *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.*, vol. 2, no. 1, pp. 8–21, 2006.
- [61] B. Peña, C. Panisello, G. Aresté, R. Garcia-Valls, and T. Gumí, “Preparation and characterization of polysulfone microcapsules for perfume release,” *Chem. Eng. J.*, vol. 179, pp. 394–403, 2012.
- [62] F. Nazzaro, P. Orlando, F. Fratianni, and R. Coppola, “Microencapsulation in food science and biotechnology,” *Curr. Opin. Biotechnol.*, vol. 23, no. 2, pp. 182–186, 2012.
- [63] M. I. Ré and B. Biscans, “Preparation of microspheres of ketoprofen with acrylic polymers by a quasi-emulsion solvent diffusion method,” *Powder Technol.*, vol. 101, no. 2, pp. 120–133, 1999.
- [64] K. di Cui *et al.*, “A versatile method for evaluating the controlled-release performance of microcapsules,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 529, no. May, pp. 80–87, 2017.
- [65] Y. P. Timilsena, T. O. Akanbi, N. Khalid, B. Adhikari, and C. J. Barrow, “Complex coacervation:



- Principles, mechanisms and applications in microencapsulation,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 121, pp. 1276–1286, 2019.
- [66] A. L. Tasker, J. P. Hitchcock, L. He, E. A. Baxter, S. Biggs, and O. J. Cayre, “The effect of surfactant chain length on the morphology of poly(methyl methacrylate) microcapsules for fragrance oil encapsulation,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 484, pp. 10–16, 2016.
- [67] J. M. Souza *et al.*, “Original article Properties and controlled release of chitosan microencapsulated limonene oil,” *Rev. Bras. Farmacogn.*, vol. 24, no. 6, pp. 691–698, 2014.
- [68] J. K. Rutz, C. D. Borges, R. C. Zambiasi, M. M. Crizel-Cardozo, L. S. Kuck, and C. P. Z. Noreña, “Microencapsulation of palm oil by complex coacervation for application in food systems,” *Food Chem.*, vol. 220, pp. 59–66, 2017.
- [69] A. El Asbahani *et al.*, “Essential oils: From extraction to encapsulation,” *Int. J. Pharm.*, vol. 483, no. 1–2, pp. 220–243, 2015.
- [70] S. K. Das, S. R. David, and T. Halder, “Microencapsulation techniques and its practices *Scurrula ferruginea* View project,” 2011.
- [71] B. Apparao, M. R. Shivalingam, Y. V. K. Reddy, N. Sunitha, T. Jyothibas, and T. Shyam, “International Journal of PHARMACEUTICAL AND BIOMEDICAL RESEARCH Design and evaluation of sustained release microcapsules containing diclofenac sodium,” vol. 1, no. 3, pp. 90–93, 2010.
- [72] A. Jamekhorshid, S. M. Sadrameli, and A. R. Bahramian, “Process optimization and modeling of microencapsulated phase change material using response surface methodology,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 70, no. 1, pp. 183–189, 2014.
- [73] S. Leclercq, K. R. Harlander, and G. A. Reineccius, “Formation and characterization of microcapsules by complex coacervation with liquid or solid aroma cores,” *Flavour Fragr. J.*, vol. 24, no. 1, pp. 17–24, 2009.
- [74] I. M. Martins, M. F. Barreiro, and A. E. Rodrigues, “Microencapsulation of essential oils with biodegradable polymeric carriers for cosmetic applications,” *Chem. Eng. J.*, vol. 245, pp. 191–200, 2016.
- [75] S. B. Da Costa *et al.*, “Effect of the matrix system in the delivery and in vitro bioactivity of microencapsulated Oregano essential oil,” *J. Food Eng.*, vol. 110, no. 2, pp. 190–199, 2012.
- [76] X. Jun-xia, Y. Hai-yan, and Y. Jian, “Microencapsulation of sweet orange oil by complex coacervation with soybean protein isolate/gum Arabic,” *Food Chem.*, vol. 125, no. 4, pp. 1267–1272, 2011.



- [77] C. Silva, A. Ribeiro, D. Ferreira, and F. Veiga, “Administração oral de peptídeos e proteínas II: Aplicação de métodos de microencapsulação,” *Brazilian J. Pharm. Sci.*, vol. 39, pp. 1–20, 2003.
- [78] H. Espinosa-Andrews, J. G. Báez-González, F. Cruz-Sosa, and E. J. Vernon-Carter, “Gum Arabic-Chitosan Complex Coacervation,” *Biomacromolecules*, vol. 8, pp. 1313–1318, 2007.
- [79] E. Piacentini, L. Giorno, M. M. Dragosavac, G. T. Vladisavljević, and R. G. Holdich, “Microencapsulation of oil droplets using cold water fish gelatine/gum arabic complex coacervation by membrane emulsification,” *Food Res. Int.*, vol. 53, no. 1, pp. 362–372, 2013.
- [80] K. I. Shimokawa, K. Saegusa, Y. Wada, and F. Ishii, “Physicochemical properties and controlled drug release of microcapsules prepared by simple coacervation,” *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 104, pp. 1–4, 2013.
- [81] J. C. Roy, S. Giraud, A. Ferri, R. Mossotti, J. Guan, and F. Salaün, “Influence of process parameters on microcapsule formation from chitosan–Type B gelatin complex coacervates,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 198, no. June, pp. 281–293, 2018.
- [82] Q. Huang, R. Shaddel, H. Hamishehkar, J. Hesari, B. Fathi-Achachlouei, and S. Azadmard-Damirchi, “Use of gelatin and gum Arabic for encapsulation of black raspberry anthocyanins by complex coacervation,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 107, pp. 1800–1810, 2017.
- [83] K. Zhang, H. Zhang, X. Hu, S. Bao, and H. Huang, “Synthesis and release studies of microalgal oil-containing microcapsules prepared by complex coacervation,” *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 89, no. 1, pp. 61–66, 2012.
- [84] Y. Lv, F. Yang, X. Li, X. Zhang, and S. Abbas, “Formation of heat-resistant nanocapsules of jasmine essential oil via gelatin/gum arabic based complex coacervation,” *Food Hydrocoll.*, vol. 35, pp. 305–314, 2014.
- [85] C. G. De Kruijff, F. Weinbreck, and R. De Vries, “Complex coacervation of proteins and anionic polysaccharides,” *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 9, no. 5, pp. 340–349, 2004.
- [86] B. C. Silva *et al.*, “Polyelectrolyte complexes from gum arabic and gelatin : Optimal complexation pH as a key parameter to obtain reproducible microcapsules,” *Food Hydrocoll.*, vol. 46, pp. 201–207, 2015.
- [87] N. D. Gonçalves, C. R. F. Grosso, R. S. Rabelo, M. D. Hubinger, and A. S. Prata, “Comparison of microparticles produced with combinations of gelatin, chitosan and gum Arabic,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 196, pp. 427–432, 2018.
- [88] C. Peng, S. Zhao, J. Zhang, G. Huang, L. Chen, and F. Zhao, “Chemical composition ,



- antimicrobial property and microencapsulation of Mustard (*Sinapis alba*) seed essential oil by complex coacervation The Second Middle School in Guangzhou City , Guangzhou , China,” *Food Chem.*, vol. 165, pp. 560–568, 2014.
- [89] C. S. Favaro-Trindade, J. C. de Carvalho Balieiro, T. A. Comunian, F. E. de Matos Junior, M. Thomazini, and A. J. G. Alves, “Microencapsulation of ascorbic acid by complex coacervation: Protection and controlled release,” *Food Res. Int.*, vol. 52, no. 1, pp. 373–379, 2013.
- [90] L. Shi, S. K. Beamer, H. Yang, and J. Jaczynski, “Micro-emulsification/encapsulation of krill oil by complex coacervation with krill protein isolated using isoelectric solubilization/precipitation,” *Food Chem.*, vol. 244, pp. 284–291, 2018.
- [91] M. D., A. E., and D. K., “Metformin hydrochloride microencapsulation by complex coacervation: Study of size distribution and encapsulation yield using response surface methodology,” *J. Drug Deliv. Sci. Technol.*, vol. 45, pp. 184–195, 2018.
- [92] B. Muhoza, S. Xia, J. Cai, X. Zhang, E. Duhoranimana, and J. Su, “Gelatin and pectin complex coacervates as carriers for cinnamaldehyde: Effect of pectin esterification degree on coacervate formation, and enhanced thermal stability,” *Food Hydrocoll.*, vol. 87, pp. 712–722, 2019.
- [93] A. Gray, S. Egan, S. Bakalis, and Z. Zhang, “Determination of microcapsule physicochemical, structural, and mechanical properties,” *Particuology*, vol. 24, pp. 32–43, 2016.
- [94] H. Rajabi, M. Ghorbani, S. M. Jafari, A. Sadeghi Mahoonak, and G. Rajabzadeh, “Retention of saffron bioactive components by spray drying encapsulation using maltodextrin, gum Arabic and gelatin as wall materials,” *Food Hydrocoll.*, vol. 51, pp. 327–337, 2015.
- [95] D. Dong and Y. Hua, “Emulsifying behaviors and interfacial properties of different protein/gum arabic complexes: Effect of pH,” *Food Hydrocoll.*, vol. 74, pp. 289–295, 2018.
- [96] R. Schrieber and H. Gareis, *Gelatine Handbook*, Wiley-VCH. Germany, 2007.
- [97] A. Duconseille, T. Astruc, N. Quintana, F. Meersman, and V. Sante-Lhoutellier, “Gelatin structure and composition linked to hard capsule dissolution: A review,” *Food Hydrocoll.*, vol. 43, pp. 360–376, 2015.
- [98] A. A. Karim and R. Bhat, “Fish gelatin: properties, challenges, and prospects as an alternative to mammalian gelatins,” *Food Hydrocoll.*, vol. 23, no. 3, pp. 563–576, 2009.
- [99] R. Y. Tsai *et al.*, “Use of gum arabic to improve the fabrication of chitosan-gelatin-based nanofibers for tissue engineering,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 115, pp. 525–532, 2015.
- [100] M. C. Gómez-Guillén, M. Pérez-Mateos, J. Gómez-Estaca, E. López-Caballero, B. Giménez, and P. Montero, “Fish gelatin: a renewable material for developing active biodegradable films,”



- Trends Food Sci. Technol.*, vol. 20, no. 1, pp. 3–16, 2009.
- [101] N. G. Voron'ko, S. R. Derkach, Y. A. Kuchina, and N. I. Sokolan, "The chitosan-gelatin (bio)polyelectrolyte complexes formation in an acidic medium," *Carbohydr. Polym.*, vol. 138, pp. 265–272, 2016.
- [102] S. Benjakul, P. Kittiphattanabawon, and H. Yai, "Soottawat Benjakul," pp. 1–7, 2018.
- [103] A. Pal, J. Bajpai, and A. K. Bajpai, "Poly (acrylic acid) grafted gelatin nanocarriers as swelling controlled drug delivery system for optimized release of paclitaxel from modified gelatin," *J. Drug Deliv. Sci. Technol.*, vol. 45, pp. 323–333, 2018.
- [104] A. Zare-Harofteh, S. Saber-Samandari, and S. Saber-Samandari, "The effective role of akermanite on the apatite-forming ability of gelatin scaffold as a bone graft substitute," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 15, pp. 17781–17791, 2016.
- [105] R. Tylingo, G. Gorczyca, S. Mania, P. Szveda, and S. Milewski, "Preparation and characterization of porous scaffolds from chitosan-collagen-gelatin composite," *React. Funct. Polym.*, vol. 103, pp. 131–140, 2016.
- [106] X. Li, G. Jiang, L. Yang, and S. Peng, "Study of gelatin as biodegradable shale hydration inhibitor," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 539, pp. 192–200, 2018.
- [107] M. Anvari and D. Chung, "Effect of cooling-heating rate on sol-gel transformation of fish gelatin-gum arabic complex coacervate phase," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 91, pp. 450–456, 2016.
- [108] P. R. Sarika and R. J. Nirmala, "Curcumin loaded gum Arabic aldehyde-gelatin nanogels for breast cancer therapy," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 65, pp. 331–337, 2016.
- [109] S. Akhavan Mahdavi, S. M. Jafari, E. Assadpoor, and D. Dehnad, "Microencapsulation optimization of natural anthocyanins with maltodextrin, gum Arabic and gelatin," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 85, pp. 379–385, 2016.
- [110] C. Qiao, X. Ma, J. Zhang, and J. Yao, "Molecular interactions in gelatin/chitosan composite films," *Food Chem.*, vol. 235, pp. 45–50, 2017.
- [111] X. Dang *et al.*, "On spray drying of oxidized corn starch cross-linked gelatin microcapsules for drug release," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 74, pp. 493–500, 2017.
- [112] N. Thombare, U. Jha, S. Mishra, and M. Z. Siddiqui, "Guar gum as a promising starting material for diverse applications: A review," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 88, pp. 361–372, 2016.
- [113] M. Farooq *et al.*, "Synthesis, characterization and modification of Gum Arabic microgels for hemocompatibility and antimicrobial studies," *Carbohydr. Polym.*, vol. 156, pp. 380–389, 2017.



- [114] A. J. Ribeiro *et al.*, "Gums' based delivery systems: Review on cashew gum and its derivatives," *Carbohydr. Polym.*, vol. 147, pp. 188–200, 2016.
- [115] E. D. S. Gulão, C. J. F. De Souza, C. T. Andrade, and E. E. Garcia-Rojas, "Complex coacervates obtained from peptide leucine and gum arabic: Formation and characterization," *Food Chem.*, vol. 194, pp. 680–686, 2016.
- [116] C. Tan, J. Xie, X. Zhang, J. Cai, and S. Xia, "Polysaccharide-based nanoparticles by chitosan and gum arabic polyelectrolyte complexation as carriers for curcumin," *Food Hydrocoll.*, vol. 57, pp. 236–245, 2016.
- [117] V. Rana, P. Rai, A. K. Tiwary, R. S. Singh, J. F. Kennedy, and C. J. Knill, "Modified gums: Approaches and applications in drug delivery," *Carbohydr. Polym.*, vol. 83, no. 3, pp. 1031–1047, 2011.
- [118] D. Wu, J. Xu, Y. Chen, M. Yi, and Q. Wang, "Gum Arabic: A promising candidate for the construction of physical hydrogels exhibiting highly stretchable, self-healing and tensility reinforcing performances," *Carbohydr. Polym.*, vol. 181, pp. 167–174, 2018.
- [119] C. Cozic, L. Picton, M. R. Garda, F. Marlhoux, and D. Le Cerf, "Analysis of arabic gum: Study of degradation and water desorption processes," *Food Hydrocoll.*, vol. 23, no. 7, pp. 1930–1934, 2009.
- [120] R. Shaddel, J. Hesari, S. Azadmard-Damirchi, H. Hamishehkar, B. Fathi-Achachlouei, and Q. Huang, "Double emulsion followed by complex coacervation as a promising method for protection of black raspberry anthocyanins," *Food Hydrocoll.*, vol. 77, pp. 803–816, 2018.
- [121] A. Lapczynski, L. Jones, D. McGinty, S. P. Bhatia, C. S. Letizia, and A. M. Api, "Fragrance material review on methyl salicylate," *Food Chem. Toxicol.*, vol. 45, no. 1, pp. 428–452, 2007.
- [122] H. T. Varghese, C. Y. Panicker, D. Philip, J. R. Mannekutla, and S. R. Inamdar, "IR, Raman and SERS studies of methyl salicylate," *Spectrochimica*, vol. 66, pp. 959–963, 2007.
- [123] C. P. Victório, J. B. Carriço, and C. L. S. Lage, "Polygala paniculata: a source of methyl salicylate produced through plant tissue culture," *Rev. Ceres*, vol. 58, no. 3, pp. 269–272, 2011.
- [124] X. Liang, Y. lin Chen, X. jing Jiang, S. mei Wang, J. wen Zhang, and S. ying Gui, "H II mesophase as a drug delivery system for topical application of methyl salicylate," *Eur. J. Pharm. Sci.*, vol. 100, pp. 155–162, 2017.
- [125] M. Kanagasabapathy, G. N. K. Ramesh Babu, Y. Umasankar, and R. M. Gnanamuthu, "Methyl salicylate detection via electrochemical transients using nano spinel Co₃O₄ films," *J.*



- Electroanal. Chem.*, vol. 754, pp. 57–64, 2015.
- [126] Z. Yang, Y. Fang, and H. Ji, “Controlled release and enhanced antibacterial activity of salicylic acid by hydrogen bonding with chitosan ☆,” *Cjche*, vol. 24, pp. 6–11, 2016.
- [127] S. Hashemikia, N. Hemmatinejad, E. Ahmadi, and M. Montazer, “A novel cotton fabric with antibacterial and drug delivery properties using SBA-15-NH₂/polysiloxane hybrid containing tetracycline,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 59, pp. 429–437, 2016.
- [128] M. Ben Abdelkader, N. Azizi, A. Baffoun, Y. Chevalier, and M. Majdoub, “New microcapsules based on isosorbide for cosmetotextile: Preparation and characterization,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 123, pp. 591–599, 2018.
- [129] A. A. Nada, M. Al-moghazy, A. F. Ahmed, G. M. T. Rashwan, and T. H. Ahmed, “Pyrazole-based compounds in chitosan liposomal emulsion for antimicrobial cotton fabrics,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 107, pp. 585–594, 2017.
- [130] M. M. M. Specos, G. Escobar, P. Marino, C. Puggia, M. V. D. Tesoriero, and L. Hermida, “Aroma finishing of cotton fabrics by means of microencapsulation techniques,” *J. Ind. Text.*, vol. 40, no. 1, pp. 13–32, 2010.
- [131] X. Z. Sun, X. Wang, J. Z. Wu, and S. De Li, “Development of thermosensitive microgel-loaded cotton fabric for controlled drug release,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 403, pp. 509–518, 2017.
- [132] J. Hu, Z. Xiao, R. Zhou, S. Ma, M. Wang, and Z. Li, “Properties of Aroma Sustained-release Cotton Fabric with,” *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 19, no. 3, pp. 523–528, 2011.
- [133] M. J. L. Arias *et al.*, “Vehiculation of active principles as away to create smart and biofunctional textiles,” *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 11, 2018.
- [134] J. Jia, C. Wang, K. Chen, and Y. Yin, “Drug release of yolk/shell microcapsule controlled by pH-responsive yolk swelling,” *Chem. Eng. J.*, vol. 327, pp. 953–961, 2017.
- [135] J. Aguiar, R. Costa, F. Rocha, B. N. Estevinho, and L. Santos, “Design of microparticles containing natural antioxidants: Preparation, characterization and controlled release studies,” *Powder Technol.*, vol. 313, pp. 287–292, 2017.
- [136] J. H. Lee and Y. Yeo, “Controlled drug release from pharmaceutical nanocarriers,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 125, pp. 75–84, 2015.
- [137] A. F. Rogobete *et al.*, “New aspects of controlled release systems for local anaesthetics : A review,” *Trends Anaesth. Crit. Care*, vol. 9, no. 10, pp. 4–11, 2016.
- [138] S. Fredenberg, M. Wahlgren, M. Reslow, and A. Axelsson, “The mechanisms of drug release in poly(lactic-co-glycolic acid)-based drug delivery systems - A review,” *Int. J. Pharm.*, vol. 415, no.



- 1–2, pp. 34–52, 2011.
- [139] S. Saghazadeh *et al.*, “2018 Advanced drug delivery review-Drug delivery systems and materials for wound healing applications,” *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 127, pp. 138–166, 2018.
- [140] R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot, *Fenômenos de Transporte*, LTC. São Paulo, 2004.
- [141] B. Azeem, S. A. Irfan, K. KuShaari, A. N. Ford Versypt, R. Razali, and N. Mansor, “A review of mathematical modeling and simulation of controlled-release fertilizers,” *J. Control. Release*, vol. 271, pp. 45–54, 2017.
- [142] K. Mäder, E. Lehner, A. Liebau, and S. K. Plontke, “Controlled drug release to the inner ear: Concepts, materials, mechanisms, and performance,” *Hear. Res.*, vol. 368, pp. 49–66, 2018.
- [143] J. Siepmann, R. A. Siegel, and M. J. Rathbone, “Fundamentals and applications of controlled release drug delivery,” *Fundam. Appl. Control. Release Drug Deliv.*, pp. 1–594, 2012.
- [144] Y. Baena, M. Aragón, P. A. Sandoval, and J. E. Rosas, “Sistemas osmóticos de administración oral,” vol. 35, no. 2, pp. 192–211, 2006.
- [145] M. J. Lis, Ó. G. Carmona, C. G. Carmona, and F. M. Bezerra, “Inclusion complexes of citronella oil with β -cyclodextrin for controlled release in biofunctional textiles,” *Polymers (Basel)*, vol. 10, no. 12, pp. 1–14, 2018.
- [146] C. K. Sackett and B. Narasimhan, “Mathematical modeling of polymer erosion: Consequences for drug delivery,” *Int. J. Pharm.*, vol. 418, no. 1, pp. 104–114, 2011.
- [147] E. P. Holowka and S. K. Bhatia, *Drug delivery: Materials design and clinical perspective*. 2014.
- [148] A. N. Ford Versypt, D. W. Pack, and R. D. Braatz, “Mathematical modeling of drug delivery from autocatalytically degradable PLGA,” vol. 165, pp. 29–37, 2013.
- [149] C. M. Lopes, J. Manuel, S. Lobo, and P. Costa, “Formas farmacêuticas de liberação modificada : polímeros hidrofílicos,” vol. 41, 2005.
- [150] M. S. G. Filho, “Modelagem da Liberação Controlada de Fármacos Através de Modelos em Rede,” Universidade de Brasília, 2013.
- [151] R. Manadas, M. E. Pina, and F. Veiga, “A dissolução in vitro na previsão da absorção oral de fármacos em formas farmacêuticas de liberação modificada,” *Rev. Bras. Ciência do Solo*, vol. 38, no. 4, 2002.
- [152] J. M. Sousa Lobo and P. Costa, “Modeling and comparison of dissolution profiles,” *Eur. J. Pharm. Sci.*, vol. 13, pp. 123–133, 2001.
- [153] M. A. M. De Lyra *et al.*, “Sistemas matriciais hidrofílicos e mucoadesivos para liberação



- controlada de fármacos," *Lat. Am. J. Pharm.*, vol. 26, no. 5, pp. 784–793, 2007.
- [154] A. A. Rafati, A. Ebadi, S. Bavafa, and A. Nowroozi, "Kinetic study, structural analysis and computational investigation of novel xerogel based on drug-PEG/SiO₂ for controlled release of enrofloxacin," *J. Mol. Liq.*, vol. 266, pp. 733–742, 2018.
- [155] T. Higuchi, "Mechanism of sustained-action medication. Theoretical analysis of rate of release of solid drugs dispersed in solid matrices," *J. Pharm. Sci.*, vol. 5, pp. 1145–1149, 1963.
- [156] R. W. Korsmeyer, R. Gurny, E. Doelker, P. Buri, and N. Peppas, "Mechanism of release from porous hydrophilic polymers," *Int. J. Pharm.*, vol. 15, no. 1, p. 25, 1983.
- [157] J. Siepmann and F. Siepmann, "Mathematical modeling of drug delivery," *Int. J. Pharm.*, vol. 364, no. 2, pp. 328–43, 2008.
- [158] N. A. Peppas and B. Narasimhan, "Mathematical models in drug delivery: How modeling has shaped the way we design new drug delivery systems," *J. Control. Release*, vol. 190, pp. 75–81, 2014.
- [159] D. Suvakanta, M. Padala Narasimha, N. Lilakanta, and C. Prasanta, "Kinetic modeling on drug release from controlled drug delivery systems," *Acta Pol. Pharm. - Drug Res.*, vol. 67, no. 3, pp. 217–223, 2010.
- [160] P. J. C. Costa, "Avaliação in vitro da bioequivalência de formulações farmacêuticas," vol. 38, 2002.
- [161] S. Woranuch and R. Yoksan, "Eugenol-loaded chitosan nanoparticles: II. Application in bio-based plastics for active packaging," *Carbohydr. Polym.*, vol. 96, no. 2, pp. 586–592, 2013.
- [162] K. V. Jardim, G. A. Joanitti, R. B. Azevedo, and A. L. Parize, "Physico-chemical characterization and cytotoxicity evaluation of curcumin loaded in chitosan/chondroitin sulfate nanoparticles," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 56, pp. 294–304, 2015.
- [163] M. Filippa, M. I. Sancho, and E. Gasull, "Encapsulation of methyl and ethyl salicylates by β -cyclodextrin. HPLC, UV-vis and molecular modeling studies," *J. Pharm. Biomed. Anal.*, vol. 48, no. 3, pp. 969–973, 2008.
- [164] C. Butstraen and F. Salaün, "Preparation of microcapsules by complex coacervation of gum Arabic and chitosan," *Carbohydr. Polym.*, vol. 99, pp. 608–616, 2014.
- [165] F. M. Bezerra *et al.*, "Assessment of the delivery of citronella oil from microcapsules supported on wool fabrics," *Powder Technol.*, vol. 343, pp. 775–782, 2019.
- [166] E. Duhoranimana *et al.*, "Thermodynamic characterization of Gelatin–Sodium carboxymethyl cellulose complex coacervation encapsulating Conjugated Linoleic Acid (CLA)," *Food Hydrocoll.*,



- vol. 80, pp. 149–159, 2018.
- [167] M. C. Rodrigues da Cruz, J. L. Andreotti Dagostin, C. A. Perussello, and M. L. Masson, “Assessment of physicochemical characteristics, thermal stability and release profile of ascorbic acid microcapsules obtained by complex coacervation,” *Food Hydrocoll.*, vol. 87, pp. 71–82, 2019.
- [168] M. A. Teixeira, O. Rodríguez, S. Rodrigues, I. Martins, and A. E. Rodrigues, “A case study of product engineering: Performance of microencapsulated perfumes on textile applications,” *Bioeng. food Nat. Prod.*, vol. 20, pp. 1–12, 2011.
- [169] American Association of Textile Chemists and C, “AATCC TM61:2013 Colorfastness to Laundering: Accelerated,” USA, 2013.
- [170] B. Unal, Z. Durmus, H. Kavas, A. Baykal, and M. S. Toprak, “Synthesis, conductivity and dielectric characterization of salicylic acid-Fe₃O₄ nanocomposite,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 123, no. 1, pp. 184–190, 2010.
- [171] E. C. Yost, M. I. Tejedor-Tejedor, and M. A. Anderson, “In Situ CIR-FTIR Characterization of Salicylate Complexes at the Goethite/Aqueous Solution Interface,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 24, no. 6, pp. 822–828, 1990.
- [172] V. B. de Souza *et al.*, “Functional properties and encapsulation of a proanthocyanidin-rich cinnamon extract (*Cinnamomum zeylanicum*) by complex coacervation using gelatin and different polysaccharides,” *Food Hydrocoll.*, vol. 77, pp. 297–306, 2018.
- [173] Y. F. Qian, K. H. Zhang, F. Chen, Q. F. Ke, and X. M. Mo, “Cross-linking of gelatin and chitosan complex nanofibers for tissue-engineering scaffolds,” *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, vol. 22, no. 8, pp. 1099–1113, 2011.
- [174] Y.-R. Kang, Y.-K. Lee, Y. J. Kim, and Y. H. Chang, “Characterization and storage stability of chlorophylls microencapsulated in different combination of gumfile:///C:/Users/SANDRA/Desktop/Protective Effects of Chlorogenic Acid on Paraquat induced Oxidative Stress in Rats.pdf Arabicfile:///C:/Users/SANDRAfi,” *Food Chem.*, vol. 272, pp. 337–346, 2019.
- [175] Y. Li, X. Zhang, N. Sun, Y. Wang, and S. Lin, “Formation and evaluation of casein-gum arabic coacervates via pH-dependent complexation using fast acidification,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 120, pp. 783–788, 2018.
- [176] H. Espinosa-Andrews, O. Sandoval-Castilla, H. Vázquez-Torres, E. J. Vernon-Carter, and C. Lobato-Calleros, “Determination of the gum Arabic-chitosan interactions by Fourier Transform



- Infrared Spectroscopy and characterization of the microstructure and rheological features of their coacervates," *Carbohydr. Polym.*, vol. 79, no. 3, pp. 541–546, 2010.
- [177] A. Ali, S. A. Ganie, and N. Mazumdar, "A new study of iodine complexes of oxidized gum arabic: An interaction between iodine monochloride and aldehyde groups," *Carbohydr. Polym.*, vol. 180, pp. 337–347, 2018.
- [178] Q. Hu, T. Wang, M. Zhou, J. Xue, and Y. Luo, "Formation of redispersible polyelectrolyte complex nanoparticles from gallic acid-chitosan conjugate and gum arabic," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 92, pp. 812–819, 2016.
- [179] S. Hayat and A. Ahmad, *Salicylic Acid: A plant hormone*, Springer. India, 2007.
- [180] Y. Lv, X. Zhang, S. Abbas, and E. Karangwa, "Simplified optimization for microcapsule preparation by complex coacervation based on the correlation between coacervates and the corresponding microcapsule," *J. Food Eng.*, vol. 111, no. 2, pp. 225–233, 2012.
- [181] M. J. Zohuriaan and F. Shokrolahi, "Thermal studies on natural and modified gums," *Polym. Test.*, vol. 23, no. 5, pp. 575–579, 2004.
- [182] R. M. A. Daoub, A. H. Elmubarak, M. Misran, E. A. Hassan, and M. E. Osman, "Characterization and functional properties of some natural Acacia gums," *J. Saudi Soc. Agric. Sci.*, vol. 17, no. 3, pp. 241–249, 2018.
- [183] E. K. Silva, V. M. Azevedo, R. L. Cunha, M. D. Hubinger, and M. A. A. Meireles, "Ultrasound-assisted encapsulation of annatto seed oil: Whey protein isolate versus modified starch," *Food Hydrocoll.*, vol. 56, pp. 71–83, 2016.
- [184] E. F. De Matos, B. S. Scopel, and A. Dettmer, "Citronella essential oil microencapsulation by complex coacervation with leather waste gelatin and sodium alginate," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 2, pp. 1989–1994, 2018.
- [185] X. Fei *et al.*, "Microencapsulation mechanism and size control of fragrance microcapsules with melamine resin shell," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 469, pp. 300–306, 2015.
- [186] I. D. Alvim and C. R. F. Grosso, "Microparticles obtained by complex coacervation: influence of the type of reticulation and the drying process on the release of the core material," *Ciência e Tecnol. Aliment.*, vol. 30, no. 4, pp. 1069–1076, 2010.
- [187] J. Liu, C. Liu, Y. Liu, M. Chen, Y. Hu, and Z. Yang, "Study on the grafting of chitosan-gelatin microcapsules onto cotton fabrics and its antibacterial effect," *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 109, pp. 103–108, 2013.



- [188] T. Ma, H. Zhao, J. Wang, and B. Sun, "Effect of processing conditions on the morphology and oxidative stability of lipid microcapsules during complex coacervation," *Food Hydrocoll.*, vol. 87, no. 11, pp. 637–643, 2019.
- [189] C. C. Müller-Goymann, "Physicochemical characterization of colloidal drug delivery systems such as reverse micelles, vesicles, liquid crystals and nanoparticles for topical administration," *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, vol. 58, no. 2, pp. 343–356, 2004.
- [190] C. S. Favaro-Trindade, S. C. Pinho, and G. A. Rocha, "Revisão: Microencapsulação de ingredientes alimentícios," *Rev. Agrogeoambiental*, vol. 11, pp. 103–112, 2008.
- [191] C. P. Chang, T. K. Leung, S. M. Lin, and C. C. Hsu, "Release properties on gelatin-gum arabic microcapsules containing camphor oil with added polystyrene," *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 50, no. 2, pp. 136–140, 2006.
- [192] A. Madene, M. Jacquot, J. Scher, and S. Desobry, "Flavour encapsulation and controlled release - A review," *Int. J. Food Sci. Technol.*, vol. 41, no. 1, pp. 1–21, 2006.
- [193] M. Rehan, S. Zaghloul, F. A. Mahmoud, A. S. Montaser, and A. Hebeish, "Design of multi-functional cotton gauze with antimicrobial and drug delivery properties," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 80, pp. 29–37, 2017.
- [194] J. Hu, M. Chen, Z. Xiao, and J. Zhang, "Sustained-release properties of cotton fabrics impregnated with nanotuberos fragrance," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, no. 12, pp. 1–9, 2015.
- [195] A. K. Samanta, T. R. Kar, A. Mukhopadhyay, D. Shome, and A. Konar, "Eco-friendly salt-free reactive dyeing of cotton (muslin) fabric after cationization with amino acid from soya," *Text. Res. J.*, vol. 86, no. 20, pp. 2179–2192, 2016.
- [196] M. Mihailiasa, F. Caldera, J. Li, R. Peila, A. Ferri, and F. Trotta, "Erratum: Corrigendum to 'Preparation of functionalized cotton fabrics by means of melatonin loaded β -cyclodextrin nanosponges' (Carbohydrate Polymers (2016) 142 (24–30))," *Carbohydr. Polym.*, vol. 151, p. 1279, 2016.
- [197] Z. H. Ma, D. G. Yu, C. J. Branford-White, H. L. Nie, Z. X. Fan, and L. M. Zhu, "Microencapsulation of tamoxifen: Application to cotton fabric," *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 69, no. 1, pp. 85–90, 2009.
- [198] M. Parvinzadeh, R. Assefipour, and A. Kiumarsi, "Biohydrolysis of nylon 6,6 fiber with different proteolytic enzymes," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 94, no. 8, pp. 1197–1205, 2009.
- [199] J. Pajnik *et al.*, "Functionalization of polypropylene, polyamide and cellulose acetate materials



- with pyrethrum extract as a natural repellent in supercritical carbon dioxide,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 136, pp. 70–81, 2018.
- [200] D. Marković, S. Milovanović, K. De Clerck, I. Zizovic, D. Stojanović, and M. Radetić, “Development of material with strong antimicrobial activity by high pressure CO₂ impregnation of polyamide nanofibers with thymol,” *J. CO₂ Util.*, vol. 26, pp. 19–27, 2018.
- [201] E. C. Menchaca-Campos, L. A. Díaz-Alejo, R. Sosa-Fonseca, M. A. García-Sánchez, and J. Uruchurtu Chavarín, “ Effects of the Addition of Ortho - and Para -NH₂ Substituted Tetraphenylporphyrins on the Structure of Nylon 66 ,” *Int. J. Polym. Sci.*, vol. 2013, pp. 1–14, 2013.
- [202] M. Sadeghi-kiakhani and S. Safapour, “Journal of Industrial and Engineering Chemistry Improvement of dyeing and antimicrobial properties of nylon fabrics modified using chitosan-poly (propylene imine) dendreimer hybrid,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 33, pp. 170–177, 2016.
- [203] F. Vahabzadeh, M. Zivdar, and A. Najafi, “Microencapsulation of Orange Oil by Complex Coacervation and its Release Behavior,” *IJE Trans. B Appl.*, vol. 17, no. 4, pp. 333–342, 2004.
- [204] C. Dima, L. Pătrașcu, A. Cantaragiu, P. Alexe, and Ș. Dima, “The kinetics of the swelling process and the release mechanisms of Coriandrum sativum L. essential oil from chitosan/alginate/inulin microcapsules,” *Food Chem.*, vol. 195, pp. 39–48, 2016.
- [205] K. Ramya and V. Maheshwari, “Development of eco friendly mosquito repellent fabric finished with andrographis paniculata plant extracts,” *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.*, vol. 6, no. 5, pp. 115–117, 2014.
- [206] G. Thilagavathi and S. K. Bala, “Microencapsulation of herbal extracts for microbial resistance in healthcare textiles,” *Indian J. Fibre Text. Res.*, vol. 32, no. 3, pp. 351–354, 2007.