

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ARTES, CIÊNCIAS E HUMANIDADES
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TÊXTIL E MODA**

DANIELA APARECIDA DOS SANTOS

Funcionalização de substrato têxtil com partículas poliméricas carregadas com repelente visando proteção contra o mosquito *Aedes aegypti*

São Paulo

2021

DANIELA APARECIDA DOS SANTOS

Funcionalização de substrato têxtil com partículas poliméricas carregadas com repelente visando proteção contra o mosquito *Aedes aegypti*

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Escola de Artes, Ciências e Humanidades da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciência do Programa de Pós-Graduação em Têxtil e Moda.

Versão corrigida contendo as alterações solicitadas pela comissão julgadora em 01 de dezembro de 2020. A versão original encontra-se em acervo na Biblioteca da EACH/USP e na Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da USP (BDTD), de acordo com a Resolução CoPGr6018, de 13 de outubro de 2011.

Área de Concentração:

Têxtil e Moda

Orientadora:

Profa. Dra. Sirlene Maria da Costa

Coorientador:

Dr. Adriano Marim de Oliveira

São Paulo

2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

CATALOGAÇÃO-NA-PUBLICAÇÃO

(Universidade de São Paulo. Escola de Artes, Ciências e Humanidades. Biblioteca)

CRB 8- 4936

Santos, Daniela Aparecida dos

Funcionalização de substrato têxtil com partículas poliméricas carregadas com repelente visando proteção contra o mosquito *Aedes aegypti* / Daniela Aparecida dos Santos ; orientadora, Sirlene Maria da Costa ; coorientador Adriano Marim de Oliveira. – 2021

110 f : il

Dissertação (Mestrado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Têxtil e Moda, Escola de Artes, Ciências e Humanidades, Universidade de São Paulo, em 2020
Versão corrigida

1. Tecnologia têxtil. 2. Repelentes. 3. Tecidos (Indústria têxtil. 4. *Aedes*. I. Costa, Sirlene Maria da, orient. II. Oliveira, Adriano Marim, coorient. III. Título.

CDD 22.ed. –.677

“Dedico este trabalho primeiramente a Deus, por ser essencial em minha vida e aos meus pais os dois maiores incentivadores das realizações dos meus sonhos. Muito obrigada.”

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus e aos meus pais José João e Márcia Lúcia que acreditaram no meu sonho e me deram forças todos os dias. Aos meus filhos que respeitaram meus momentos de reclusão Thaina e Yan, obrigada pelo amor. Ao meu marido Fábio Fernandes de Oliveira, obrigada por ser meu companheiro e entender a minha dedicação.

Agradeço aos meus queridos mestres profa. Dra. Sirlene Maria da Costa e prof. Dr. Adriano Marim de Oliveira que se dedicaram a ensinar e compartilhar todo o seu conhecimento.

A todos do IPT que foram inacreditavelmente incríveis, pessoas que disponibilizaram seus laboratórios para me ajudar com a maior boa vontade, Ma. Kelly Cristina Manhani, Me. Douglas da Silva Santos, Dra. Helena Correa de Araújo Gomes, Ma. Marília Santos Menossi, Dra. Natalia Neto Pereira Cerize, Me. Fernando Soares de Lima, Me. Fernando Pugliesi, Vagner Luis Kioroglo e não posso deixar de agradecer a empresa MERCK pelo apoio.

Em especial a profa. Dra. Margareth de Lara Capurro-Guimarães do ICB-USP pelos testes biológicos.

Agradeço a todos que contribuíram, direta ou indiretamente para a realização desse sonho.

Meu muito obrigada.

RESUMO

SANTOS, Daniela Aparecida dos. **Funcionalização de substrato têxtil com partículas poliméricas carregadas com repelente visando proteção contra o Mosquito *Aedes aegypti***. 2021. 110f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Artes, Ciências e Humanidades, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020. Versão corrigida.

Atualmente, estratégias alternativas e inovadoras para o controle de arbovírus (por exemplo, vírus da dengue e vírus Zika transmitidos por mosquitos) por meio do controle de vetores devem ser desenvolvidas, pois promoveriam a prevenção de epidemias recentes. Uma possibilidade de proteção contra essas transmissões é o desenvolvimento de vacinas e / ou antivirais seguras e eficazes para prevenir ou tratar a infecção por arbovírus. Entretanto, nenhuma dessas estratégias alternativas foram licenciadas ou estão disponíveis atualmente. O objetivo deste trabalho foi produzir partículas carregadas com o repelente IR3535® (etil butilacetilaminopropionato) para aplicação em substratos têxteis. Os encapsulados foram produzidos pela técnica polimerização em emulsão sem o uso de surfactantes ou coloides protetores e caracterizados quanto ao tamanho de partícula, por meio de análise de espalhamento dinâmico de luz, medição de potencial zeta, teor de sólido, microscopia eletrônica de varredura, termogravimetria e espectroscopia Raman. Posteriormente, tecidos de malha de algodão foram impregnados com as partículas carregadas com repelente e suas propriedades foram avaliadas por colorimetria instrumental e visual e testes de repelência. Os resultados mostraram que as partículas carregadas com repelente foram obtidas em escala submicrométrica e nanoesferas livres de repelente em escala nanométrica, ambas com potencial zeta negativo, formato esférico e estrutura uniforme. A formação do produto encapsulado com 12,3% de IR3535® foi confirmada por cromatografia líquida de alta eficiência, demonstrando a eficácia do processo de encapsulação. A repelência ao mosquito *Aedes aegypti* foi revelada por meio de testes *in vivo* realizados nos substratos têxteis. Os resultados indicaram que o uso de substratos têxteis impregnados com submicropartículas carregadas com repelente de insetos é um sistema promissor de proteção contra o mosquito *Aedes aegypti*.

Palavras-chave: Têxtil técnico. Partículas poliméricas. Repelente de insetos. Polimerização em emulsão.

ABSTRACT

SANTOS, Daniela Aparecida dos. **Functionalization of textile substrates with repellent-loaded particles for protection against *Aedes aegypti* mosquitoes.** 2021. 110f. Dissertation (Master of Science) - Escola de Artes, Ciências e Humanidades, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020. Corrected version.

Currently, alternative and innovative strategies for the control of arboviruses (e.g., dengue virus and Zika virus transmitted by mosquitoes) through vector control must be developed, as they would promote the prevention of recent epidemics. A possibility of protection against these transmissions is the development of safe and effective vaccines and/or antiviral drugs to prevent or treat arbovirus infection. However, at present, none of these alternative strategies have been licensed or are currently available. The objective of this study was to produce particles loaded with the IR3535® (ethyl butylacetylaminopropionate) repellent for application on textile substrates. The encapsulated were prepared by emulsion polymerization without the use of surfactants or protective colloids and characterized through dynamic light scattering analysis, zeta potential measurement, solid content calculation, scanning electron microscopy, thermogravimetry, and Raman spectroscopy. Subsequently, cotton knitted fabrics were impregnated with the repellent-loaded particles and their properties were evaluated by instrumental and visual colorimetry and repellency testing. The results showed that the encapsulated particles were obtained with submicrometer-scale sizes and repellent-free nanospheres with nanometer-scale size, both having a negative zeta potential, a spherical shape, and a uniform structure. The formation of the encapsulated product with 12.3% IR3535® was confirmed by high performance liquid chromatography, demonstrating the effectiveness of the encapsulation process. The repellency against *Aedes aegypti* mosquitoes was revealed through in vivo tests performed on the textile substrates. The results indicated that the use of textile substrates impregnated with insect-repellent-loaded submicroparticles is a promising system for protection against *Aedes aegypti* mosquitoes.

Keywords: Technical textile. Polymeric particles. Insect repellent. Emulsion polymerization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Uso de nanotecnologia na cadeia produtiva têxtil.....	26
Figura 2 - Tamanhos de fibras têxteis em macro, micro ou nano.....	27
Figura 3 - Classificação de nanopartículas.....	32
Figura 4 - Esquema da polimerização por emulsão	33
Figura 5 - Mecanismos de estabilização	34
Figura 6 - Esquema de uma emulsão Pickering e uma emulsão clássica (à base de surfactante)	35
Figura 7 - Reator convencional para polimerização	37
Figura 8 - Dispersão coloidal de dióxido de silício em meio aquoso	37
Figura 9 - Início da polimerização	37
Figura 10 - Formação de partículas poliméricas carregadas com repelente de mosquitos.....	38
Figura 11 – Morfologia básica de um mosquito <i>Ae. aegypt</i> adulto.....	39
Figura 12 – Comportamento do mosquito em relação ao CO ₂	39
Figura 13 - Ciclos de transmissão da infecção por Zika vírus	41
Figura 14 - Infecção por Zika vírus Transmissão vertical.	41
Figura 15 - Classificação de acabamento têxtil	49
Figura 16 - Classificação de acabamento têxtil.....	50
Figura 17 - Esquema de alguns equipamentos utilizados para aplicação de acabamentos funcionais químicos.	51
Figura 18 - Classificação de nanoacabamento têxtil.....	53
Figura 19 - Técnicas de aplicação de nanoacabamento em têxteis.....	55
Figura 20 - Tecido de meia malha na cor branco	61
Figura 21 – Efeito <i>Tyndall</i>	63
Figura 22 – Analisador de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS).....	63
Figura 23 – Analisador de potencial ZETA.....	64
Figura 24 – Peagâmetro Mettler	65
Figura 25 – Analisador de umidade por infravermelho.....	65
Figura 26 – Termobalança TGA.....	66
Figura 27 – Calorímetro de Varredura (DSC).....	67
Figura 28 – Espectrofotômetro Raman	67
Figura 29 – Mini <i>Sputter Coater</i>	68
Figura 30 - Cromatógrafo HPLC.....	70

Figura 31 - Permeabilímetro ao ar.....	72
Figura 32 - Polymat Ahiba e caneca de aço.....	73
Figura 33 -Espectrofotômetro Colorímetro UltraScan PRO.....	74
Figura 34 - Esquema de delineamento experimental	75
Figura 35 - Estrutura do aparato do experimento.....	76
Figura 36 – Aspecto azulado do Encapsulado 2	77
Figura 37 – Comparação entre as curvas de TG do Encapsulado 1, Encapsulado 2 e Nanoesfera.....	80
Figura 38 - Comparação entre as curvas de DSC do Encapsulado 1, Encapsulado 2 e Nanoesfera.....	81
Figura 39 - Comparação entre os espectros Raman (radiação excitante em 532,0 nm) do Encapsulado 2, composto ativo e Nanoesfera em toda região espectral.....	82
Figura 40 - Comparação entre os espectros Raman (radiação excitante em 532,0 nm) da Encapsulado 2, composto ativo e Nanoesfera na região baixa (2000-200 cm ⁻¹). 82	
Figura 41 - Espectro Raman (radiação excitante em 532,0 nm) de uma solução recém-preparada (Encapsulado 2) e de uma solução armazenada por 45 dias (Encapsulado 1).	83
Figura 42 - Imagem microscópica obtida por MEV do Encapsulado 2 (a) em escala nanométrica (50.000x) (b) em escala submicrométrica (20.000x).....	84
Figura 43 - Imagem microscópica obtida por MEV da Nanoesfera.	84
Figura 44 - Imagem microscópica obtida por MEV do tecido de malha sem impregnação do Encapsulado 2.....	85
Figura 45 - Imagem microscópica obtida por MEV do tecido de malha impregnado com o Encapsulado 2.....	85
Figura 46 - Padrões da curva de calibração	86
Figura 47 - cromatogramas da Encapsulado 1, Encapsulado 2 e Encapsulado 2 com adição de padrão e Nanoesfera.	87
Figura 48 - Estrutura de padronagem de malha jersey ou meia malha.....	88
Figura 49 -Tecido de malha e tecido de gaze utilizados no experimento.....	90
Figura 50 - Teste de proteção do repelente <i>in vivo</i>	90

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Distribuição de locais de picada de <i>Ae. aegypti</i> em diferentes regiões do corpo humano	40
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Formulações das sínteses	62
Tabela 2 - Formulação da síntese de partículas poliméricas carregadas com repelente de mosquitos	62
Tabela 3 - Curva de calibração	69
Tabela 4 - Resultados obtidos das análises de DLS e aspecto visual dos encapsulados	77
Tabela 5 - Parâmetros de dispersividade e estabilidade	78
Tabela 6 - Resultados da análise do potencial zeta e do tamanho de partícula do Encapsulado 3.....	78
Tabela 7 - Resultados obtidos das análises de potencial ZETA.....	78
Tabela 8 - Resultados obtidos das análises de pH	79
Tabela 9 - Teor de sólidos calculado.....	79
Tabela 10 - Teor de sólidos e eficiência de polimerização.....	79
Tabela 11 - Teor experimental da concentração de IR das partículas poliméricas carregadas com repelente de mosquitos	86
Tabela 12 - Padronagem e composição.....	88
Tabela 13 - Resultados das análises de permeabilidade ao ar e Massa por unidade de área.....	89
Tabela 14 - Avaliação colorimétrica instrumental do tecido de malha na cor branca antes e após aplicação do Encapsulado 2	89

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

2D	Duas dimensões
3D	Três dimensões
A / O	Emulsões do tipo óleo em água com fase externa oleosa
a.C.	Antes de Cristo
AATCC TM	<i>American Association of Textile Chemists and Colorists</i>
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
<i>Ae. Aegypti</i>	<i>Aedes aegypti</i>
ALD	Deposição por camada atômica
CMC	Concetração crítica micelar
CNT	Nanotubos de carbono
CVD	Deposição química em fase vapor
d.C.	Depois de Cristo
DEET	Ativo repelente de insetos N, N-dimetil-meta-toluamida
DMEM	Dulbecco modification of Minimum Essential Media
DLS	Espalhamento dinâmico de luz
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
EBAAP	Ativo repelente de insetos IR3535® ou Butilacetilaminopropionato de etila
EPA	Agência de proteção ambiental dos EUA
FDA	Administração de comidas e remédios
FMDs	Micro-dispensadores funcionais
FOB	Free On Board
GNF	Nanofibras de grafite
HAN	Rede doméstica
HEMA	Metacrilato de 2-hidroxieta
HPLC	Cromatográficas líquida de alta eficiência
IEMI	Inteligência de mercado
In vitro	Testes biológicos realizados em ambiente controlado e fechado de um laboratório geralmente em recipientes de vidro
In Vivo	Testes biológicos realizados em um organismo ou em tecido vivo
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de SP
IR3535®	Ativo repelente de insetos EBAAP ou Butilacetilaminopropionato de etila
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
KBR 3023	Ativo repelente de insetos Icaridina ou 1- (1-metilpropoxicarbonil) -2- (2-hidroxieta) piperidina
Kc	Constantes de complexação

Kd	Constantes de descomplexação
M-3535	Ativo repelente de insetos EBAAP ou IR3535® ou Butilacetilaminopropionato de etila
ME	Microencapsulação
MEMS	Micro-eleto-mecânicos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MMA	Metacrilato de Metila
NNI	<i>National Nanotechnology Initiative</i>
NVD	Deposição de nanopartículas por vapor
NVH	Ruído, vibração e aspereza
O/A	Emulsões do tipo óleo em água com fase externa aquosa
p/p	peso/peso
PAN	área de rede pessoal
pH	Potencial Hidrogeniônico
PMD	p-mentano-3, 8-diol
SC	Sílica coloidal
SEI	Imagens formadas por elétrons secundários
SBF	Soro fetal bovino
StySS	Estireno Sulfonato de Sódio
TG	Análise termogravimétrica
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1 TÊXTEIS TÉCNICOS.....	20
3.2 TÊXTEIS COM NANOTECNOLOGIA.....	25
3.3 ESTUDOS DAS CONDIÇÕES DE OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS.....	31
3.3.1 Nanopartículas	31
3.3.2 Processos de encapsulação	32
3.3.2.1 Mecanismos de polimerização de emulsões.....	32
3.3.2.3 Formação de partículas poliméricas carregadas com repelente de mosquitos via polimerização em emulsão.....	36
3.4 <i>AEDES AEGYPT</i>	38
3.5 REPELENTES DE MOSQUITOS.....	38
3.6 MÉTODOS DE ACABAMENTOS ESPECIAIS EM TÊXTEIS.....	49
3.7 LIBERAÇÃO DE ATIVOS EM ENCAPSULADOS.....	55
3.7.1 Sistemas de liberação	57
3.7.1.1 Liberação imediata.....	57
3.7.1.3 Liberação desencadeada ou retardada.....	58
3.7.1.5 Liberação controlada por difusão.....	59
3.7.1.6 Liberação osmótica controlada.....	60
3.7.1.7 Liberação controlada por distribuição.....	60
4 METODOLOGIA	61
4.1 MATERIAIS.....	61
4.2 SUBSTRATOS TÊXTEIS.....	61
4.3 ESTUDOS DAS CONDIÇÕES DE OBTENÇÃO DOS ENCAPSULADOS.....	62
4.4 CARACTERIZAÇÕES DOS ENCAPSULADOS.....	63
4.4.1 Análise de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)	63
4.4.2 Análise de potencial ZETA	64
4.4.3 Determinação do pH	64

4.4.4 Teor de sólidos	65
4.4.5 Análise de Termogravimetria (TG)	66
4.4.6 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)	66
4.4.7 Espectroscopia Raman	67
4.4.8 Imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	68
4.4.9 Análises Cromatográficas líquida de alta eficiência (HPLC)	68
4.4.9.1 Método analítico	68
4.4.9.2 Padrões e curva de calibração	69
4.4.9.3 Preparo das amostras	69
4.4.9.4 Recuperação de padrão na amostra	70
4.4.10 Teste de Citotoxicidade	70
4.5 CARACTERIZAÇÕES DE SUBSTRATOS TÊXTEIS	71
4.5.1 Determinação da estrutura do Tecido (Padronagem)	71
4.5.2 Composição dos artigos têxteis	71
4.5.3 Massa por unidade de área (gramatura)	71
4.6 APLICAÇÃO DOS ENCAPSULADO NOS SUBSTRATOS TÊXTEIS	72
4.6.1 Preparação e Pré-lavagem das amostras	72
4.6.2 Impregnação dos encapsulados nos tecidos utilizando Ahiba	72
4.6.3 Avaliação da mudança da cor de acordo com os métodos da ISO	73
4.6.4 Teste de proteção do repelente <i>in vivo</i>	74
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ENCAPSULADOS	77
5.1.1 Análise de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)	77
5.1.2 Análise de potencial ZETA	78
5.1.3 Determinação do pH	79
5.1.4 Teor de sólidos	79
5.1.5 Análise de Termogravimetria (TG)	80
5.1.6 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)	80
5.1.7 Espectroscopia Raman	81
5.1.8 Imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	83
5.1.9 Análises Cromatográficas líquida de alta eficiência (HPLC)	85
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS TÊXTEIS	88
5.2.1 Composição dos artigos têxteis e Padronagem	88
5.2.2 Massa por unidade de área e Permeabilidade ao ar	89

5.2.3 Análise colorimétrica instrumental e visual.....	89
6 CONCLUSÃO	91
7 PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS	92
REFERÊNCIAS.....	93
ANEXO A – APROVAÇÃO DO CEUA	103
ANEXO B – LINEARIDADE DA ANÁLISE DE HPLC - BASE ANVISA	105

1 INTRODUÇÃO

O progresso tanto nas técnicas de encapsulamento quanto nos materiais utilizados tem contribuído para desenvolvimento dos chamados têxteis técnicos. Várias funcionalidades têm sido introduzidas aos têxteis utilizando a técnica de encapsulamento, como a termorregulação, retardante de chama, proteção contra insetos, proteção ultravioleta (UV), antibacteriana, e sistemas de entrega de medicamentos dependendo dos materiais aplicados no núcleo e/ou casca (MONTAZER; HARIFI, 2018a).

A microencapsulação é definida como uma tecnologia para empacotar sólidos, líquidos ou materiais gasosos em cápsulas seladas cuidadosamente e que podem liberar seu conteúdo a taxas controladas em condições específicas. É uma tecnologia inovadora que tem sido usada com considerável sucesso nas indústrias farmacêutica, cosmética e alimentícia. Várias técnicas já foram empregadas para formar as microcápsulas, incluindo *spray drying*, *spraycooling*, coacervação, extrusão, centrífuga, recobrimento e leiteo fluidizado, lipossomas e complexação por inclusão (FAVARO-TRINDADE; PINHO; ROCHA, 2008).

Industrialmente diversas técnicas de microencapsulação já foram relatadas, dentre as quais a secagem por atomização é a mais utilizada devido ao seu baixo custo, flexibilidade e facilidade de escalonamento (WANG, 2018).

Essa técnica foi desenvolvida na indústria de papel na década de 1940. A indústria farmacêutica descobriu o potencial da microencapsulação (ME) como técnica para controlar a liberação de compostos instáveis na década de 1970 (ANAND, et al., 2010).

A liberação dos ativos encapsulados *in vitro* depende de uma grande variedade de fatores, tais como a concentração e características físico-químicas do ativo (particularmente a sua solubilidade e coeficiente de partição óleo/água); natureza, degradabilidade, peso molecular e concentração do polímero, a cristalinidade do polímero e do fármaco, distribuição do fármaco, porosidade da esfera; a microestrutura do polímero sólido quando re-precipitado, a natureza do óleo, o tamanho da cápsula, das condições do ensaio de liberação *in vitro* (pH do meio, temperatura, tempo de contato, entre outros) e das condições do método de preparação (FREIBERG, 2004; MORA-HUERTAS et al., 2010).

Além das microcápsulas também são utilizadas nanocápsulas e nanoesferas. Geralmente, as nanopartículas são definidas como partículas coloidais sólidas que incluem nanoesferas e nanocápsulas, portanto as nanoesferas são partículas maciças

que consistem em uma rede polimérica contínua e as nanocápsulas apresentam uma estrutura de núcleo-invólucro, com um núcleo líquido cercado por um invólucro de polímero. Nanopartículas podem ser preparadas de acordo com vários métodos que foram desenvolvidos nos últimos 30 anos, porém todos os métodos podem ser classificados em dois grupos (ANAND, et al., 2010; SWARBRICK, 2007). Para produzir nanopartículas são adotadas duas abordagens básicas: método de cima para baixo (*Top-down*) e método de baixo para cima (*Bottom-up*). O método de cima para baixo que utiliza ferramentas de nanofabricação transformando materiais com dimensões maiores em materiais com escala nanométrica e o método de baixo para cima utiliza a automontagem de átomos ou pequenas moléculas de monômero/polímero em materiais com escala nanométrica (JEYARAJ, et al., 2019; BISWAS, et al., 2012).

Segundo Nelson (2001) existem algumas razões como: poder transformar líquidos em pó, para evitar aglomeração e melhorar a mistura, proteger os ativos da oxidação, calor, acidez, alcalinidade, umidade ou evaporação, para impedir que os ingredientes interajam com outros compostos no sistema e que ocorra degradação ou polimerização e para mascarar o sabor ou odores desagradáveis.

Os materiais têxteis apresentam características importantes e um longo registro histórico na proteção do ser humano contra condições agressivas naturais ou provocadas, isso inclui, condições ambientais extremas, como calor, frio, chuva, vento, luz solar, ou mais, perigoso agente químico ou biológico (MONTAZER; HARIFI, 2018b).

A produção de encapsulados para serem incorporados na funcionalização de materiais têxteis para oferecer efeito de proteção de longa duração, tem-se mostrado relevante. Além da propriedade de proteção, o têxtil deve apresentar características de conforto e respirabilidade, juntamente com custo acessível. Esses recursos para funcionalização dos têxteis estão sendo conseguidos graças à introdução da nanotecnologia na indústria de acabamento têxtil. Os acabamentos de proteção contra insetos podem ser preparados para garantir a segurança do usuário contra vários tipos de mosquitos e, posteriormente, também proteger de doenças como malária e dengue. Materiais de proteção como redes, mosquiteiros, ou tapetes com acabamento a prova de traças podem ser desenvolvidos (MONTAZER; HARIFI, 2018b).

Ativos repelente de insetos como o éster etílico do ácido 3- (n-n-butil-n-acetilaminopropionico) (IR3535®) são voláteis em preparações tópicas, com durabilidade limitada, uma forma de reduzir a taxa de evaporação destes é utilizando a micro/nanoencapsulação que podem ser aplicados em substratos têxteis de cinco

maneiras comuns: *padding*, *coating*, imersão, impressão e pulverização (SOLOMON et al., 2012; MONTAZER; HARIFI, 2018b).

XIN e WANG (2018) relataram que a permetrina pode ser incorporada no monofilamento de polietileno durante a fusão do polímero no processo de fiação. Além da incorporação direta em uma fibra sintética, a função de repelente de insetos também pode ser aplicada a vários materiais têxteis por métodos convencionais de acabamento têxtil, como *dip-pad-dry-cure* (imersão- homogeneização-secagem-cura), acabamento para vestuário, *dip-spin-dry* (imersão-centrifugação-secagem) e tecnologias de acabamento por pulverização usando agentes repelentes de insetos.

Os nanoencapsulados são nanopartículas, que apresentam tamanho geralmente em torno de 5-10 nm com um limite de até 1.000 nm, embora a faixa geralmente obtida seja de 100–500 nm (MORA-HUERTAS et al., 2010; BOVERHOF et al., 2015). O núcleo consiste em partículas com propriedades específicas ou componentes quimicamente reativos, em que fluidos, gases ou materiais sólidos podem ser armazenados. A “casca” pode variar de permeável a totalmente impermeável. Ela protege o núcleo e atua como controlador de liberação do ativo encapsulado (ANAND et al., 2010).

As nanopartículas foram capazes de atingir com sucesso o direcionamento de muitas drogas (antibióticos, citostáticos, peptídeos e proteínas, ácidos nucleicos, etc.). Além disso, as nanopartículas foram capazes de proteger as drogas contra a degradação química e enzimática e tiveram capacidade de reduzir os efeitos colaterais de algumas drogas ativas (SWARBRICK, 2007).

Este trabalho teve como objetivo encapsular o princípio ativo IR3535® por meio da técnica de polimerização em emulsão. Os encapsulados foram posteriormente incorporados em substratos têxteis, visando propriedades de repelência a insetos.

2 OBJETIVOS

O principal objetivo deste estudo foi produzir encapsulado com o repelente IR3535® para aplicação em substratos têxteis.

Visando atingir o objetivo geral, foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- Preparar os encapsulados utilizando a técnica de polimerização em emulsão;
- Caracterizar os encapsulados desenvolvidos por análise de Termogravimetria (TG e DSC), espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), tamanho das partículas por DLS e potencial Zeta;
- Comprovar a concentração do IR3535® nos encapsulados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC);
- Aplicar os encapsulados com IR3535® em substrato têxtil;
- Avaliar o efeito de repelência contra mosquitos *Ae. aegypti*.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 TÊXTEIS TÉCNICOS

Os têxteis desempenham cada vez mais um papel indispensável em nossa vida cotidiana. Em 2016, o mercado de têxteis e vestuário gerou mais de 2 trilhões de euros em nível global (WALTER, 2016).

No Brasil, apesar da crise econômica que o País vem passando, o setor de vestuário obteve vendas 426,7 milhões de peças em abril de 2019, o que representa valores de R\$ 15,3 bilhões (IEMI, 2019).

Embora o cenário do país não pareça muito promissor, o setor de têxteis técnicos, que é um campo que depende de muitas pesquisas e inovações tecnológicas, vem aos poucos ganhando mercado (MENON, 2011). No Brasil a balança comercial do setor têxtil e confecção do Brasil registrou de janeiro a junho de 2020 valores de 1.712.044 (US\$ 1000 (Free On Board (FOB¹))) para exportação e 2.287.581 (US\$ 1000 FOB) de importação, representando um total de faturamento de US\$ 4 bilhões (ABIT, 2020).

Os têxteis técnicos são definidos como materiais e produtos têxteis utilizados principalmente por seu desempenho técnico e altos níveis de desempenho funcional, em vez das características estéticas ou decorativas dos têxteis convencionais, com o intuito de atender consumidores que estão sempre à procura de mais conforto e funções, como cuidados de saúde e beleza. Esse setor vem se tornando um nicho de mercado que representa para as empresas o diferencial e uma vantagem competitiva. Outros termos utilizados para definir têxteis técnicos são: têxteis industriais, têxteis funcionais, têxteis de desempenho, têxteis de engenharia, têxteis inteligentes e têxteis de alta tecnologia (MENON, 2011; SINGH et al., 2012; CHERENACK; PIETERSON, 2012; NEETESH; VIJAY, 2015). Os têxteis técnicos foram divididos em doze áreas de aplicações (BYRNE, 2000; HORROCKS, ANAND, 2015):

- Agrotech - têxteis Agro técnicos que inclui produtos têxteis utilizados na agricultura, horticultura, incluindo floricultura, pesca e silvicultura, exemplos redes de proteção, coberturas de culturas, redes anti-granizo e redes de proteção de aves, redes de pesca etc. (MENON, 2011; NEETESH; VIJAY, 2015);

¹ FOB (Free On Board) - Trata-se do frete em que o comprador assume todos os riscos e custos com o transporte da mercadoria.

- Buildtech - têxteis técnicos para construção civil, compreende tecido arquitetônico / estruturas tensionadas, temporárias e permanentes, painéis e sinalizações, lonas, toldos, redes de andaimes, revestimentos para pisos e paredes, membranas geográficas para impermeabilização de coberturas, têxteis de permeabilidade controlada para revestimento de cofragem de concreto, fibras para concreto armado, substrato têxtil com propriedades de isolamento térmico como barreira radiante é uma alternativa para reduzir a influência da temperatura nos forros de edificações, têxteis técnicos com formato hexagonal como estrutura de favos de mel tornam-se mais estáveis, flexíveis e mais resistentes para paisagismo e etc. (MENON, 2011; NEETESH; VIJAY, 2015);

- Clothtech - têxteis técnicos para calçados e vestuário, compreendem principalmente componentes ou acabamentos têxteis usados para aplicações específicas em roupas e calçados, esses componentes estão em grande parte ocultos, por exemplo, entrelinhas em camisas, linhas de costura, cadarços, etiquetas, fechos de velcro, retardantes de fogo para uniformes de bombeiros e tecidos de guarda-chuva (MENON, 2011; NEETESH; VIJAY, 2015);

- Geotech - têxtil geotécnico (engenharia civil), é composto por produtos utilizados em aplicações geotécnicas relacionadas nos solos, rochas, terra etc. as áreas de aplicação incluem engenharia civil como estradas e pavimentos, estabilização de taludes e proteção de aterros, túneis, estabilização de leitos de ferrovia, estabilização e drenagem de solo, etc., engenharia marinha como controle de erosão do solo e quebra-mares e engenharia ambiental como aterros sanitários, compósitos geotécnicos para contenção de resíduos, geocompostos, células geotécnicas e membranas geotécnicas, espumas geotécnicas e gestão de resíduos. (MENON, 2011; NEETESH; VIJAY, 2015);

- Hometech - têxtil técnico doméstico como móveis, estofados, mobiliário de interior, têxteis para o lar, revestimento de pisos, são têxteis utilizados no ambiente doméstico - decoração de interiores, carpetes, proteção solar, tecidos para almofadas, isolamento acústico, revestimentos de pisos e paredes, estruturas / acessórios reforçados com tecidos, produtos de filtro para aspiradores de pó, componentes de colchão e travesseiro, fibra de vidro, brinquedos, persianas, redes mosquiteiros etc. (MENON, 2011; NEETESH; VIJAY, 2015);

- Indutech - têxtil técnico industrial como filtração, limpeza e outros usos industriais, inclui produtos têxteis usados no setor de fabricação, como correias transportadoras, correias de transmissão, separadores de baterias de vidro, abrasivos revestidos, cordas

e cabos, materiais, tecidos para fabricação de papel, produtos de filtragem, tecido para filtro utilizados nas indústrias químicas, de alimentos e em fábricas de papel etc. (MENON, 2011; NEETESH; VIJAY, 2015);

- Meditech - têxtil técnico médico incluem médico, saúde e higiene, incluem materiais têxteis usados em higiene, saúde e cuidados pessoais, além de aplicações cirúrgicas, dispositivos extracorpóreos como rim artificial, fígado, pulmão, marcapasso cardíaco, implantes artificiais, como tendões, ligamentos, cartilagens, pele, lentes de contato, córnea, articulações, enxertos vasculares, válvulas cardíacas, materiais têxteis não implantáveis, como fraldas para bebês, fraldas para incontinência, absorventes higiênicos, suturas cirúrgicas, curativos cirúrgicos descartáveis, ataduras de compressão, emplastos, batas cirúrgicas, bonés, luvas, máscaras, capas cirúrgicas, cortinas, aventais, roupa de cama como cobertores, lençóis, fronhas; roupa/uniforme; tecido para limpeza, meias cirúrgicas, colchões para uso médico, envoltórios de esterilização, touca de cabeça e sapatos, proteção de calcinha, estofos e lençóis umedecidos (MENON, 2011; NEETESH; VIJAY, 2015);

- Mobiltech - têxtil técnico automotivo (automóveis, transporte marítimo, ferrovias e aeroespacial), airbags, tapetes, cintos de segurança, estofados, forros, incluem também os componentes ocultos, componentes de NVH (Noise Vibration and Harness), cabos de pneus etc. (MENON, 2011);

- Oekotech ou Ecotech - tecidos para proteção ambiental refere-se ao uso de têxteis técnicos em engenharia ambiental. O principal segmento é a gestão de resíduos em aterros, que se refere ao uso de produtos geossintéticos para proteger os aterros contra vazamentos de resíduos municipais ou perigosos, incluem proteção secundária em indústrias químicas e de petróleo (MENON, 2011; NEETESH; VIJAY, 2015);

- Packtech - têxtil técnico de embalagem (embalagem) inclui vários materiais de embalagem flexíveis usados para bens industriais, agrícolas e de consumo, varia de sacos sintéticos usados para embalagens industriais a sacos de juta usados para embalar grãos de alimentos, sacos de Leno, tecido de embrulho, produtos para malas, saquinhos de chá etc. (MENON, 2011; NEETESH; VIJAY, 2015);

- Protech - têxtil técnico de proteção (proteção de pessoas), utilizado na fabricação de várias roupas de proteção para pessoas que trabalham em ambientes perigosos. As roupas de proteção incluem roupas e apetrechos relacionados para proteção contra ambientes químicos nocivos, ambientes com temperaturas extremas, baixa visibilidade, proteção balística, jaquetas à prova de balas, aparelhos e acessórios retardante de fogo

incluem estofamento, cortinas, mosquiteiros, tecidos de uniformes, roupas de cama, capas para estufas, redes de sombra, tapetes, cordéis, têxteis com proteção contra radiação, roupas de alta visibilidade, luvas industriais, roupas para grandes altitudes, roupas de proteção para trabalhadores agrícolas, capas para colheitas, proteção mecânica, química, nuclear e biológica, proteção contra poeira, proteção acústica, soldagem a arco elétrico etc. (MENON, 2011; NEETESH; VIJAY, 2015);

- Sportech - tecnologia esportiva como esporte e lazer, são produtos usados em esportes e lazer, como calçados, equipamentos esportivos, esportes de voo e vela, escalada, linha de pesca, ciclismo, esportes de inverno e verão e esportes em esteira. Os materiais esportivos incluem bolas infláveis como as de futebol, voleibol, basquete etc., equipamentos de proteção ao críquete e equipamentos de boxe (MENON, 2011; NEETESH; VIJAY, 2015).

Além dessa classificação existem dois outros segmentos como:

- e-wearable - Aplicação de e-têxteis vestíveis, existem vários usos como sensores têxteis eletrônicos, transferência de dados, conexão USB, antena têxtil via Bluetooth, integração de sistemas no sensor capacitivo, aparelhos auditivos, relógios inteligentes, realidade aumentada, roupas íntimas inteligentes, apoio para as mãos em flexão, top esportivo, jaqueta musical bordada, interruptor de luz baseado na tecnologia *Softwitch*, travesseiro, teclado de computador nas mangas de jaqueta, manga comprida de joelho inteligente, dispositivos de cardiomiopatia, aplicações militar baseado em GPS ou em área de rede doméstica (HAN), área de rede pessoal (PAN) etc. (KATRAGADDA; XU, 2008; KUNAL; JAYANT; PINTU, 2019);

- Cosmetotextiles - O conceito de cosméticos têxteis é outro novo aspecto de beleza e saúde, em que são aplicadas aos substratos têxteis substâncias cosméticas e farmacêuticas tal como fragrâncias, ativos que alteram a aparência, protetores, inibidores de odores, repelentes de insetos, hidratantes, ativos calmantes, como tantos outros. Esses têxteis estão sendo procurado principalmente pelos consumidores de países mais desenvolvidos, devido ao marketing do efeito “juventude eterna”, aumentando assim, a demanda por produtos projetados para beleza e combate envelhecimento e celulite. Uma alternativa para alcançar esses efeitos funcionais e fornecer o desempenho desejado com maior durabilidade, é aplicando a tecnologia de microencapsulação ou nanoencapsulação em acabamentos têxteis (SALAÜN et al., 2009; HOLME, 2007).

KIEKENS et al. (2014) citam em seu trabalho uma análise em temas de interesse de pesquisa em têxteis técnicos, com base em 8931 artigos de publicações científicas

sobre Tecidos Funcionais nos últimos 10 anos e com base nesta análise bibliométrica da literatura publicada incluindo patentes, relatou que as pesquisas de tecidos funcionais que tendem a aumentar são os têxteis eletrônicos, revestimentos têxteis com microcápsulas perfumadas; nanofibras e eletrofição; retardante de chama; polímeros com memória de forma (SMPs); acabamento de têxteis funcionais como antimicrobiano, super-hidrofóbicos, hidrofóbico; microencapsulados com materiais de mudança de fase; modificação genética do algodão para alongamento de fibra; fibras de amianto e cancerogenicidade; concreto reforçado com têxteis; fibras de juta reforçadas com polímeros e modificadas quimicamente; estrutura e propriedades de fibras de celulose natural; fibras compostas de polímero/nanotubos de carbono; filmes de óxido metálico para aplicações eletrocromáticas e roupas de limpeza para hospitais.

As pesquisas na área dos têxteis técnicos são interdisciplinares, limitada apenas pela imaginação das equipes de pesquisa. Os projetos são desenvolvidos por profissionais com conhecimento em áreas que vão além dos têxteis, como eletrônica, telecomunicações, biotecnologia e medicina dentre outras (MATTILA, 2006; HOLME, 2007).

Pesquisadores vêm trabalhando também em projetos de pesquisas com temas na área de engenharia bioinspirada e biomimética permitindo o avanço tecnológico. O design inspirado na natureza e subsequentes avanços paralelos em materiais biomiméticos e ciências dos polímeros, combinando princípios de engenharia interdisciplinares estão sendo utilizados para produzir tecidos, como, por exemplo, o fenômeno da camuflagem, criado a partir do camaleão. A partir dessa inspiração criou-se o vestuário dos serviços militares e de defesa, permitindo que os militares se disfarcessem ou se tornem “invisíveis” (HOLME, 2007; SINGH et al., 2012).

Seguindo o avanço das pesquisas em têxteis técnicos, o uso de novos acabamentos e tecnologias inovadoras utilizando ativos cosméticos, aplicados a tecidos para vestuário e para o lar, possibilita o aumento do desempenho dos cosméticos e prolonga à funcionalidade, a liberação destes princípios ocorre lentamente para a pele com os movimentos naturais e o calor do corpo (CRETU, 2014; HOLME, 2007; SALAÜN et al., 2009).

As indústrias europeias de têxtil e vestuário estão investindo em nanociência e nanotecnologia, em particular nos mercados de têxteis técnicos, que podem gerar muitas oportunidades. Além disso, a ecoinovação no setor está sendo possibilitada por pesquisas técnicas que visem processamento têxteis mais eficientes em termos de água

e energia, novos conceitos e tecnologias de reciclagem, desenvolvimento que substitui processos químicos utilizando produtos nocivos, adoção de soluções bioquímicas e de materiais de base biológica. Inovações têxteis para mercados com alto valor agregado que abordem os principais desafios sociais, como saúde e envelhecimento ativo, mobilidade, segurança alimentar e energética, segurança e construção sustentável e infraestruturas, sociedades seguras e inclusivas devem ser desenvolvidas em colaboração com fornecedores e usuários finais nesses mercados. A expansão da indústria têxtil e da moda com utilização de produtos técnicos inteligentes requer uma melhor compreensão de todos os aspectos do desenvolvimento, como por exemplo o ciclo de vida. Atualmente há um desinteresse nos produtos por estarem obsoletos, ou seja, foram da moda, e não por terem má qualidade. Portanto para que as empresas sobrevivam e prosperem no mercado global precisam converter as novas ideias em produtos inovadores e uma alternativa é o uso da nanotecnologia (WALTER, 2016; KUNAL; JAYANT; PINTU, 2019).

3.2 TÊXTEIS COM NANOTECNOLOGIA

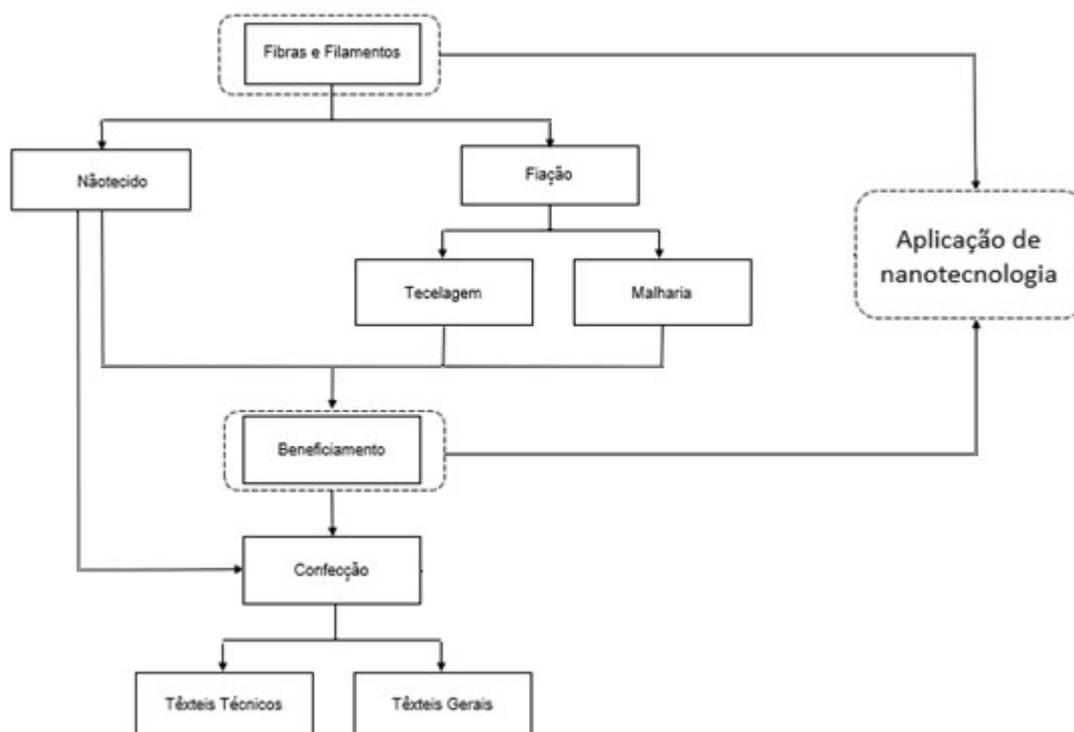
O aspecto dimensional para o uso do termo "nanotecnologia" conforme o ISO/TS 80004-1 (2015) é a aplicação do conhecimento científico para manipular e controlar a matéria em dimensões predominantemente em nanoescala entre aproximadamente 1 e 100 nanômetros, onde as propriedades diferem daquelas associadas a átomos, moléculas ou em tamanho macro. A *National Nanotechnology Initiative* (NNI) define nanotecnologia como o entendimento e controle da matéria em nanoescala, em dimensões entre aproximadamente 1 a 100 nanômetros, onde fenômenos únicos permitem novas aplicações em engenharia e tecnologia, e nanotecnologia envolvendo imagem e medição.

O tamanho é a característica definidora fundamental de todos os nanomateriais. Os nanomateriais são normalmente desenvolvidos e usados para tirar vantagem das propriedades/fenômenos em nanoescala que comparado com os mesmos materiais em tamanhos maiores não existem e, portanto, são considerados incomuns ou novos. Como não há nenhuma definição clara que demarque a nanoescala de uma perspectiva química ou biológica, por convenção a faixa normalmente utilizada é de 1 a 100 nm, onde se limita a 1 nm para distinguir entre moléculas individuais e nanomateriais e algumas organizações expandiram a faixa superior da nanoescala bem além de 100 nm, algumas até 500 nm e outras até 1000 nm (Boverhof et al., 2015).

A nanotecnologia é uma crescente tecnologia interdisciplinar, frequentemente vista como uma nova revolução industrial. Os fundamentos da nanotecnologia residem no fato de que as propriedades dos materiais mudam radicalmente quando suas dimensões são reduzidas à escala nanométrica. A indústria têxtil está se tornando uma das principais indústrias beneficiárias dos avanços da nanotecnologia, devido ao grande potencial dessa tecnologia ser aplicada em produtos direcionados aos consumidores (SAWHNEY et al., 2008, XIN; WANG, 2018, BUYLE et al., 2009).

Na cadeia produtiva de têxteis os setores que mais avançaram no uso da nanotecnologia foram os de fibras, filamentos, beneficiamento ou acabamento e não tecidos (SAWHNEY et al., 2008) conforme Figura 1.

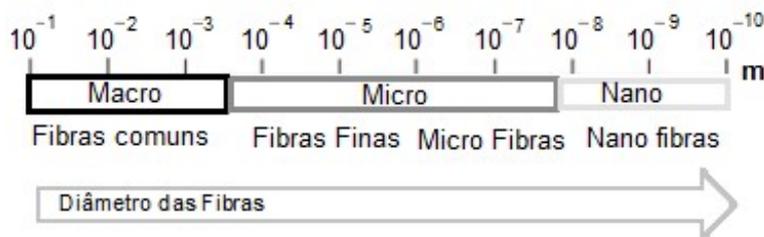
Figura 1 - Uso de nanotecnologia na cadeia produtiva têxtil



Fonte: Adaptado de CNI (2012).

A nanotecnologia aplicada nos setores de fibras e acabamento, auxiliaram no desenvolvimento têxteis funcionalizados ou nos têxteis técnicos. Com a nanotecnologia tornou-se possível produzir nanofibras com diâmetros entre 20 e 500 nm; 10-500 vezes mais fino que as fibras produzidas de técnicas tradicionais (Figura 2), tornando as fibras de alta tecnologia (STEGMAIER et al., 2007, SAWHNEY et al., 2008).

Figura 2 - Tamanhos de fibras têxteis em macro, micro ou nano



Fonte: Adaptado de SAWHNEY et al. (2008).

As nanofibras têm um tamanho de poro pequeno e uma área externa superior em relação ao volume, o uso destas em dispositivos de filtração e curativos para feridas, permite que bactérias formadoras de esporos ou vírus sejam capturadas (HAQUE, 2019; ASIF; HASAN, 2018).

As fibras nanoestruturadas ou fibras de nanocompósitos, são compostas de uma matriz e dentro desta matriz contêm enchimento de nanopartículas que podem ser de argila, óxidos de metais, ou nanofibras de grafite, ou nanossilicatos ou nanotubos de carbono, conferindo algumas características como maior resistência e autolimpantes. Por apresentarem estas características são rigorosamente utilizados nos campos aeroespacial, automotivo e militar (ASIF; HASAN, 2018; MODERN, 2020). Um exemplo são as fibras de nanotubos de carbono que são usadas para tornar-se um material dezessete vezes mais resistente que o Kevlar, assim como as nanofibras com dióxido de silício que aumenta a durabilidade da fibra (KIRON, 2012).

Membranas de nanofibras tem potencial para aplicação em roupas de proteção oferecendo proteção contra contaminantes químicos e barreiras de penetração, para proteger soldados contra agentes de guerra química e biológica, ou trabalhadores agrícolas contra pesticidas. Outro potencial explorado é a propriedade de respirabilidade do têxtil de proteção, isto é, capacidade de transferir vapor de umidade, esse é um recurso essencial para o desempenho para o conforto termofisiológico do corpo (KRIFA; PRICHARD, 2020).

Nanofibras de algodão modificadas que imitam a estrutura da folha de Lotus, conhecida pelo fenômeno de super hidrofobia causado por uma rugosidade nanométrica ou a penugem de pêssigo, essas foram desenvolvidas inspiradas na natureza, mas, mantendo as propriedades de resistência da fibra de algodão. Nesse desenvolvimento, os espaços intermoleculares do algodão foram cobertos por uma lanugem em escala nanométrica, chamadas de *nanowhiskers*. Esses *nanowhiskers* na superfície do tecido

são maiores que as moléculas de água e menores que uma gota de água, mas criando menos pontos de contato com a sujeira, desta forma as sujeiras aderem muito melhor à água do que à superfície têxtil, portanto as gotículas de água rolam pela superfície coletando facilmente as partículas de sujeira deixando a superfície limpa, em termos técnicos, o tecido torna-se super hidrofóbico, e o desempenho em geral permanece permanente, mantendo a respirabilidade ou a sensação do toque (ASIF; HASAN, 2018).

Outra aplicação da nanotecnologia é nos têxteis eletrônicos chamados de e-têxteis que são tecidos que possuem sensores, fios condutores, fontes de armazenamento de energia, sistemas de captação, processamento e transmissão dos estímulos elétricos captados, como células solares minúsculas incorporadas em fios criando roupas e tecidos que geram energia de forma sustentável, como por exemplo, e-têxteis revestido com grafeno que detecta gases nocivos, os diodos orgânicos que emitem luz (OLEDs) em forma de fibra que podem levar a aplicações revolucionárias, integrando dispositivos ópticos e optoeletrônicos como dispositivos eletrônicos que fornecem, detectam e controlam luz aos têxteis (ASIF; HASAN, 2018).

No caso da nanotecnologia aplicada a acabamentos, as nanopartículas com efeito retardante de chamas, propriedades antimicrobianas e antiestáticas, controle de umidade, proteção ultravioleta e eficiência de liberação de ativos apresentam melhor afinidade com os tecidos (KIRON, 2012), porém com o desafio de produzir acabamentos que não afetem o toque e a permeabilidade ao ar do tecido, e ao mesmo tempo melhorando o desempenho da durabilidade, repelência a manchas, resistência a rugas (SAWHNEY et al., 2008; XIN; WANG, 2018; BUYLE et al., 2009; BERNIER; GURMAN; ELMAN, 2015).

As nanopartículas podem ser inorgânicas como as metálicas e de óxidos de metais, óxido de zinco (ZnO), dióxido de titânio (TiO₂), óxido de magnésio (MgO) e óxido de alumínio (Al₂O₃), negro de fumo e argila (KRIFA; PRICHARD, 2020) ou orgânicas como de polímeros. Algumas propriedades dessas partículas são:

- Nanopartículas de níquel podem ser inseridas nos polímeros de nylon e poliéster para conferir condutividade a substratos têxteis (KRIFA; PRICHARD, 2020);
- Nanopartículas com ZnO podem ser incorporadas em nylon para criar fibras complexas que são antiestáticas e impedem a radiação ultravioleta (HAQUE, 2019);
- Nanopartículas de metais como o cobre, zinco e titânio atraíram a atenção como agentes antimicrobianos. A potência antisséptica dos íons metálicos se deve à sua

capacidade de difundir através das membranas celulares, restringindo o crescimento dos microrganismos (KRIFA; PRICHARD, 2020);

- Outra funcionalidade das nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) ou dióxido de titânio (TiO₂) é a condutividade elétrica para dispositivos eletrônicos portáteis como sensores e antenas flexíveis que podem acompanhar e captar os movimentos do corpo humano. As nanopartículas de óxido TiO₂ e o ZnO também tem potencial para uso em cosméticos, produtos farmacêuticos e aplicações biomédicas por suas propriedades antissépticas o dióxido de titânio tem propriedades fotocatalíticas e ópticas ideais para aplicações de proteção UV, como filtros solares e têxteis autolimpantes. Quando exposto à irradiação UV, as nanopartículas de TiO₂ disponíveis na superfície do tecido podem degradar as manchas orgânicas, bem como bactérias causadoras de odores (KRIFA; PRICHARD, 2020);

- Substratos têxteis com camada dupla de nanopartículas de hidróxido de níquel-cobalto são utilizadas para aplicação como eletrodo para dispositivos de armazenamento de energia (KRIFA; PRICHARD, 2020);

- Tecido de algodão revestido por duas camadas de hidróxido Ni-Al apresenta alta condutividade, pode ser um promissor dispositivo para vestimenta para armazenamento de energia (KRIFA; PRICHARD, 2020);

- Revestimentos de nanocompósitos de dióxido de silício (SiO₂) com dióxido de titânio (TiO₂) integrado a partículas metálicas nobres como ouro, platina e prata aplicados a substratos de algodão e lã, melhoram o desempenho fotocatalítico do tecido sob a luz visível e UV, e desempenho antimicrobiano (KRIFA; PRICHARD, 2020);

- Nanopartículas de sílica (SiO₂) são utilizadas frequentemente na fabricação de tecidos com superfícies hidrofóbicas ou super-hidrofóbicas, e aplicação em roupas de proteção repelentes a líquidos ou resistentes a manchas, impedindo a aderência de contaminantes no tecido (KRIFA; PRICHARD, 2020);

- Nanopartículas de argila são resistentes a produtos químicos, calor, eletricidade e podem proteger contra radiação ultravioleta. Quando aplicadas em tecidos podem aumentar a resistência e módulo de flexão e tração.

-Tecidos de nylon com aplicação de fibras de nanocompósitos que utilizam nanopartículas de argila podem tornar-se resistente à chama (HAQUE, 2019);

- Acabamentos com nanoantimônio é utilizado como retardante de chama. As nanopartículas de pentóxido de antimônio é utilizado junto com substâncias halogenadas para prevenção de chamas em roupas (HAQUE, 2019; ASIF; HASAN, 2018);

- Nanomaterial a base biológica de quitosana aplicados em tecidos de algodão relataram melhor capacidade de coloração e estabilidade térmica, além dos recursos de proteção antibacteriana e UV. Nanoacabamento argila-quitosana podem ser aplicados como revestimento de poliuretano como retardante de chamas (KRIFA; PRICHARD, 2020);

- Nanodiamantes são nanopartículas de diamante sintetizadas comercialmente por quebra, separação a laser ou moagem de alta energia. Devido à combinação de propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e ópticas com alta reatividade química em nanoescala, tem aplicações em produtos biomédicos. Essas nanopartículas são incorporadas, por exemplo, em membranas de poliacrilonitrila e nanofibra de poliamida e conferem proteção UV e resistência à abrasão, em tecidos de algodão melhorou a resistência à tração, e abrasão e estabilidade térmica, em substratos de lã, o tecido tratado exibiu maior durabilidade e melhorou significativamente as propriedades umectantes (KRIFA; PRICHARD, 2020);

- Nanopartículas ou nanofibra de carbono são capazes de aumentar a resistência à tração das fibras (HAQUE, 2019);

- Nanopartículas de negro de fumo e nanofibras de grafite (GNF) são utilizadas no enchimento em escala nanométrica em matrizes poliméricas, por exemplo, poliéster, nylon e polietileno) para aumentar a resistência à abrasão e durabilidade das fibras dos tecidos. Fibras que contêm GNFs tem a força elástica aumentada (HAQUE, 2019);

- Nanotubos de carbono (CNT) tem propriedades resistentes ao fogo, autolimpantes, antiestático e repelente à água, possuem condutividade elétrica, tem a capacidade de conduzir quantidades mais significativas de correntes em comparação com o cobre. Os CNTs têm uma condutividade térmica maior que o diamante puro, e podem ser utilizados como sensores, telas, configurações de aviões, coberturas resistentes à explosão, defesa eletromagnética e tecidos eletrônicos. Com a aparência de tecidos comuns, os nanotubos podem ser utilizados para roupas que incluem computadores portáteis etc. (HAQUE, 2019; KIRON, 2012; KRIFA; PRICHARD, 2020);

- Para melhorar a resistência a rugas, nanopartículas de TiO_2 foram adicionadas em tecidos de algodão e nanopartículas de SiO_2 em tecidos de seda (ASIF; HASAN, 2018);

- Fibras sintéticas, como nylon e poliéster, são propensas ao acúmulo de carga estática, pois absorvem uma quantidade menor de água. Nanopartículas de TiO_2 , ZnO, nanopartícula de antimônio dopado com óxido de estanho e nanosol de silano são

substâncias eletricamente condutoras que podem conferir propriedades antiestáticas às fibras sintéticas (ASIF; HASAN, 2018).

As nanopartículas utilizadas em nanoacabamento ou revestimento de substratos têxteis são formadas pelo processo de encapsulação que consiste em um material esférico composto por uma fina camada externa como uma casca que armazena no seu interior partículas sólidas, líquidas ou gasosa por um tempo determinado (CHENG et al., 2008). Um dos fatores importantes nas técnicas de encapsulamento é a compatibilidade entre as estruturas de núcleo/casca aplicadas (MONTAZER; HARIFI, 2018c).

3.3 ESTUDOS DAS CONDIÇÕES DE OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS

3.3.1 Nanopartículas

Nanopartículas são classificadas como nanoesferas e nanocápsulas. Nanoesferas e nanocápsulas foram projetadas para transportar ativos como medicamentos, cosméticos, fragrâncias etc., confinados dentro das nanopartículas ou adsorvidos em sua superfície conforme Figura 3 (VAUTHIER; BOUCHEMAL, 2009; KONG, 2016).

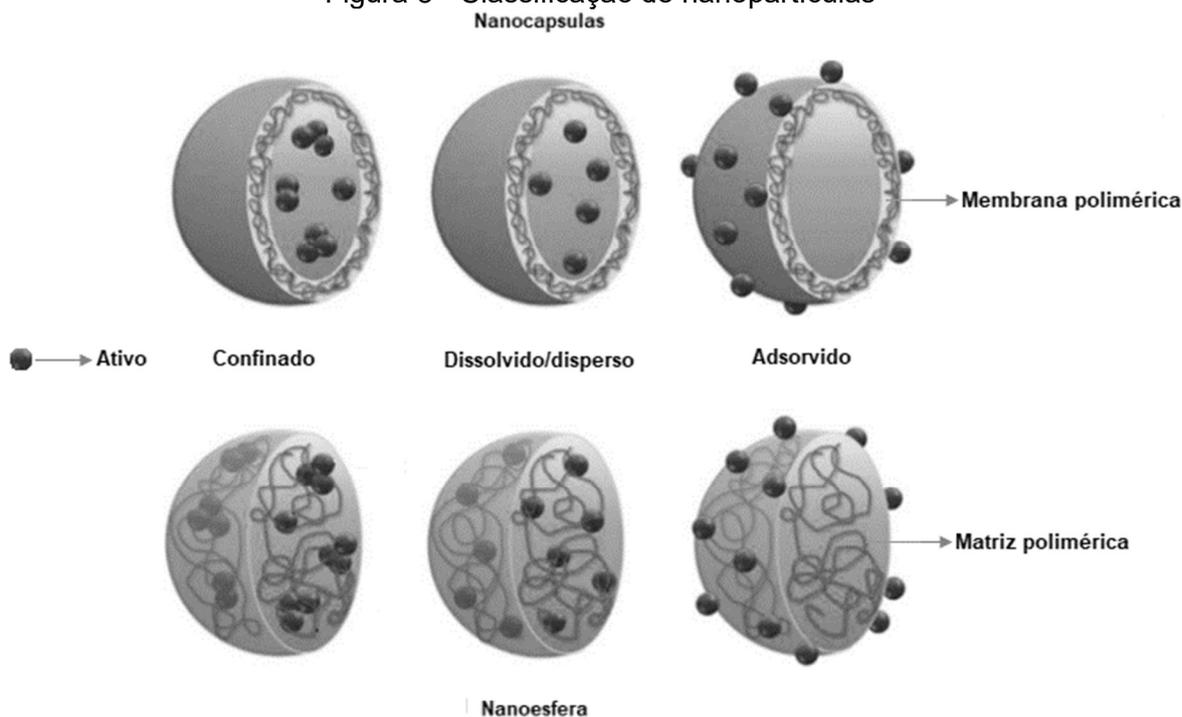
Nanocápsulas são partículas com estrutura na forma de reservatório (núcleo-concha), na qual a substância ativa é confinada dentro de uma cavidade cercada por uma membrana polimérica. (VAUTHIER; BOUCHEMAL, 2009; SILVA et al., 2014; RIVAS et al., 2017)

Nanoesferas são partículas nas quais as substâncias ativas são dissolvidas ou dispersas uniformemente na matriz polimérica. As nanoesferas podem ser homogêneas ou heterogêneas, dependendo se o núcleo está no estado molecular, dissolvido, ou na forma de partículas dispersa. Em geral, as nanocápsulas e as nanoesferas são de forma esférica, diferem no processo de polimerização, nas nanocápsulas ocorre na interface entre a fase dispersa e na fase contínua da emulsão ou pela precipitação de um polímero pré-formado na superfície das gotículas de emulsão, já as nanoesferas são partículas da matriz, ou seja, partículas cuja massa inteira é sólida. Esses sistemas são capazes de formar partículas com tamanho de vários décimos de nanômetros a algumas centenas de nanômetros. (VAUTHIER; BOUCHEMAL, 2009; SILVA et al., 2014; KONG, 2016; RIVAS et al., 2017)

As nanopartículas são formadas pelo processo de encapsulação, e o mesmo é possível ser preparado por meio de três métodos, rotas químicas tal como polimerização interfacial, polimerização "in situ", polimerização por emulsão, polimerização por microemulsão por ultrassom ou miniemulsão e polimerização por microemulsão, rotas

físico-químicas como polimerização por coacervação, coacervação simples, coacervação complexa, emulsificação e evaporação de solvente, gelificação iônica térmica e rotas físico-mecânicas tal como *spray drying*, *spray chilling*, leite fluidizado, electropulverização (RIVAS et al., 2017). Neste estudo foi abordado o processo de polimerização por emulsão.

Figura 3 - Classificação de nanopartículas



Fonte: Adaptado de KONG (2016).

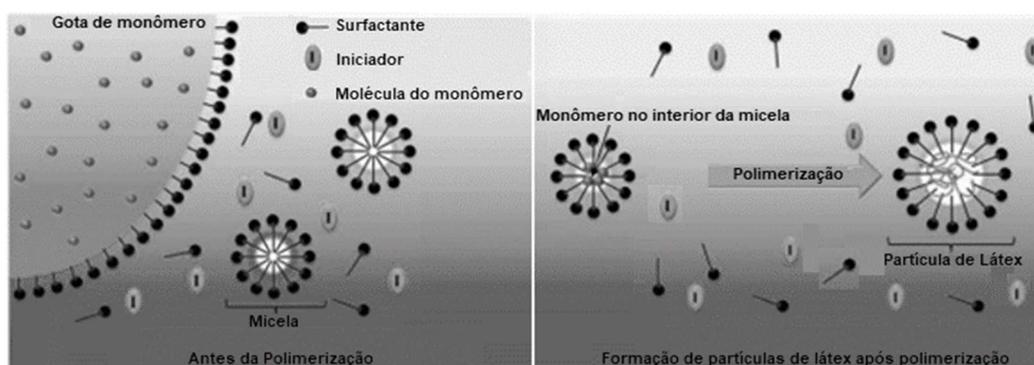
3.3.2 Processos de encapsulação

3.3.2.1 Mecanismos de polimerização de emulsões

Uma formulação típica de polimerização por emulsão compreende monômero hidrofóbico, água, emulsificantes com tensoativos ou surfactantes iônicos, não iônicos e colóide protetor e um iniciador hidrossolúvel. Uma reação de polimerização contém três estágios distintos, denominados Estágio I - nucleação das partículas, II - crescimento das partículas e III - final de polimerização conforme Figura 4. O estágio I é aquele em que ocorre a formação de gotículas de monômero emulsionado, cerca de 1 a 10 μm de diâmetro, dispersas na fase aquosa com a ajuda de um surfactante óleo em água no início da polimerização, parcialmente na forma de micelas polares e apolares simultaneamente, dependendo da natureza e concentração do surfactante, desde que

este esteja acima de sua concentração crítica de micelas (CMC^2). No estágio II a taxa de polimerização é constante e as partículas crescem por propagação. As partículas de polímero avolumadas com monômeros, se formam a partir das micelas que aumentam com o consumo das gotículas de monômero. As gotículas de monômero agem como reservas de monômero. O término do estágio 2 se dá quando todas as gotículas de monômero são difundidas em partículas. No estágio III a concentração de monômeros nos núcleos das partículas diminui até o final da polimerização com a difusão total de todos os monômeros presentes no núcleo das partículas (CHERN, 2006; THICKETT; GILBERT, 2007; CHEVALIER; BOLZINGER, 2013).

Figura 4 - Esquema da polimerização por emulsão



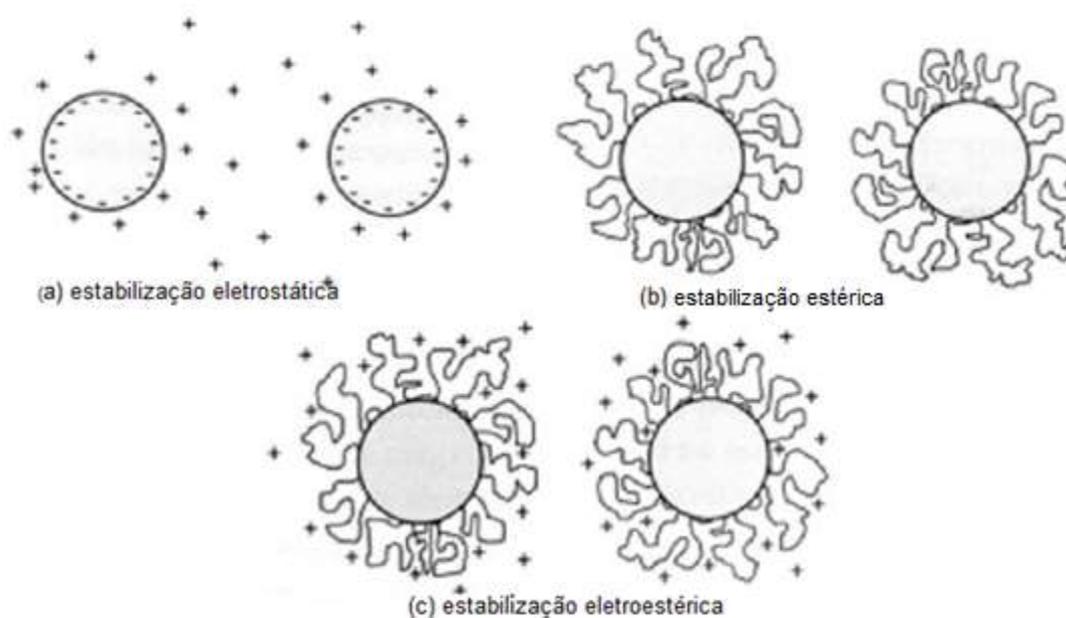
Fonte: Adaptado KONG (2016).

A polimerização por emulsão é um processo bastante complexo porque a nucleação, o crescimento e a estabilização das partículas de polímero são controlados pelos mecanismos de polimerização por radicais livres em combinação com vários fenômenos coloidais. Tanto as nanopartículas, como todos os tipos de coloides, precisam ser estabilizadas usando moléculas anfifílicas como surfactantes iônicos e não iônicos, e colóide protetor, que podem ser adsorvidos fisicamente ou incorporado quimicamente na superfície da partícula para impedir a coagulação das partículas formadas no processo de polimerização. Portanto, para manter a estabilidade do sistema coloidal, as forças repulsivas devem ser dominantes (CHERN, 2006; THICKETT; GILBERT, 2007; CHEVALIER; BOLZINGER, 2013). Existem três mecanismos fundamentais que afetam a estabilidade da dispersão conforme Figura 5:

²A concentração em que se inicia o processo de formação das micelas (micelização) é chamada de concentração crítica micelar (CMC), que é uma propriedade intrínseca e característica do surfactante. Surfactantes são compostos que possuem duas regiões distintas: uma polar hidrofílica e outra apolar hidrofóbica. São classificados de acordo com o tipo de carga na região polar: aniônicos, catiônicos, não-iônicos e zwitteriônicos (Braga et al., 2015).

- Estabilização estérica: neste mecanismo os polímeros adicionados ao sistema são adsorvidos na superfície das partículas e impedem que as superfícies das partículas entrem em contato. Se quantidade de polímeros adsorvido for suficiente para formar uma camada polimérica, esta será suficientemente forte para que as forças de van der Waals não prevaleçam, evitando a agregação das partículas.
- Estabilização eletrostática: este é o efeito na interação de partículas devido à distribuição de íons carregadas no sistema.
- Estabilização eletrostérica: é a união das duas anteriores.

Figura 5 - Mecanismos de estabilização



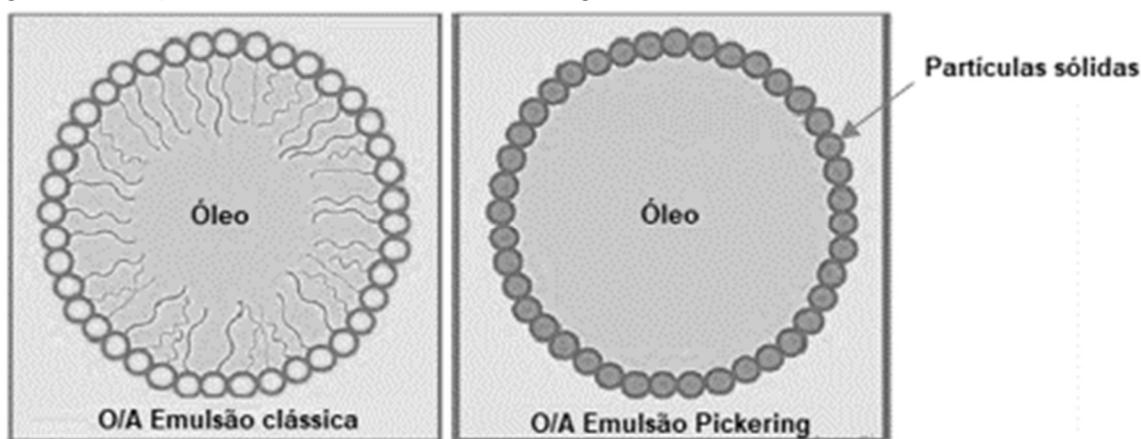
Fonte: Adaptado de CASTRO; PANDOLFELLI (2009).

Surfactantes geralmente apresentam efeitos como irritação, conseqüentemente um processo de polimerização em emulsão sem a adição de surfactante é importante em particular para as indústrias cosméticas e farmacêuticas, para a fabricação de materiais poliméricos com excelentes propriedades de resistência à água e adesão, e sem efeitos indesejáveis para a saúde. Porém ausência de surfactante, tornará os mecanismos de nucleação e crescimento de partículas mais complicados. Além disso, a aglomeração das partículas e resíduos aderidos à parede do reator e ao agitador pode se tornar um problema sério na produção industrial. Em substituição aos emulsificantes, partículas sólidas como coloides protetores, também conhecidas por "Pickering emulsions", são utilizadas no processo de polimerização em emulsão (CHEVALIER; BOLZINGER, 2013; HARMAN et al., 2019).

3.3.2.2 Pickering emulsions

As emulsões de *pickering*, descritas pela primeira vez no início dos anos 1900, e pode oferecer uma infinidade de vantagens sobre as emulsões tradicionais, essas emulsões são de qualquer tipo, óleo em água (o / a), água em óleo, (a / o) estabilizadas por partículas sólidas no lugar de surfactantes. As emulsões *pickering* estabilizam a interface entre dois líquidos imiscíveis usando nanopartículas sólidas que reduzem a energia interfacial do sistema para produzir uma emulsão estável, ou seja, as partículas sólidas adsorvidas na interface óleo-água estabilizam as gotículas no lugar das moléculas do surfactante conforme Figura 6. A estabilização por partículas sólidas traz propriedades específicas para essas emulsões, como alta resistência à coalescência de solventes, menor toxicidade e funcionalidade adicional, derivada das propriedades das próprias partículas estabilizadoras. As partículas sólidas estabilizadoras são necessariamente menores que as gotículas de emulsão. Partículas sólidas de tamanho nanométrico ou submícron, ± 100 nm, permitem a estabilização de gotículas tão pequenas quanto alguns micrômetros de diâmetro. Este método é atraente para vários campos de aplicações há várias décadas, em que o uso de surfactantes geralmente mostra efeitos adversos como irritação. Os sistemas à base de emulsão são aplicados em particular a entrega de medicamentos, produtos farmacêuticos, cosméticos e indústria de alimentos, graças à relativa facilidade de formulação de medicamentos e outras substâncias pouco solúveis (CHEVALIER; BOLZINGER, 2013; HARMAN et al., 2019).

Figura 6 - Esquema de uma emulsão Pickering e uma emulsão clássica à base de surfactante



Fonte: Adaptado de CHEVALIER; BOLZINGER (2013)

3.3.2.3 Formação de partículas poliméricas carregadas com repelente de mosquitos via polimerização em emulsão

Com base na patente de OLIVEIRA e LANIGRA (2011), intitulada de “Método de produção de látex livre de emulsificantes via polimerização em emulsão e produto resultante”. O processo ocorre após a emulsificação de uma mistura de monômeros, hidrofóbicos e hidrofílicos, sob agitação mecânica de 50 a 300 rpm, na temperatura de reação que varia de 50 a 100 °C, com adição ao meio reacional de iniciador hidrofílico que dará início ao processo de polimerização, o tempo de reação pode variar de 1h até 24h e os tamanhos de partículas variam de 50 nm até 10 µm.

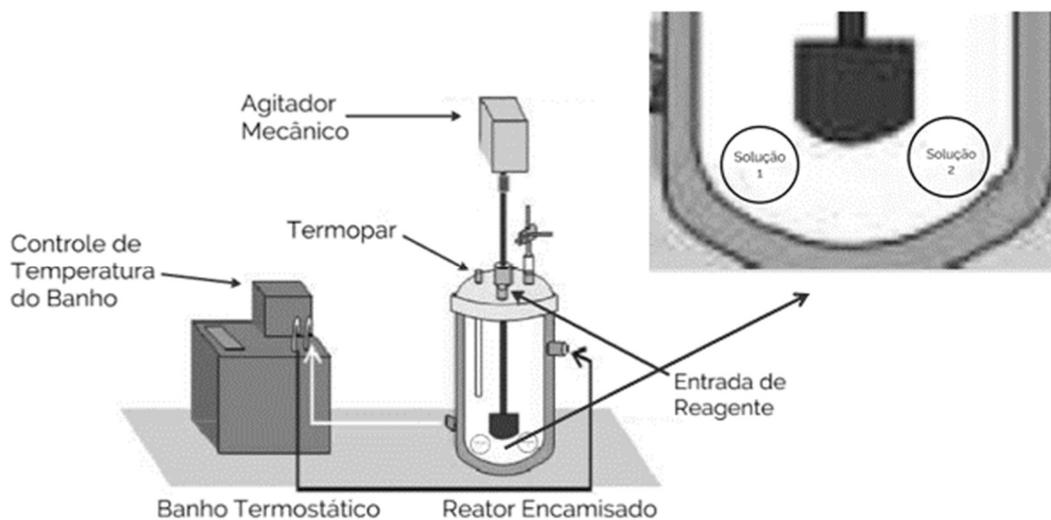
Este método consiste na obtenção de dispersões poliméricas por meio da técnica de polimerização em emulsão sem o uso de emulsificantes ou coloides protetores, em uma única etapa de processo conhecida por "Pickering emulsions", utilizando reator convencional encamisado para aquecimento com agitador mecânico e condensador de refluxo (OLIVEIRA; LANIGRA, 2011).

Em suspensões coloidais a estabilização é alcançada utilizando apenas partículas sólidas (dióxido de silício, dióxido de titânio ou óxido de zinco) que são adsorvidas entre os líquidos, diminuindo a superfície da interface óleo-água de alta energia inibindo a coalescência das partículas atuando como agentes antiaglomerante (ORTIZ et al., 2020).

A polimerização ocorre com o uso de monômeros hidrofóbicos, como o metil metacrilato, etileno e estireno, e os monômeros hidrofílicos como o ácido acrílico, metacrilato de 2-hidroxietil e estireno sulfonado de sódio, que modificam o processo de automontagem das partículas sólidas na interface das partículas poliméricas, formadas durante a polimerização. São utilizados como iniciadores hidrofóbicos o persulfato de potássio ou o persulfato de sódio que são responsáveis por gerar radicais livres no meio, dando início a polimerização pelas quebras das ligações duplas dos monômeros. As Figuras 7, 8, 9 e 10 apresentam um esquema da formação dos encapsulados baseada na patente de (OLIVEIRA; LANIGRA, 2011).

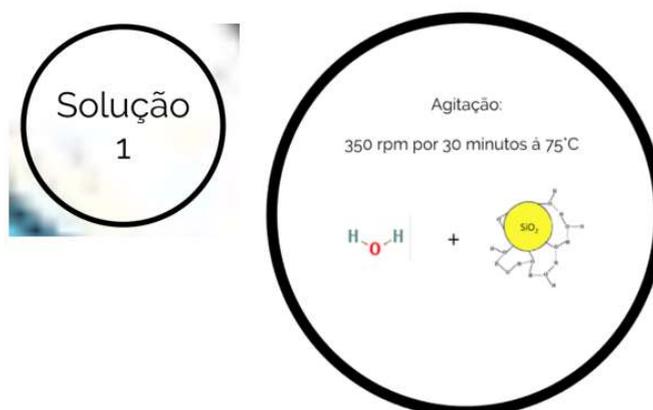
Com esse processo é possível produzir formulações com ativos voláteis, como ativo repelente de inseto.

Figura 7 - Reator convencional para polimerização



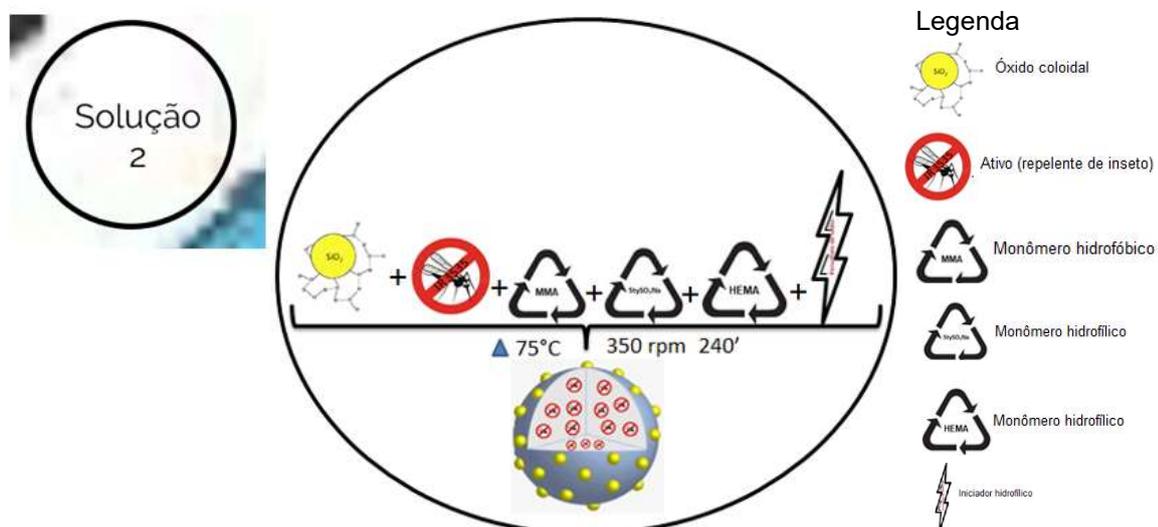
Fonte: adaptado de MONTAGNA (2010).

Figura 8 - Dispersão coloidal de dióxido de silício em meio aquoso



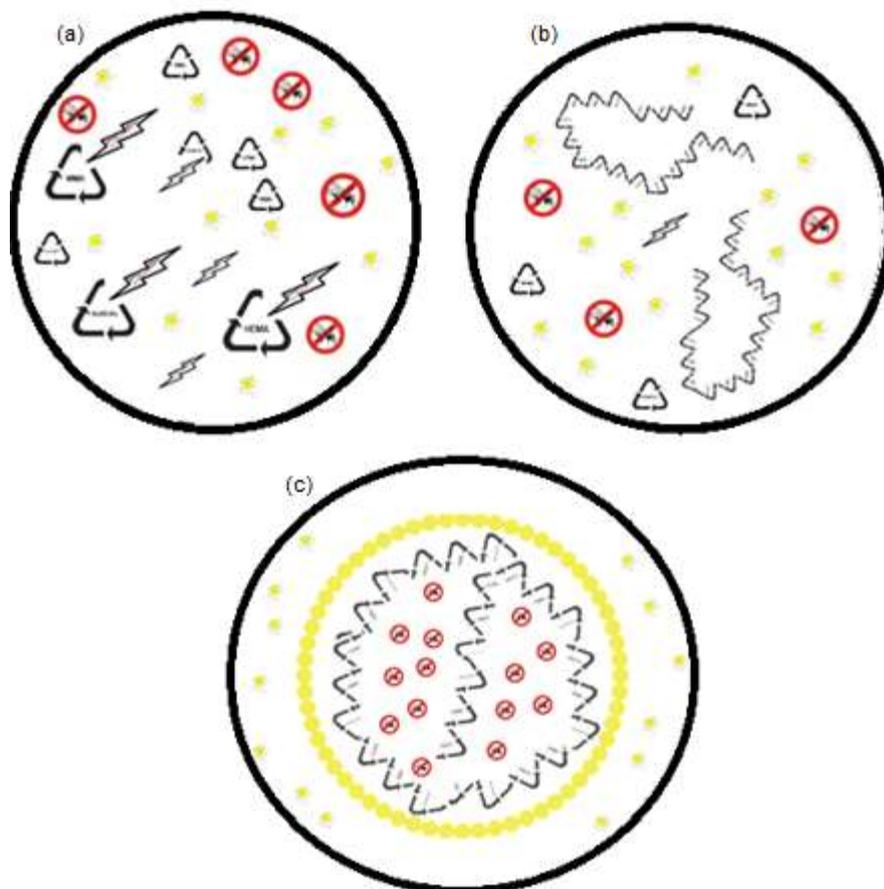
Fonte: Daniela Aparecida dos Santos (2020).

Figura 9 - Início da polimerização



Fonte: Daniela Aparecida dos Santos (2020).

Figura 10 - Formação de partículas poliméricas carregadas com repelente de mosquitos



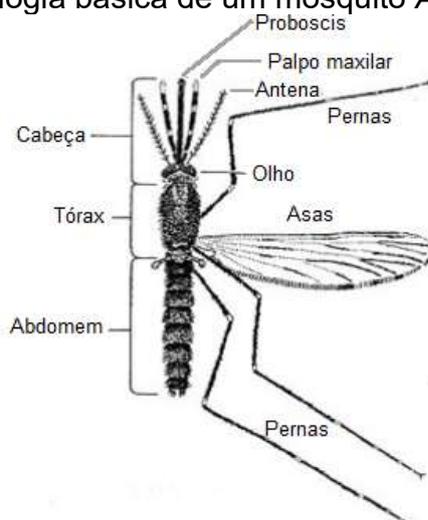
(a) quebra das ligações duplas dos monômeros (b) polimerização (c) partículas poliméricas carregadas com repelente de mosquitos

Fonte: Daniela Aparecida dos Santos (2020).

3.4 *Aedes Aegypti*

Na Figura 11 apresenta uma espécie de mosquito, o *Ae. aegypti* da família Culicidae que são encontradas em regiões tropicais e subtropicais. As fêmeas desta espécie são hematófagas, que utilizam sua probóscide para se alimentar de sangue, e quando se acasalam em um único evento, adquirem espermatozoides suficientes para fertilizar os óvulos e com alto rendimento reprodutivo. Esta espécie de mosquito é um importante vetor de doenças como febre amarela, dengue, zika e chikungunya (PASCINI; RAMALHO-ORTIGAO; MARTINS, 2012; SANDS, 2019).

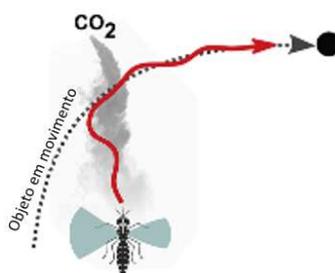
Figura 11 – Morfologia básica de um mosquito *Ae. aegypti* adulto



Fonte: Adaptada de Sands (2019).

Os mosquitos dependem da integração de estímulos olfativos, visuais e termo sensoriais para detectar, identificar e localizar seus hospedeiros em um ambiente dinâmico. Quando os mosquitos encontram CO_2 , em voo livre conforme Figura 12, que exibem um comportamento contra o vento, no sentido de direção dos odores voláteis do hospedeiro (VINAUGER et al., 2019).

Figura 12 – Comportamento do mosquito em relação ao CO_2

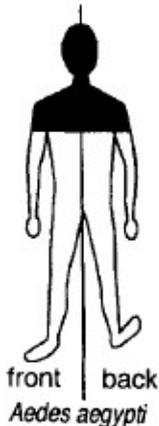


Fonte: Adaptada de VINAUGER et al. (2019).

A maioria dos artrópodes que se alimentam de sangue se alimenta em locais específicos em seus hospedeiros, e nem todas as espécies compartilham as mesmas preferências. A seleção desses locais pode estar relacionada a vários fatores, dependendo das espécies de mosquitos, pode ser atraído pelo aspecto visual, físico e/ou propriedades químicas do hospedeiro. Em um estudo foi correlacionado a distribuição de locais de picada de *Ae. aegypti* em diferentes regiões do corpo humano, como cabeça, tronco, braços e pernas, e constatou que as picadas ocorrem em áreas da pele que apresentavam alta temperatura e baixa quantidade de glândulas sudoríparas écrinas, essas são responsáveis pela regulação da temperatura do corpo, produzindo suor, que em sua maior parte é composto por água e sais. O quadro 1 mostra a preferência do *Ae.*

aegypti para algumas partes do corpo em humanos sentados. O tronco apresentou 39 picadas, seguido das pernas com 26 picadas. (JONG; KNOLS, 2007).

Quadro 1 - Distribuição de locais de picada de *Ae. aegypti* em diferentes regiões do corpo humano

Região do corpo	Quantidade de picadas	Locais comuns de picadas em humanos sentados
Cabeça (inclui pescoço)	24	
Tronco	39	
Braços	16	
Pernas	26	
Total de picadas	105	

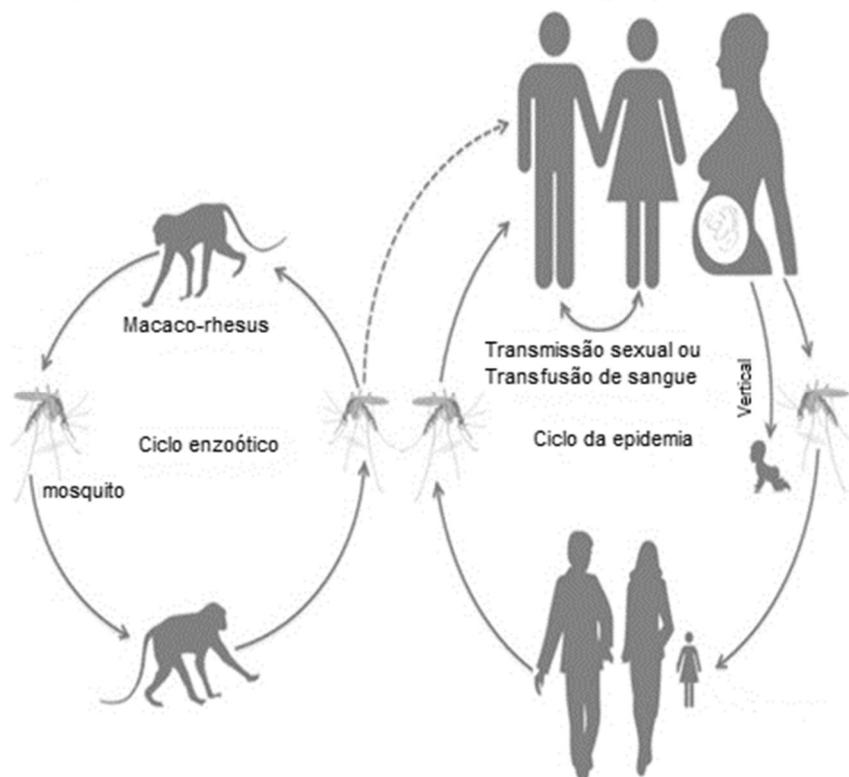
Fonte adaptada de JONG; KNOLS (2007).

O Zika vírus (ZIKV) foi identificado pela primeira vez em 1947 em macaco-rhesus, nas regiões africanas de Kampala, Uganda, na floresta Zika. Cinco anos depois, o vírus espalhou descontroladamente por toda a África. Na década de 1983 o ZIKV migrou para a Ásia como uma cepa diferente da África. No Brasil, o maior surto de ZIKV da história ocorreu em maio de 2015 no Nordeste e alcançou proporções pandêmicas. Na natureza, o ZIKV circula em ciclos silvestres enzoótico, estes mantidos por meio da transmissão biológica entre hospedeiros primatas não humanos, tal como macacos. A transmissão do ZIKV ocorre em ciclos urbanos ou rurais quando hospedeiros, como macacos ou humanos, se infectam na floresta e migram para áreas urbanas ou rurais onde existem vetores que completam o ciclo de transmissão, podendo causar epidemias conforme Figuras 13 e 14 (PIELNAA et al., 2020).

Segundo Pielnaa et al. (2020) há pelo menos quatro modos de transmissão do ZIKV. Essas formas de transmissão por humanos podem ser:

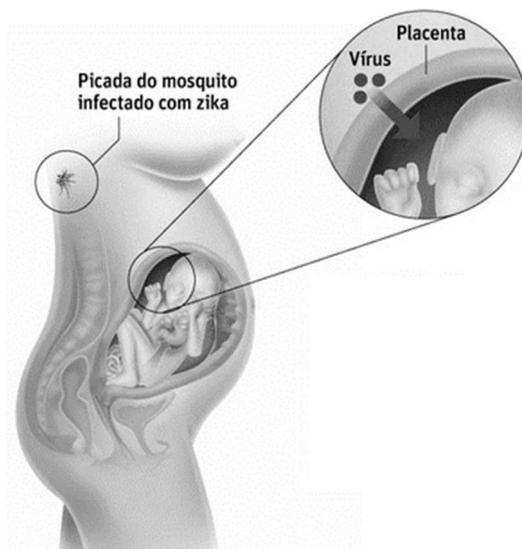
- Transfusão de sangue, o ZIKV foi detectado no sangue e preservado no sangue por quase dois meses;
- Transmissão sexual confirmado pela detecção do ZIKV nos sêmens;
- Transmissão vertical que ocorre de mãe para o feto durante a gestação;
- Transmissão pela urina, há evidências desta forma de transmissão pois foi detectado o ZIKV em urina.

Figura 13 - Ciclos de transmissão da infecção por Zika vírus



Fonte: Adaptada de PIELNAA et al. (2020).

Figura 14 - Infecção por Zika vírus Transmissão vertical.



Fonte: adaptado de ESTEVAM (2016).

O ZIKV tornou-se um problema de saúde mundial, quando foi associado a ocorrência de microcefalia, através da transmissão de mãe para feto é a forma mais preocupante porque o vírus tem um efeito teratogênico e pode atravessar a placenta em qualquer trimestre da gestação. O vírus tem como alvo cérebros imaturos, como células

progenitoras neurais específicas do cérebro, células embrionárias do feto e organoides cerebrais embrionários. A infecção durante a gravidez pode causar abortos e afetar o desenvolvimento neurológico normal do feto, causando microcefalia congênita e outros defeitos cerebrais como, Síndrome de Guillain-Barré, dilatação dos ventrículos cerebrais e necrose celular. A microcefalia mais grave está correlacionada com a doença materna no primeiro trimestre de gestação (PIELNAA et al., 2020; PEREIRA et al., 2020).

Outra infecção transmitida pelo *Ae. aegypti*, e não menos importante, é o vírus da Dengue. A gravidade e o padrão do risco de dengue dependem de fatores humanos, vetores e meio ambiente. A temperatura é um determinante importante da taxa de picada, do tempo de desenvolvimento do vírus no mosquito, período de incubação extrínseco, e da sobrevivência em todas as etapas do ciclo de vida do mosquito. A faixa de temperatura ideal para a sobrevivência em todas as fases da vida do *Ae. aegypti* está entre 20 e 30 °C. Em alguns ambientes, temperaturas elevadas podem aumentar a taxa de mortalidade dos mosquitos e diminuir o risco de dengue. No entanto, o *Ae. aegypti* se adaptou às paisagens humanas ao passar o inverno nos esgotos e buscar áreas sombreadas durante o dia em ambientes quentes. A faixa de temperatura diurna também é importante para a transmissão do vírus da dengue pelo *Ae. aegypti*, em temperaturas entre 26 °C e 30 °C, os mosquitos são suscetíveis à infecção e sobreviveram por um período mais curto, porém em uma faixa de temperatura diurna por volta de 20 °C aumentou a proporção de mosquitos infectados que poderiam disseminar a infecção em 60% (EBI; NEALON, 2016).

Além das condições climáticas, fatores socioeconômicos, mudanças nos ambientes naturais, como agricultura intensiva, barragens, irrigação, urbanização não planejada, aumentos na migração, viagens e comércio podem afetar a distribuição de vetores e vírus, por exemplo, aumentando a disponibilidade de criadouros ou a densidade de indivíduos suscetíveis, podem ser determinantes impulsionadores da propagação do *Ae. aegypti* e da transmissão da dengue (EBI; NEALON, 2016).

Há uma necessidade crescente de desenvolvimento de estratégias alternativas e inovadoras para o controle de arbovírus, pois, por meio do controle de vetores ainda não foi possível impedir epidemias recentes e a expansão da distribuição geográfica dos principais arbovírus, como a dengue e Zika vírus. Uma alternativa para proteger contra estas transmissões são vacinas seguras e eficazes, no entanto, nenhuma vacina eficaz e/ou medicamentos antivirais para prevenir ou tratar a infecção por arbovírus foram licenciados e disponíveis. Para oferecer proteção onde as estratégias atuais de controle

de mosquitos ainda não são tão eficazes como vacinas, os materiais tratados com inseticida e/ou repelentes de insetos podem fornecer proteção à picada matando ou repelindo vetores, e aplicados em roupas, permitem o uso durante todo o dia, por exemplo, no trabalho e na escola (ACHEE et al., 2019; PIELNAA et al., 2020).

3.5 REPELENTES DE MOSQUITOS

O primeiro uso registrado de repelentes pode ser encontrado entre os escritos de Heródoto, um geógrafo e historiador grego, 484 a.C. acerca de 425 a.C., ele observou que pescadores egípcios utilizavam nas lamparinas óleo extraído de mamona para exalar um odor desagradável para se proteger dos mosquitos noturnos ao invés de utilizarem mosquiteiros rudimentares em suas camas. Os repelentes são definidos como substâncias químicas ou orgânicas voláteis que reduz o contato dos mosquitos com os humanos. Diferente dos repelentes os inseticidas são agentes químicos ou orgânicos que matam os insetos e que não podem ser aplicados diretamente na pele, por serem tóxicos (MOORE; DEBBOUN, 2006; MAPOSSA et al., 2019; CIERA, 2014; BÜCHEL et al., 2015).

Repelentes são utilizados como medidas de redução do contato humano-vetor, consideradas importantes no esforço mundial de saúde pública para proteger com segurança os pacientes e evitar a propagação de doenças quando outros métodos de proteção não são possíveis ou práticos, como limitar as atividades ao ar livre, usar calças compridas e roupas de proteção de mangas compridas, de cor clara em áreas arborizadas, aplicação de jatos de piretróide em grandes áreas de detritos, a eliminação dos criadouros e recipientes de armazenamento de água que poderiam ser habitadas por artrópodes como pneus, vegetação no quintal, utilizando redes e alocando esses em ambientes fechados. Os repelentes tópicos desempenham um papel fundamental na redução da transmissão de doenças transmitidas por mosquitos (MAPOSSA et al., 2019; CIERA, 2014; DIAZ, 2016; BÜCHEL et al., 2015).

O crescente número de casos de doenças transmitidas por mosquitos como, dengue, chikungunya, febre amarela, bem como o número de casos de microcefalia em recém-nascidos associados ao vírus Zika, levou muitas pessoas em especial as gestantes a usar repelentes para tentar se proteger do mosquito *Ae. aegypti* principal vetor destes vírus. No entanto, o uso frequente de repelentes pode causar alergias dermatológicas, tornando alguns deles não recomendados para uso em crianças e gestantes, sendo necessária orientação médica (IZADI et al., 2017; NGUYEN; VU; HEBERT, 2018; MAPOSSA et al., 2019).

No mercado há uma variedade de repelentes de insetos disponíveis com ativos com diferentes concentrações, durações de ação e preços diversos. Os repelentes podem ser aplicados sobre a pele ou incorporados em tecidos e podem ser produzidos de diferentes formas, como sprays, cremes, loções, aerossóis, óleos e óleos bronzeadores. Em relação ao controle de qualidade das concentrações dos ativos contidos nos repelentes, existe uma preocupação pois repelentes de insetos em altos níveis causarem riscos à saúde tal como intoxicação e absorção da pele, uma baixa concentração também é um problema, pois não repelem os mosquitos dentro do tempo estimado e indicado no rótulo, desprotegendo e facilitando a transmissão de doenças por artrópodes (CIERA, 2014; NGUYEN; VU; HEBERT, 2018; MAPOSSA et al., 2019; STEFANI et al., 2009; IZADI et al., 2017).

As características ideais de um repelente são repelir muitas espécies simultaneamente, ser eficaz por pelo menos oito horas, ser atóxico, ter pouco cheiro, ser resistente à abrasão e à água, cosmeticamente favorável como método de aplicação e economicamente viável, eles atuam formando uma camada sobre a pele, com o calor do corpo evaporam o odor repulsivo aos mosquitos (STEFANI et al., 2009; CIERA, 2014).

Porém alguns fatores podem interferir no tempo de proteção e eficácia dos repelentes, como a predisposição individual de acordo com substâncias exaladas pela pele tal como ácido láctico, suor e CO₂, presença de eczema, sexo masculino, idade adulta, ingestão de álcool, vestimentas escuras, umidade, odor, clima quente e úmido, fragrâncias florais (STEFANI et al., 2009; CIERA, 2014; PALUCH; BARTHOLOMAY; COATS, 2010; BÜCHEL et al., 2015). Conforme STEFANI et al. (2009) a cada 10 °C a mais na temperatura pode reduzir o tempo de proteção do repelente em até 50 %. Desta forma, um repelente não protege igualmente todos os seus usuários

Os repelentes são classificados como cosméticos e são divididos em dois grupos principais: repelentes sintéticos produzidos a partir de produtos químicos e repelentes biológicos oferecidos pela natureza (MAPOSSA et al., 2019; NGUYEN; VU; HEBERT, 2018; CIERA, 2014). Os repelentes sintéticos são os mais usados e considerados com melhor repelência contra mosquitos. No entanto, eles não são ecologicamente corretos e alguns estão associados a alergias, irritações na pele e reações asmáticas (CIERA, 2014). Os ativos sintéticos mais utilizados são:

- DEET - (N, N-dietil-3 metilbenzamida) é um dos ativos mais utilizados em repelentes sintéticos populares, considerado o ativo que tem um amplo espectro de repelência contra quase todas as espécies de mosquitos e sua eficácia é relatada desde

a década de 1950. Originalmente criado pelo Exército dos EUA foi disponibilizado comercialmente em 1956. Usado para o desenvolvimento de uma diversidade de repelentes de mosquitos, existem mais de 200 produtos DEET disponíveis no mercado, variando de concentrações de 5 a 100 % (NGUYEN; VU; HEBERT, 2018). Alguns repelentes como o DEET são projetados de forma a bloquear os receptores químicos presentes nas antenas dos mosquitos responsáveis pela detecção de ácido láctico e dióxido de carbono. Ao bloquear esses receptores, o mosquito não consegue mais localizar um hospedeiro em potencial. Pode ser tóxico, causar reações alérgicas e prejudicar o sistema nervoso, quando usado indevidamente e por um longo período, além de apresentar odor desagradável, irritação da pele, ser oleoso e a reaplicação ter que ser realizada frequente (CIERA, 2014). No entanto, estudos relataram que é seguro e pode ser usado por gestantes e crianças (MAPOSSA et al., 2019);

- Permetrina - ((3-phenoxyphenyl) methyl 3-(2,2-dichloroethenyl) -2,2-dimethylcyclopropane-1- carboxylate) ($C_{21}H_{20}Cl_2O_3$) é um repelente sintético com alta atividade inseticida contra insetos diferentes, como mosquitos, moscas da areia, pulgas, piolhos e carrapatos. Este repelente só funciona quando entra em contato direto com o mosquito, portanto, não é adequado para aplicação na pele, foi relatado que a permetrina é tóxica quando usada em altas doses por um longo período, podendo causar irritações nos olhos e na pele, asma, hiperatividade, fraqueza muscular, aumento da temperatura corporal, efeitos neurotóxicos, mutagenicidade, paralisia e pode alterar o sistema imunológico. Devido ao modo de ação, não apenas repelindo, mas mantendo os mosquitos que entram em contato direto com ele, alguns pesquisadores o consideram como inseticida e não repelente de insetos (CIERA, 2014; NGUYEN; VU; HEBERT, 2018);

- Picaridina, Icaridina, KBR 3023 ou Saltidina, a Icaridina ($C_{12}H_{23}NO_3$) - é um repelente de inseto recentemente aprovado nos EUA, relatado como sendo tão eficaz quanto o DEET na repelência de mosquitos, carrapatos e moscas picadoras. As formulações de picaridina são mais comumente encontradas em concentrações inferiores a 30 %. Seu modo de ação não é bem compreendido, mas supõe-se que forneça uma barreira que impede o mosquito de se aproximar. Na Europa, demonstrou-se que soluções com concentrações de até 20 % duram de 8 a 10 horas de proteção (CIERA, 2014; NGUYEN; VU; HEBERT, 2018);

- IR3535® (aminopropionato de etilbutilacetil)

IR3535® ($C_{11}H_{21}NO_3$) também conhecido como Butilacetilaminopropionato de etila; EBAAP; *insect repellent* M 3535; *insect repellent Merck* 3535; M-3535; Repellent 3535 e IR3535®, é um composto orgânico derivado do aminoácido natural β -alanina, foi desenvolvido em 1975 pela Merck, e está no mercado europeu nos últimos vinte anos (PALUCH; BARTHOLOMAY; COATS, 2010). Tornou-se disponível nos EUA em 1999 após ser aprovado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*Environmental Protection Agency - EPA*), classificado como biopesticida, inicialmente foi comercializado nos Estados Unidos como um emoliente e hidratante da pele, mas rapidamente utilizado por caçadores por sua maior eficácia contra mosquitos Culicidae, assim como, contra mosquitos Anopheline, moscas-pretas transmissoras de oncocercose, picadas de flebotamina, moscas transmissoras de leishmaniose, demonstrou fornecer proteção durante uma média de 10,4 horas (MERCK, 2013; NGUYEN; VU; HEBERT, 2018).

Embora o IR3535® não demonstrar toxicidade em estudos com animais e tenha sido usado na Europa há mais de 20 anos e nenhum efeito negativo foi relatado, não há recomendações específicas para seu uso ou prevenção em crianças ou durante a gravidez, Categoria B da *Food and Drug Administration* FDA para Gravidez, quando usado incorretamente, pode ser irritante para os olhos e, às vezes, para a pele, porém conforme STEFANI et al. (2009) por possuir bom perfil de segurança pode ser usado por gestante. Na França, é recomendado apenas para crianças acima de 30 meses e segundo VILAR et al. (2020) é considerado um repelente de insetos muito eficaz, desenvolvido para uso em crianças com menos de 6 meses de idade.

Os dados de eficácia para o IR3535® são variáveis, mas geralmente são comparáveis aos DEET e o KBR3023 em concentrações de 20 %. Um estudo desenvolvido no Brasil apresentou uma média de proteção até a primeira picada de *Ae. aegypti* de seis horas, mínimo de cinco horas e 20 minutos, podem ser aplicados tanto na pele como em roupas (STEFANI et al., 2009).

Para obter um tempo de proteção adequado, a concentração de IR3535® deve estar entre 10 % e 30 %, pode ser aquecido até 80 °C, pH de estabilidade está entre 4,0 a 8,0. É ideal misturar em fase óleo, mas pode ser misturada em soluções alcoólicas em geral. Altas concentrações podem ser absorvidas pela pele, causando alergia e intoxicação. O uso do DEET e IR3535® com uma concentração de 99 % (m/m) é permitido em vários países, mas a legislação brasileira não permite concentrações

superiores a 30 % (m/m) em repelentes comerciais (MAPOSSA et al., 2019; IBERO, 2016).

Pesquisadores relatam que os repelentes biológicos oferecidos pela natureza, ao contrário dos repelentes sintéticos, sejam menos tóxicos, ecológicos e não causam danos em tecidos. No entanto, a maioria dos repelentes biológicos são caros, fornecem repelência a curto prazo e seu espectro de eficácia não iguala aos de alguns repelentes sintéticos (KATZ; MILLER; HEBERT, 2019; BARRADAS et al., 2016). Alguns exemplos de compostos repelentes biológicos mais comuns são:

- Bioinseticidas

Toxinas de várias espécies bacterianas como *Bacillus thuringiensis* e *B. sphericus* são comumente usadas no desenvolvimento de bioinseticidas para controlar pragas agrícolas e florestais, além de insetos como mosquitos e moscas negras. Esses produtos tiveram um sucesso comercial nos países desenvolvidos, mas seus altos preços impedem seu uso nos países em desenvolvimento (CIERA, 2014);

- Capsaicina ou pimenta

A capsaicina (8-metil-N-vanilil-6-nonemida) conhecida como pimenta vermelha, pimenta dedo-de-moça, pimenta malagueta, tem efeitos repelentes e é letal em mosquitos, cães, coelho, gatos, pássaros, pragas de algodão, larvas da alfafa, pragas de grãos de arroz e besouros, porém, este repelente causa irritação na pele e nos olhos e deve ser usado com cautela (CIERA, 2014);

- Catnip

Também conhecido como Nepeta, é famoso por seu efeito de atração em gatos, começam a lambar, mastigar a planta, cheirar, esfregar o corpo etc. Tem um cheiro pungente de menta e distinto que repele mosquitos, cigarrinhas, cupins, carrapatos, aranhas e baratas. Em estudos realizados pela Universidade Estadual de Iowa, foi relatado que a nepetalactona repele o mosquito *Ae. aegypt* dez vezes melhor que o DEET. No entanto, sua alta atratividade para gatos impediu seu amplo uso como repelente de mosquitos (CIERA, 2014; NGUYEN; VU; HEBERT, 2018);

- Óleo de eucalipto limão (PMD)

Entre seus componentes está o p-mentano-3, 8-diol (PMD). O PMD do óleo essencial de eucalipto e limão foi registrado pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) e tem sido usado como repelente contra mosquitos e moscas que picam. Está disponível como sprays e loções que são aplicadas na roupa e na pele humana,

porém é contraindicado para crianças com menos de 3 anos de idade (CIERA, 2014; NGUYEN; VU; HEBERT, 2018);

- Óleo de manjeriço

É uma erva aromática geralmente cultivada em regiões tropicais. Sabe-se que os extratos e óleos de plantas de manjeriço têm muitas propriedades medicinais e curativas, como anti-ansiedade e antidepressivo. Esses óleos mantêm moscas e mosquitos afastados, porém, o estragol, que é um componente importante do óleo volátil, é considerado cancerígeno e mutagênico (CIERA, 2014);

- Alho

É relatado que tem alguma repelência contra mosquitos, pulgas e carrapatos por conter um odor forte, ou em contato podem matar os mosquitos (CIERA, 2014; PALUCH; BARTHOLOMAY; COATS, 2010);

- Cravo

A partir de 207 a.C. a 220 d.C., o óleo essencial de cravo (foi usado para mascarar o mau hálito. Com o tempo as aplicações evoluíram, usando-a como um medicamento tradicional chinês para o tratamento de indigestão, infecção por fungos, diarreia, pé de atleta e micose. Um óleo de eugenol não diluído, que é o composto ativo nos dentes, mantêm os mosquitos afastados e já foi usado como aromático, adstringente, anestésico e antisséptico, porém é irritante para a pele (CIERA, 2014);

- Erva-doce

O óleo essencial de erva-doce possui repelência a mosquitos, antibacteriana, propriedades aromatizantes, antifúngicas e antioxidantes. O óleo essencial de erva-doce é composto por vários produtos químicos com os principais compostos sendo anetol com concentração de 40 a 70 %, fenchona de 1 a 20 % e estragol de 2 a 9 %, porém o óleo essencial de erva-doce é irritante em contato com a pele (CIERA, 2014);

- Citronela

Esses óleos essenciais têm aroma de limão e são amplamente utilizados em concentrações de 5 a 10 %, uma vez que concentrações mais altas causam irritação na pele. Além disso, o óleo de citronela tem um tempo de evaporação rápido, perdendo a eficácia dentro de um curto período após a aplicação, deixando o usuário desprotegido (CIERA, 2014).

A eficácia dos repelentes de mosquitos aplicados na pele ou liberados de tecidos é determinada pela taxa de evaporação. Isso ocorre porque um repelente deve estar

presente nas proximidades da pele exposta que precisa de proteção na forma de vapor (IZADI et al., 2017; CIERA, 2014; MAPOSSA et al., 2019).

Os repelentes de mosquitos IR3535® e a Icaridina apresentam alta estabilidade térmica e termo oxidativa, juntamente com a baixa volatilidade, o que pode indicar que sejam capazes de fornecer proteção por tempos mais longos contra os mosquitos (Mapossa et al., 2019; Büchel et al., 2015). Esses ativos nanoencapsulados podem ser aplicados em substratos têxteis em forma de acabamentos, tornando-os funcionais como protetores contra o Mosquito *Ae. aegypti*.

3.6 Métodos de acabamentos especiais em têxteis

A palavra "acabamento" significa todos os diferentes tratamentos aplicados a um tecido para deixá-los prontos para o mercado, é a penúltima etapa do processo produtivo da cadeia têxtil para alterar itens como aparência, sensação ou toque, e alguns especiais, para aumentar o desempenho do produto final, como durabilidade e conforto (MASSELLA et al., 2019).

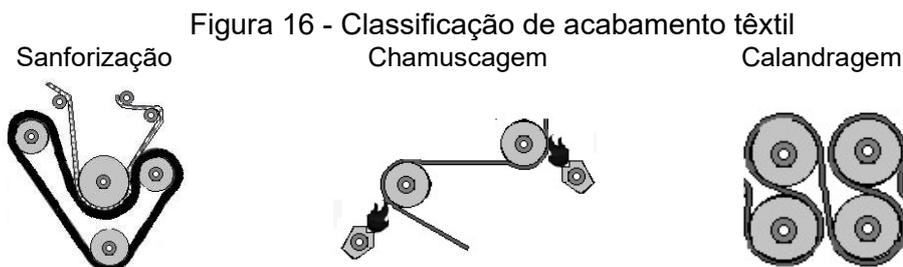
Os acabamentos têxteis podem ser classificados em estéticos e funcionais, de acordo com a natureza do acabamento mecânico, físico ou químico, e pelo tempo de permanência sendo temporário, semipermanente ou permanente conforme Figura 15.

Figura 15 - Classificação de acabamento têxtil



Fonte: Adaptado de MONTAZER, HARIFI (2018d).

Os acabamentos estéticos têm a finalidade de causar alteração na aparência do tecido, influencia no brilho, na textura, na durabilidade, e toque, além de melhorar uma série de outras qualidades, nesta são utilizadas técnicas como calandragem que melhora o toque do tecido, assim como brilho e diminuição da permeabilidade ao ar, sanforização em que o tecido é pré-encolhido mecanicamente melhorando a estabilidade dimensional e chamuscagem processo que o tecido passa por chamas para queima de fibras e retirando pequenas sujeiras conforme Figura 16 (BHUTANI, 2014; SHISHIR, 2014; MALUF, KOLBE, 2003).

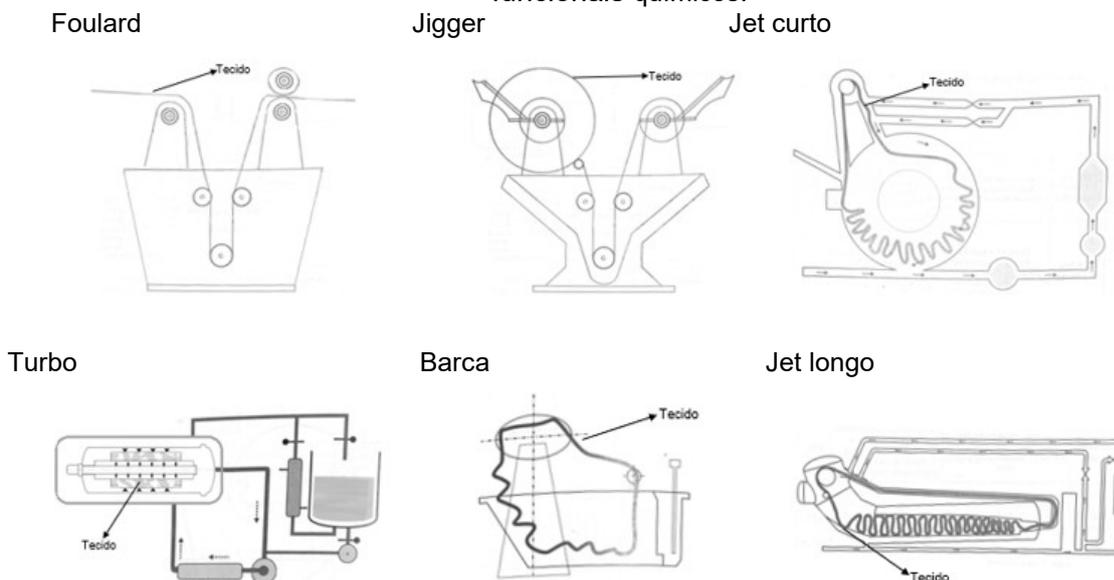


Fonte: Adaptado de BHUTANI (2014); SHISHIR (2014); MALUF; KOLBE (2003).

Determinados produtos químicos são aplicados aos tecidos para tornarem adequado para usos específicos, são chamados de acabamentos especiais ou acabamentos funcionais, como repelência à água, repelência a óleo, retardante de chama e antiestático. Existem vários processos de aplicação destes acabamentos, porém os mais usuais são via Foulard, que é um equipamento composto de uma cuba, onde fica o banho, e de cilindros espremedores que exercem determinada pressão (*pick-up*) para retirar o excesso de banho. Outro processo utilizado é o de esgotamento que utiliza o *Jigger*, que consiste em dois cilindros paralelos, e uma cuba com banho estático, em que o material têxtil em aberto faz movimentos de enrolamento e desenrolamento. Também pode ser utilizado o Turbo, neste equipamento o tecido é enrolado em um porta-material com tensão controlada e uniforme, e o banho circula com pressão através do tecido buscando a igualização, no caso do Jet este trabalha com ou sem pressão, e o fluxo de banho que movimenta o tecido, e na Barca possui um molinete, que gira continuamente, puxando o tecido em corda pela frente jogando-o para trás e dispondo-o em camadas umas sobre as outras dentro do banho, e no *Overflow* o tecido é conduzido por ação hidrodinâmica em escoamento livre (BHUTANI, 2014; SHISHIR, 2014; MALUF; KOLBE, 2003). Os esquemas dos equipamentos podem ser observados na Figura 17.

Paralelamente ao advento da nanociência e da nanotecnologia, uma nova categoria foi adicionada ao acabamento têxtil denominada "nanoacabamento". O nanoacabamento abriu novos caminhos para melhorar os processos existentes ou ajudar a obter novas propriedades funcionais, o que não é possível com acabamentos convencionais. A incorporação da nanotecnologia no acabamento têxtil, permitiu que novas e melhores características fossem conferidas aos têxteis, fornecendo propriedades multifuncionais, incluindo antibacteriano, autolimpantes, anti-mancha, bloqueio UV, condutividade, magnetismo e blindagem de ondas eletromagnéticas (MONTAZER, HARIFI, 2018d; MASSELLA et al., 2019).

Figura 17 -Esquema de alguns equipamentos utilizados para aplicação de acabamentos funcionais químicos.



Fonte: Adaptado de SALEM (2010).

O nanoacabamento têxtil é classificado em nanoestruturas, nanocamada e nanodureza conforme Figura 18. Devido ao tamanho pequeno, as nanopartículas têm uma alta relação superfície-volume, o que lhes confere características únicas e potenciais que variam do material a granel. Nanocamada é outra categoria de nanoacabamento que é baseada na formação de uma ou várias camadas na superfície do substrato têxtil com uma espessura em nanofaixa, que também é considerada nanorevestimento. Os desafios envolvidos nos processos convencionais de revestimento, como perda de resistência, aderência inadequada, baixa resistência à abrasão e menor durabilidade, foram alcançados graças ao nanorevestimento, minimizando a relação entre revestimento e peso. E por fim a Nanodureza que é formação de rugosidade em nanofaixa na superfície têxtil tratada (JANG; JEONG, 2006; DASTJERDI et al., 2012). A nanodureza depende do tamanho e da concentração das nanopartículas formadas na superfície têxtil, em alguns casos, as superfícies de fibras são encobertas pela migração externa de nanopartículas com materiais com menor energia superficial, como produtos químicos fluorados. A rugosidade afeta fortemente o comportamento de umedecimento de uma superfície, dependendo de sua hidrofobicidade ou hidrofiliidade. Para obter superfícies super-hidrofóbicas, é necessária uma combinação de baixa energia superficial e rugosidade da superfície. (MAZROUEI-SEBDANI; KHODDAMI; MALLAKPOUR, 2011, DASTJERDI et al., 2012)

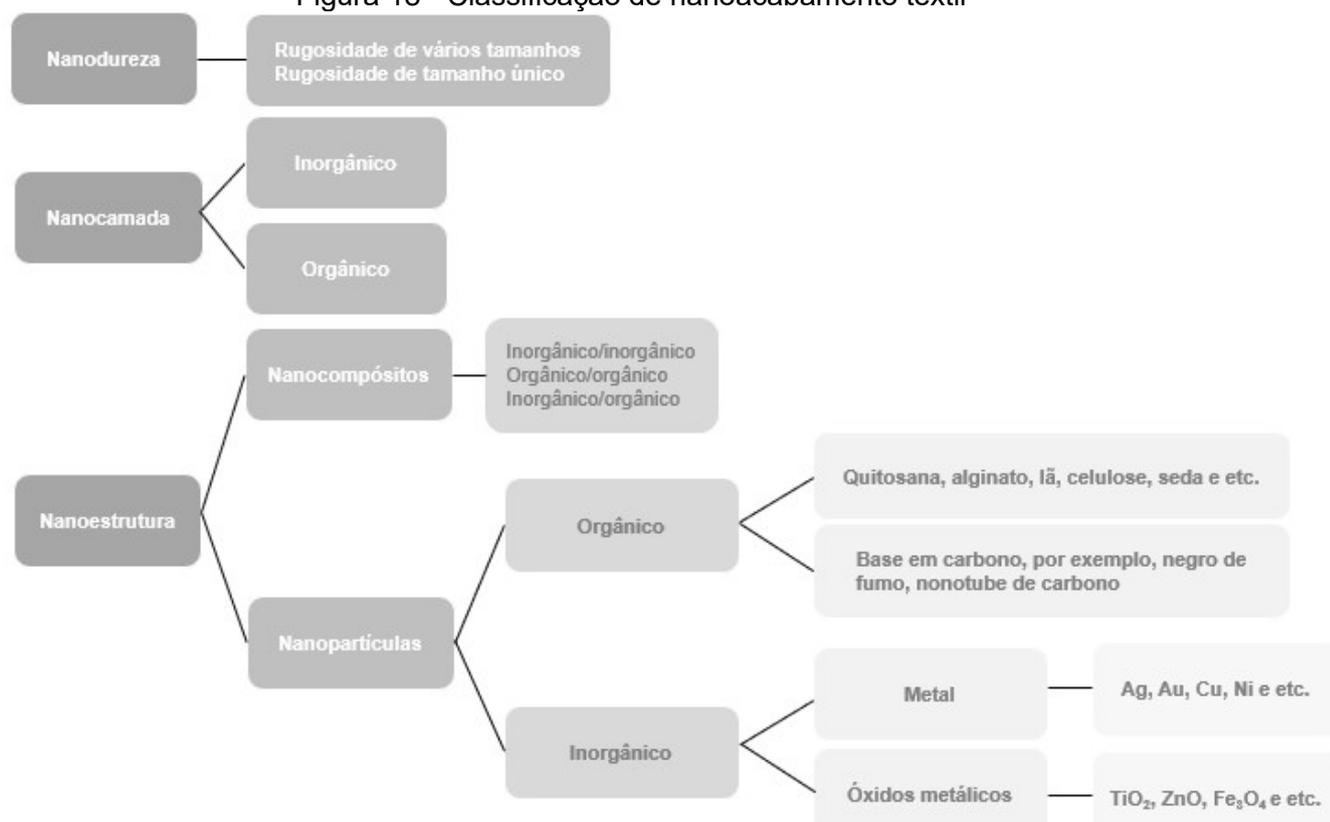
Existem diferentes métodos de implementar propriedades controladas em escala nanométrica nos têxteis, como deposição sem eletrólito, deposição a vapor, revestimento camada por camada, sol-gel, síntese *exsitu* e *in situ* e fabricação de nanomateriais. Uma das maneiras é no processo de eletrofiação, fabricar fibras em nanoescala, com diâmetros entre 20 e 500 nm, representa 10 a 500 vezes fibras mais finas fabricadas pelas técnicas tradicionais (NIERSTRASZ, 2007; MONTAZER, HARIFI, 2018c).

Existem diferentes técnicas de aplicação de nanoacabamento por meio de métodos químicos e métodos a seco conforme Figura 19.

O método por imersão tem o objetivo de cobrir a superfície da fibra com uma camada de micro ou nanopartículas, é necessário pelo menos três etapas de processamento individuais, imersão, secagem e cura, chamado de método pad-dry-cure. A impressão química úmida, baseado em um ataque químico simples, aumenta a rugosidade da superfície dos substratos têxteis. Existe várias formas de realizar o método de imersão, como imersão e secagem à temperatura ambiente, imersão, cura e deposição de vapor químico, método de revestimento por automontagem camada por camada, combinado com eletrofiação e deposição de vapor químico iniciada, imersão de óxidos metálicos sob pressão, secagem ao ar e cura em alta temperatura, imersão, lavagem, secagem a vácuo com temperatura e cura (LIU et al., 2016; ZAHID, 2017).

Um método simples para aplicação de nanopartículas de óxidos metálicos no tecido é via processo de deposição em banho químico *insitu*. A técnica de deposição unida de campo elétrico, incluindo deposição eletroforética, eletrofiação e montagem eletrostática camada por camada, é um processo industrial bem estabelecido que foi aplicado para a deposição rápida e escalável de filmes em grande escala em substratos condutores em um eletrólito de suspensão estável. A deposição eletroforética (EPD) tem sido usada para formar filmes finos homogêneos e estáveis base de Óxido metálico. (AN et al., 2012; LIU et al., 2016; OGIHARA, 2011)

Figura 18 - Classificação de nanoacabamento têxtil



Fonte: Adaptado de MONTAZER, HARIFI (2018c).

O processo de montagem do LBL, *Layer-by-Layer*, envolve a adsorção sequencial de materiais com carga oposta para construir revestimentos de filme ultrafinos com espessura controlada e propriedades químicas como revestimentos anti-incrustantes, autolimpantes e resistentes à água e revestimentos para canais microfluídicos e biossensores primeiramente introduziram a técnica LBL nas fibras eletrofiadas para construir superfícies super-hidrofóbicas (JOUNG, 2015; WANG, 2011).

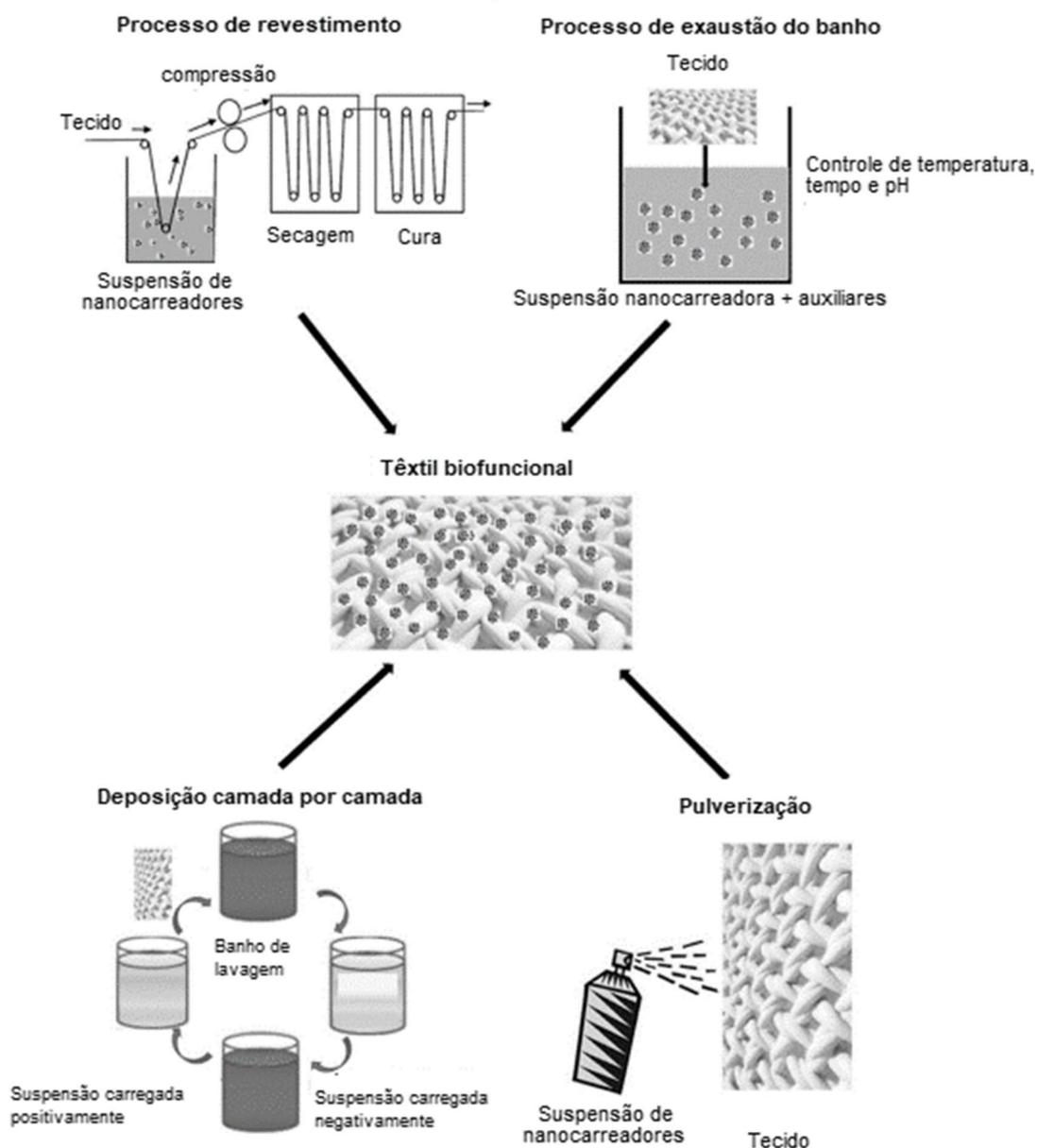
A eletrofiação, outro processo principal unido por eletro-campo, é uma técnica promissora e direta que produz nãotecidos produzido com nano e microfibras. O revestimento por spray é um processo simples de revestimento por pulverização. O processamento Sol-gel é um método bem reconhecido de sintetizar géis e nanopartículas, a rugosidade da superfície obtida com o método sol-gel pode ser facilmente ajustada alterando o protocolo do método e a composição da mistura de reação (LIU et al., 2016).

As indústrias de revestimentos, utilizam um método para atribuir aos tecidos característica de super hidro oleofóbico, nomeado de deposição química em fase vapor (CVD) pode ser classificada como deposição de nanopartículas em fase vapor (NVD), é uma técnica seca que permite o ajuste da estrutura química e física,

camada fina a ser depositada em um substrato na forma de filme não volátil por meio da reação de reagentes gasosos. Esse processo é uma classe de processos de transferência de vapor de natureza atomística, o que significa que as espécies de deposição incluem átomos, moléculas ou ambos. CVD e deposição de camada atômica (ALD) são métodos nos quais ocorre uma reação binária. A única diferença entre esses métodos é que, no NVD, dois produtos químicos binários são injetados simultaneamente ou quando o outro produto está presente. No entanto, na ALD, cada produto químico é adicionado à câmara de reação separadamente. ALD é um tipo especial de tratamento em fase gasosa, onde é possível obter uma espessura fina e precisa, na escala de Angstrom, e a alta uniformidade do revestimento. Devido à natureza sequencial da reação, a espessura do revestimento é controlada pelo número de sequências. Essas sequências são compostas por produtos químicos, um exemplo da reação sequencial é o uso do óxido de alumínio (Al_2O_3) com trimetilalumínio (TMA) e água (H_2O) como produtos químicos binários e na sequência a camada final, que é composta por uma cadeia de fluorcarbono denominada (tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahidrooctil) triclorosilano (FOTS), é colocada na superfície e confere hidrofobicidade ao substrato (LIU et al., 2016; AMINAYI, 2013).

O processo de sonoquímica, é um método de síntese que permite preparar uma grande variedade de materiais, inclusive nanoestruturados, a partir de ondas ultra- sônicas. Os óxidos metálicos podem ser impregnados em substratos têxteis utilizando a sonoquímica e a impregnação de nanopartículas de complexos metálicos *in situ*. No processo, as nanopartículas de óxido de metal são simultaneamente sintetizadas e impregnadas em uma superfície têxtil por meio dos efeitos de cavitação acústica causados pelo ultrassom. Esse processo resulta em uma camada lisa e homogênea de impregnação e é capaz de projetar nanopartículas em direção à superfície do tecido a uma velocidade muito alta (LIU et al., 2016; SINGH et al., 2017).

Figura 19 - Técnicas de aplicação de nanoacabamento em têxteis



Fonte: Adaptado de MASSELLA et al. (2019).

3.7 LIBERAÇÃO DE ATIVOS EM ENCAPSULADOS

Devido à alta área superficial e aos processos de incorporação relativamente simples, os materiais têxteis têm sido amplamente utilizados para a entrega controlada de medicamentos em aplicações diversas, em que os produtos medicinais são projetados para o tratamento de feridas, entrega transdérmica de medicamentos, barreiras antifúngicas e antimicrobianas, portadores de medicamentos oftálmicos etc. (QIN, 2016). Existem vários tipos de mecanismos de liberação no caso dos fármacos, como dissolução, particionamento, osmose, intumescimento, direcionamento, controle

quimicamente mediado, como erosão e polímero-droga conjugação, penetração de água e troca iônica, dessorção do fármaco ligado à superfície, difusão através da matriz de nanopartículas, difusão através da parede polimérica das nanocápsulas, erosão da matriz das nanopartículas, e um processo combinado erosão-difusão (MORA-HUERTAS; FESSI; ELAISSARI, 2010; SIEGEL; RATHBONE, 2012). No entanto os sistemas de entrega de medicamentos baseados em têxteis, os mecanismos mais relevantes são liberação imediata, liberação prolongada e liberação acionada ou retardada (NIERSTRASZ, 2007; QIN, 2016). A liberação de substância ativa das nanocápsulas dependem de uma grande variedade de fatores, tais como a concentração e as características físico-químicas da substância ativa, particularmente a sua solubilidade e coeficiente de partição óleo / água; a natureza, degradabilidade, peso molecular e concentração do polímero; a microestrutura do polímero sólido quando reprecipitado, a natureza do óleo, o tamanho da nanocápsula, as condições do teste de liberação *in vitro* como pH do meio, temperatura, tempo de contato, entre outros (MORA-HUERTAS; FESSI; ELAISSARI, 2010; RIVAS et al., 2017).

Para um desempenho ideal, os sistemas de liberação de medicamentos em têxteis devem ser controlados de acordo com os requisitos farmacêuticos, pois o objetivo dos sistemas de administração de medicamentos é fornecer uma quantidade de droga de forma eficiente, precisa e por um período definido (NIERSTRASZ, 2007).

A taxa de mecanismo de liberação depende muito das propriedades químicas e físicas do material fibroso e da geometria do produto. O diâmetro e a geometria da fibra afetam a taxa de difusão dentro da fibra, bem como a taxa de dessorção na superfície. O tipo de material e a orientação molecular afetam a taxa de biodegradação da fibra e, portanto, a liberação do medicamento pelo mecanismo de degradação (QIN, 2016).

A liberação do medicamento é uma das características mais importantes dos materiais têxteis carregados com medicamento. Definir a taxa de liberação requer uma compreensão e manipulação cuidadosa dos mecanismos de liberação, que incluem dissolução do fármaco, dessorção das fibras têxteis e difusão em direção ao fluido corporal (QIN, 2016; NIERSTRASZ, 2007).

3.7.1 Sistemas de liberação

3.7.1.1 Liberação imediata

Nas formulações de liberação imediata, os medicamentos estão disponíveis dentro de um tempo relativamente curto. A taxa é controlada por fatores como a dissolução dos fármacos e absorção das drogas pelo organismo. Frequentemente uma alta concentração é necessária para alcançar o efeito desejado, pois inicialmente a concentração aumenta rapidamente, seguida de um declínio acentuado, neste caso a dosagem é bastante frequentemente. Esse modo de liberação é importante em circunstâncias nas quais a ação imediata é essencial. No uso de formulações com liberação imediata das drogas por meios convencionais, são mais apropriados e eficazes, do que o uso de administração de medicamentos em têxteis (QIN, 2016; NIERSTRASZ, 2007).

3.7.1.2 Liberação prolongada

O modo de liberação prolongada torna o medicamento disponível por períodos prolongados e a concentração do medicamento é mantido em uma concentração mais baixa e liberado a uma taxa relativamente mais lenta em comparação com o modo de liberação imediata. Isso permite que a frequência de dosagem seja reduzida significativamente. Em sistemas de liberação estendida o medicamento é administrado a uma taxa muito lenta e por um período prolongado de horas, dias ou até anos, geralmente reduzindo a frequência de dosagem. Princípios diferentes são usados para controlar a taxa em sistemas de liberação prolongada, como difusão, descomplexação, dissolução, troca iônica, erosão e degradação. Nos sistemas de liberação controlada por difusão, os medicamentos são simplesmente incorporados na matriz polimérica das fibras têxteis, nas fibras ocas ou nas fibras contendo drogas encapsuladas. O gradiente de concentração e o coeficiente de difusão do fármaco no material polimérico determina a taxa de liberação. Em descomplexação sistemas controlados, os fármacos podem ser incorporados em uma molécula hospedeira ligada a fibras têxteis. As constantes de complexação e descomplexação, k_c e k_d respectivamente, dependem das interações entre a droga, a molécula hóspede e a molécula hospedeira. As fibras contendo medicamentos encapsulados são um exemplo de sistema de liberação controlada por dissolução do polímero. A taxa de liberação é determinada pela taxa de dissolução do polímero usado para encapsular a droga. Alguns medicamentos podem estar ligados à troca iônica dos materiais. Nos sistemas de liberação de drogas em têxteis por troca iônica, a taxa de liberação de medicamentos ligados às fibras de troca iônica é

determinada pelas propriedades iônicas ou pelo pH do líquido circundante e a escolha do material de troca iônica, esse tipo de sistema também pode ser relevante ao desenvolver atrasos ou disparos sistemas de liberação. Os sistemas controlados por erosão e degradação usam uma matriz polimérica lentamente corroído ou degradado. Como a matriz polimérica é degradada ou corroída, a drogas são liberadas. A velocidade de erosão ou degradação da matriz que transporta os medicamentos que determinam a taxa de liberação dos medicamentos, esse tipo de sistema também pode ser relevante no desenvolvimento de sistemas de liberação retardada (QIN, 2016; NIERSTRASZ, 2007).

3.7.1.3 Liberação desencadeada ou retardada

A liberação desencadeada ou retardada é determinada por um estímulo ambiental ou gatilho externo e / ou tempo. Esse tipo de liberação do medicamento pode ser do tipo imediato ou de liberação lenta. A liberação do fármaco do substrato têxtil pode ser retardada por alterações na temperatura ambiental, pH ou força iônica do tecido e alguns outros gatilhos controláveis externamente, como o ultrassom. Na troca iônica o material serve como reservatório e meio para controlar a taxa de entrega. A cinética de liberação é afetada pela escolha da troca iônica entre o material e a solução. É comum observar o tipo de liberação de explosão, no entanto, uma cinética de ordem zero adequadamente projetada e controlada pode ser possível (QIN, 2016; NIERSTRASZ, 2007).

3.7.1.4 Liberação controlada por dissolução

A dissolução envolve a transferência do fármaco da sua fase sólida para o meio circundante, que pode ser água, polímero ou tecido vivo. A liberação controlada de um medicamento por dissolução pode ser alcançada pela incorporação do medicamento em uma matriz polimérica hidrofóbica, como cera, polietileno ou polipropileno, ou revestindo o medicamento com camadas poliméricas protetoras de espessura variável. Essa proteção de polímero pode atrasar a dissolução do fármaco ou inibir sua taxa de difusão do dispositivo. A taxa de disponibilidade do medicamento é controlada pela taxa de penetração do fluido de dissolução na matriz. As esferas revestidas do medicamento podem ser produzidas em comprimidos ou encapsulados. O tempo necessário para a membrana do polímero se dissolver é uma função da espessura da membrana; portanto, a espessura da membrana pode variar para alcançar a liberação sustentada do medicamento. (SIEGEL, RATHBONE, 2012; MORA-HUERTAS, FESSI, ELAISSARI, 2010)

3.7.1.5 Liberação controlada por difusão

Os dispositivos controlados por difusão são fabricados encapsulando a partícula contendo o fármaco em uma membrana polimérica como sistemas de reservatório ou disperso uniformemente em uma matriz como sistema matricial (BIZERRA, SILVA, 2006; BRUSCHI, 2015). Em ambos os casos, a difusão ocorre por meio de gradiente de concentração, ou seja, movimentos aleatórios de moléculas acionadas por seus respectivos gradientes de concentração. O coeficiente de partição do fármaco é determinado pelo processo de difusão das moléculas do fármaco do compartimento interno, como núcleo do reservatório, para a fase externa núcleo oleoso e o meio externo aquoso. Nos sistemas de reservatório, o medicamento primeiro se separa na membrana do reservatório e depois difunde da membrana para o meio circundante. Enquanto o reservatório estiver saturado, um gradiente de concentração constante do fármaco é mantido através da membrana e a liberação é alcançada a uma taxa constante, liberação de ordem zero. A liberação do medicamento de ordem zero pode manter a concentração do medicamento dentro do intervalo terapêutico por períodos prolongados e minimizar episódios de sub exposição ou toxicidade (SHAH, HALACHEVA, 2016). Quando a concentração do medicamento cai abaixo do nível de saturação, o gradiente de concentração e a taxa de liberação do medicamento diminuem. O revestimento de polímero de nanocápsulas não formam uma parede de polímero consistente, mas sim um filme de polímero fino, sem impactos na liberação de drogas, pois se aumentar a quantidade de polímero usado reduz significativamente a taxa de liberação. É provável que as paredes de polímeros em concentrações elevadas e altos pesos moleculares, sejam mais consistentes, tendo impacto na liberação da substância ativa (MORA-HUERTAS; FESSI; ELAISSARI, 2010). Alguns polímeros, entretanto, não são adequados para a veiculação de substâncias hidrossolúveis e de baixa massa molar, uma vez que elas se difundem através da rede polimérica, independente da velocidade de degradação matricial (BIZERRA; SILVA, 2006). Nos mecanismos clássicos de liberação por difusão do fármaco, as moléculas do fármaco são liberadas das nanopartículas poliméricas sólidas por vários mecanismos: difusão através do núcleo polimérico, difusão através de poros hidratados dentro do núcleo polimérico ou degradação em massa do polímero devido à clivagem de ligações dentro do núcleo do polímero (RAJA et al., 2019).

3.7.1.6 Liberação osmótica controlada

Os medicamentos podem ser administrados de maneira controlada por um longo período usando bombas osmóticas na forma de um comprimido ou cápsula que consiste em um reservatório de medicamento cercado por uma membrana que é permeável à água, mas não à droga. Após a ingestão, a água flui para o núcleo através da membrana semipermeável, em um esforço para equalizar as concentrações dos solutos impermeáveis em ambos os lados da membrana e desloca o fármaco dissolvido no interior através dos poros aquosos para o meio de liberação. O transporte de fluido para o sistema é governado pelas diferenças de pressão osmótica e hidrostática em ambos os lados da membrana. A pressão osmótica é determinada conjuntamente pela concentração de polímeros e compatibilidade polímero/água (SIEGEL, RATHBONE, 2012, BRUSCHI, 2015)

3.7.1.7 Liberação controlada por distribuição

Para o controle da distribuição da liberação do medicamento, as nanopartículas podem ser implantadas diretamente no local. Este método foi utilizado com sucesso para administrar agentes quimioterapêuticos a gliomas malignos. Esses foram funcionalizados com porções de direcionamento, como imunoglobulinas e carboidratos, para atingir o local afetado (UKMAR et al., 2011, BIZERRA, SILVA, 2006, RIVAS et al., 2017).

4 METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS

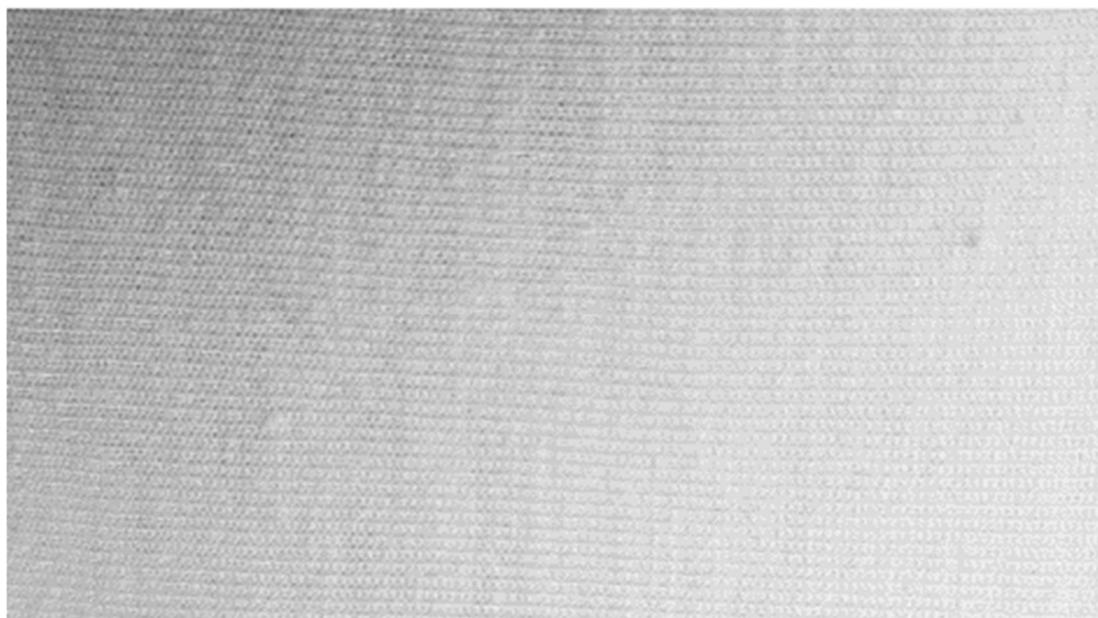
IR3535® (*Insect repellent* 3535): Butilacetilaminopropionato de etila, CAS: 52304-36-6, fórmula molecular: $C_{11}H_{21}NO_3$; líquido incolor, procedência da Alemanha, marca registrada da fabricante MERCK, apresenta baixa toxicidade, uma vez que o IR3535®, molécula de origem sintética, tem estrutura química similar ao aminoácido β -alanina, encontrado na natureza e no organismo humano. Têm propriedades repelentes de insetos, como mosquitos, carrapatos, piolhos, vespas, abelhas e borrachudos, longa duração, seguro para uso veterinário e para gestantes, lactantes e crianças, doado gentilmente pela fabricante.

Os monômeros de grau analítico utilizados foram Metacrilato de Metila (MMA) (ALDRICH, 99 %), Estireno Sulfonato de Sódio (StySS) (ALDRICH) e Metacrilato de 2-hidroxietila (HEMA) (ALDRICH, 97 %). O persulfato de sódio (Synth, 99 %) foi usado como iniciador da polimerização e a sílica coloidal (SC) pré-dispersa em água da Nalco a 30 % m/m), foi usada como coloide protetor.

4.2 SUBSTRATOS TÊXTEIS

Foi utilizado um tecido do tipo meia malha, na cor branca conforme Figura 20 caracterizado de acordo com o item 4.5.

Figura 20 - Tecido de meia malha na cor branco



4.3 ESTUDOS DAS CONDIÇÕES DE OBTENÇÃO DOS ENCAPSULADOS

Na Tabela 1 estão listadas os materiais e concentrações utilizadas na síntese dos encapsulados, a concentração teórica definida de 12,3 % por ser próxima a de um produto comercial de prateleira conhecido com concentração de 12,5 % de ativo IR3535®.

Tabela 1 - Formulações das sínteses

Descrição	MMA (g)	IR3535® (g)	StySO ₃ Na (g)	HEMA (g)	SiO ₂ (g)	Na ₂ S ₂ O ₈ (g)	H ₂ O (mL)	Conc. IR3535® (%)
Encapsulado 1	32,22	50,24	1,22	1,20	24,16	0,82	298,90	12,3
Encapsulado 2	32,21	50,23	1,21	1,20	24,12	0,81	298,26	12,3
Nanoesfera	32,24	0,00	1,21	1,21	24,20	0,84	290,24	0,00

Encapsulado 1 e Encapsulado 2 = Encapsulados com ativo repelente de inseto e Nanoesfera = Encapsulado sem ativo repelente de inseto, MMA (metacrilato de metila), StySO₃Na (estireno sulfonato de sódio), HEMA (metacrilato de 2-hidroxietila), SiO₂ (sílica coloidal), Na₂S₂O₈ (persulfato de sódio), IR3535® (etil butilacetilaminopropionato).

Fonte: Daniela Aparecida dos Santos (2020).

O Encapsulado 1 foi caracterizado quanto ao tamanho de partículas (4.4.1), potencial zeta (4.4.2), pH (4.4.3), teor de sólidos (4.4.4), TG (4.4.5), DSC (4.4.6), Raman (4.4.7), HPLC (4.4.9) e citotoxicidade (4.4.10), o Encapsulado 2 quanto ao tamanho de partículas (4.4.1), potencial zeta (4.4.2), pH (4.4.3), teor de sólidos (4.4.4), TG (4.4.5), DSC (4.4.6), Raman (4.4.7), MEV (4.4.8) e HPLC (4.4.9) e Nanoesferas foi caracterizada quanto ao tamanho de partículas (4.4.1), potencial zeta (4.4.2), pH (4.4.3), teor de sólidos (4.4.4), TG (4.4.5), DSC (4.4.6), Raman (4.4.7), MEV (4.4.8) e citotoxicidade (4.4.10) e utilizado na incorporação em tecidos de malha e analisado quanto, padronagem (4.5.1), composição (4.5.2), gramatura (4.5.3), permeabilidade ao ar (4.5.4), avaliações colorimétricas (4.6.3) e teste de repelência de mosquito *in vivo* (4.6.4).

Para verificar a influência da concentração do ativo no tamanho da partícula foi realizada a síntese 3 conforme Tabela 2.

Tabela 2 - Formulação da síntese de partículas poliméricas carregadas com repelente de mosquitos

Descrição	MMA (g)	IR3535® (g)	StySO ₃ Na (g)	HEMA (g)	SiO ₂ (g)	Na ₂ S ₂ O ₈ (g)	H ₂ O (mL)	Conc. IR3535® (%)
Encapsulado 3	33,31	6,57	1,21	1,20	24,66	0,86	302,30	1,8

O Encapsulado 3 foi caracterizado quanto ao tamanho de partículas e potencial zeta de acordo com os itens 4.4.1 e 4.4.2, respectivamente.

4.4 CARACTERIZAÇÕES DOS ENCAPSULADOS

4.4.1 Análise de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)

As propriedades ópticas e elétricas dos coloides são as principais ferramentas para investigá-los e explorá-los. As partículas coloidais estão em movimento aleatório contínuo no meio da dispersão, conhecido como movimento browniano um fenômeno demonstrado por Robert Brown. Com as propriedades ópticas dos coloides é possível observar o efeito *Tyndall* (Figura 21). O efeito *Tyndall* é a manifestação de um efeito óptico chamado dispersão da luz pelas partículas. Portanto se o tamanho das partículas estiver em torno da mesma faixa de comprimento de onda que a luz (centenas de nanômetros), a dispersão será significativa permitindo a observação visual (KUNJAPPU, 2002). O tamanho médio das partículas foi determinado pela análise de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS). Em cubeta de vidro foi adicionado amostras em emulsão diluídas, uma gota das amostras de Encapsulados 1, 2 e Nanoesfera, em 10 mL de água deionizada, nas condições de viscosidade de 0,8872 (cP), índice de refração do meio de 1,33 e temperatura da amostra de 25 °C.

O equipamento utilizado foi o analisador de tamanho de partículas por espalhamento de luz (Figura 21), NanoPlus zeta/nano particle analyzer, marca Dafa Technologies, disponível no Laboratório de Processos Químicos e Tecnologia de Partículas do IPT.

Figura 21 – Efeito *Tyndall*



Fonte: Daniela Aparecida dos Santos (2020).

Figura 22 – Analisador de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)



Fonte: Daniela Aparecida dos Santos (2020).

4.4.2 Análise de potencial ZETA

Para a determinação da carga elétrica superficial e indicação da estabilidade da dispersão das partículas utilizou-se cerca de 10 mL de água deionizada e 4 gotas das amostras dos Encapsulados 1, 2 e Nanoesfera, em célula tipo *Standard Flow Cell* conforme Figura 23.

Foram realizadas no equipamento da marca NanoPlus zeta/nano particle analyzer, marca Dafa Technologies, disponível no Laboratório de Processos Químicos e Tecnologia de Partículas do IPT.

Figura 23 – Analisador de potencial ZETA



Analisador de potencial ZETA e célula tipo *Standard Flow Cell*

Fonte: Daniela Aparecida dos Santos (2020).

4.4.3 Determinação do pH

No método MERCK (2013) é apresentado como produto de hidrólise o ácido IR (ácido Butilacetilaminopropionato), ou seja, o IR3535[®] na presença da água sofre hidrólise, portanto se fez necessário um estudo de pH (tempo e temperatura distintos), pois resultados de algumas análises podem ser alterados por esse fenômeno.

As determinações foram realizadas em diferentes tempos (imediate, após 1 mês e após 6 meses) e temperatura (ambiente (TA) e mantido resfriado em geladeira à aproximadamente 4 °C para o estudo da estabilidade do pH. Foram utilizados 10mL do Encapsulado 1 mantidos em temperatura ambiente (TA), 20 mL do Encapsulado 2, onde 10 mL foram mantidos em TA e 10 mL mantidos resfriado em geladeira à aproximadamente 4 °C e 10 mL da Nanoesfera em TA. O Encapsulado 2 que foi mantida mantido resfriado em geladeira à aproximadamente 4 °C, foi condicionado em temperatura ambiente antes de fazer a leitura.

O equipamento utilizado foi um peagâmetro modelo *SevenCompact*, marca METTLER TOLEDO, disponível no Laboratório de Processos Químicos e Tecnologia de Partículas do IPT conforme Figura 24.

Figura 24 – Peagâmetro Mettler



Fonte: Daniela Aparecida dos Santos (2020).

4.4.4 Teor de sólidos

Cerca de 0,5 g dos Encapsulados 1, 2 e Nanoesferas foram colocadas na balança do analisador de umidade por infravermelho (Figura 25), marca METTLER TOLEDO, modelo HB43-S, disponível no Laboratório de Processos Químicos e Tecnologia de Partículas do IPT. O teor de sólidos auxilia na determinação da eficiência de polimerização conforme equação (1):

$$\text{Eficiência de polimerização (\%)} = \left(\frac{\text{Teor de sólidos real}}{\text{Teor de sólidos teórico}} \right) \times 100 \quad (1)$$

Figura 25 – Analisador de umidade por infravermelho



Fonte: Daniela Aparecida dos Santos (2020).

4.4.5 Análise de Termogravimetria (TG)

Para a determinação de perda de massa de ativo em função da temperatura, a análise foi realizada por meio da termobalança TGA marca TGA/DSC Star System da Mettler Toledo, com atmosfera de nitrogênio de 50 mL/min^{-1} , utilizando massa de cerca de 9 mg dos Encapsulados 1, 2 e Nanoesfera em emulsão e acondicionadas em cadinho de platina na rampa de temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ na taxa de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, disponível no Laboratório de Processos Químicos e Tecnologia de Partículas do IPT conforme Figura 26.

Figura 26 – Termobalança TGA



Fonte: Daniela Aparecida dos Santos (2020).

4.4.6 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

Foram pesadas 5 mg dos Encapsulados 1, 2 e Nanoesfera em emulsão e foram colocadas em porta amostra de alumínio hermeticamente fechados e submetidas a análise em Calorímetro de Varredura DSC marca 822 da Mettler Toledo (Figura 27), com atmosfera de nitrogênio de 50 mL min^{-1} e na taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, na rampa de temperatura de 25 a $200 \text{ }^\circ\text{C}$, disponível no Laboratório de Processos Químicos e Tecnologia de Partículas do IPT. O elemento químico Índio foi utilizado como padrão para calibrar a escala de temperatura e a resposta de entalpia, determina a degradação da partícula.

Figura 27 – Calorímetro de Varredura (DSC)



Fonte: Daniela Aparecida dos Santos (2020).

4.4.7 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman dos Encapsulados 1, 2 e Nanoesfera, onde o Encapsulado 1 foi produzido antes do Encapsulado 2 na forma de soluções aquosas foram obtidos em um microscópio Raman confocal de marca WiTec, modelo alpha 300R contendo duplo monocromador, rede de difração de 600 linhas/mm e detector CCD, pertencente ao Laboratório de Corrosão e Proteção do IPT. A focalização do laser na amostra e a coleta da radiação espalhada a 180° foram feitas através de um microscópio óptico marca WiTec e lente objetiva de 20 x, Zeiss, com número de abertura de 0,4. Foi utilizada linha de excitação na região do visível em 532,0 nm de laser de argônio, marca WiTec, S/N 100-1665-154. Cada espectro apresentado corresponde à média de 100 acumulações, adquiridas com tempo de integração de 0,1s foram feitas varreduras conforme Figura 28.

Figura 28 – Espectrofotômetro Raman



Fonte: Daniela Aparecida dos Santos (2020).

4.4.8 - Imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para o preparo das amostras foram adicionadas 4 gotas do Encapsulado 2 e Nanoesfera composta de 2 gotas do Encapsulado 2 em 15 mL de água deionizada) em lamínula de vidro e secas em dessecador a vácuo por 4 dias. Também foi utilizada uma amostra de 2,5 x 2,5 (mm) de tecido de malha com e sem impregnação do Encapsulado 2. Todas as amostras receberam recobrimento de uma fina película de liga de ouro e paládio por meio do processo de *sputtering*, durante 120 segundos com uma velocidade de deposição nominal de 3 Å/s e uma tensão de aproximadamente 800 V (corrente contínua). A pressão de argônio utilizada na câmara foi ajustada para a obtenção de uma corrente de 18 mA.

O equipamento utilizado foi um mini *Sputter Coater* modelo POLARON EMITECH SC7620, conforme Figura 29.

Figura 29 – Mini *Sputter Coater*



Fonte: Daniela Aparecida dos Santos (2020).

Para determinar o formato do Encapsulado 2 e tamanhos das partículas dos encapsulados e a distribuição dos mesmos no tecido de malha foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (MEV-FEG), modelo FEI QUANTA 3D FEG, disponível no Laboratório de Processos Químicos e Tecnologia de Partículas do IPT. As imagens foram feitas com os equipamentos operando no modo de detecção de elétrons secundários (*secondary electron imaging* - SEI) e em condição de alto vácuo. A geração de imagens deu-se mediante aplicação de uma tensão de aceleração dos elétrons igual a 20 kV e as imagens foram obtidas empregando magnitudes de ampliação com aumento de até 100 000 vezes.

4.4.9 Análises Cromatográficas líquida de alta eficiência (HPLC)

4.4.9.1 Método analítico

Para quantificar as concentrações encapsulados, foram realizados estudos cromatográficos em equipamento HPLC (Figura 30) modelo ELSO - LT II- marca Shimadzu, com coluna cromatográfica Shim-Pack GIS- RP C18 – 250mm x 4,6mm –

partícula de 5µm – marca Shimadzu, com fluxo de 1,0mL/min, fase móvel 31 % acetonitrila e 69 % água acidificada (pH 3) com ácido fosfórico (MERCK, 2013), volume de injeção de 10µL, temperatura do forno de 25 °C, detector DAD: 220 nm e tempo de análise de 21 minutos, disponível no Laboratório de Processos Químicos e Tecnologia de Partículas do IPT. A concentração real de IR3535® em (mg/mL) e em porcentagem foram calculados usando as equações (2) e (3):

$$\text{Concentração real } \left(\frac{\text{mg}}{\text{mL}}\right) = \frac{\text{Concentração do Equipamento } \left(\frac{\text{mg}}{\text{mL}}\right) \times \text{Volume do balão} \times \text{Fator de diluição}}{\text{Massa dos Encapsulados (mg)}} \quad (2)$$

$$\text{Concentração de IR3535® (\%)} = \text{Concentração } \left(\frac{\text{mg}}{\text{mL}}\right) \times 100 \quad (3)$$

4.4.9.2 Padrões e curva de calibração

A partir da solução estoque de IR3535® de concentração 4,25 mg. mL⁻¹, que foi preparada pesando aproximadamente 106 mg de padrão (IR3535®) em um balão de 25 mL, e adicionado etanol, depois foi levada ao ultrassom por 5 min. Após 10 minutos o balão foi avolumado com etanol. A partir da solução estoque de aproximadamente 4,25 mg. mL⁻¹ foram preparadas as curvas de calibração utilizando as alíquotas e volumes finais conforme a Tabela 3. Os padrões foram todos preparados em etanol.

Tabela 3 - Curva de calibração

Identificação Padrão	Alíquota Padrão (mL)	Volume final (mL)	Concentração mg. mL ⁻¹
P3	0,200	1,0	0,8500
P4	0,250	1,0	1,0625
P5	0,300	1,0	1,2750
P6	0,350	1,0	1,4875
P7	0,400	1,0	1,7000
P8	0,450	1,0	1,9125
P9	0,500	1,0	2,1250

Fonte: Daniela Aparecida dos Santos (2020).

4.4.9.3 Preparo das amostras

Foram pesadas triplicata de aproximadamente 0,1g de amostra dos Encapsulados 1 e 2 em balão volumétrico de 10mL. Foi adicionado 1mL de tetrahidrofurano (THF) ao balão e extraído em ultrassom por 5 min para dissolver as nanopartículas. Foi adicionado etanol até o menisco, homogeneizado, filtrado em filtro 0,22µm PTFE e analisado por HPLC.

4.4.9.4 Recuperação de padrão na amostra

A recuperação de padrão na matriz foi feita pesando-se 0,1g do Encapsulado 2 em balão de 10 mL, e foi adicionado 1,61 mg. mL⁻¹ de padrão ao balão e extraído em ultrassom por 5 min para dissolver as nanopartículas.

Figura 30 - Cromatógrafo HPLC



Fonte: Daniela Aparecida dos Santos (2020).

4.4.10 Teste de Citotoxicidade

A Citotoxicidade foi avaliada por meio do ensaio de absorção de vermelho neutro de acordo com a ISO 10993-5:2009 - *Biological evaluation of medical devices — Part 5: Tests for in vitro cytotoxicity*, para células de fibroblastos de camundongo NCTC-929 (100 µL; 1×10⁵ células/mL de meio DMEM (Dulbecco modification of Minimum Essential Media), 10 % soro fetal bovino (SBF) distribuídas em placas de 96 poços e deixadas para aderir durante 24 horas. Em seguida, as células foram expostas às suspensões de encapsulados Encapsulado 1 (concentração de 12,3 % do ativo) e da Nanoesfera (sem ativo) e previamente dispersas e diluída serialmente em meio DMEM com 5 % FBS. Após 24 horas de exposição, as células foram incubadas por mais 3 horas com corante vermelho neutro (50 µg/mL) que foi posteriormente extraído do interior das células com etanol / ácido acético / água (50:1:49). A absorbância dos sobrenadantes das placas foi medida a 540 nm em um espectrofotômetro (Placa Lab Systems Titertek Multiskan MCC / 340 Leitor; Thermo Labsystems, Mountain View, CA, EUA). Medições de absorbância de células expostas apenas ao meio foram consideradas como 100 % de viabilidade celular. O efeito das suspensões do Encapsulado 1 no crescimento celular foi calculado a partir da absorbância relativa de células do controle não tratadas a 540 nm. O software 3T3-Phototox[®] foi utilizado para calcular a concentração da suspensão do Encapsulado 1, capaz de induzir 50 % de morte celular, ou seja, uma redução de 50 % da viabilidade celular, valor este denominado de índice citotóxico (IC₅₀). De acordo com BRACHER et al. (1988), substâncias com IC₅₀ superior a 0,175 mg/mL são considerados não irritantes.

4.5 CARACTERIZAÇÕES DE SUBSTRATOS TÊXTEIS

4.5.1 Determinação da estrutura do Tecido (Padronagem)

A padronagem da malha foi realizada de acordo com a norma ABNT NBR 13460: 1995 - Tecido de malha de trama – Determinação da estrutura. Foi recortado um corpo de prova quadrilátero paralelo às carreiras, contendo no mínimo três raportes (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1995). Em seguida, foram desmalhados alguns fios da aresta superior, até se obter um fio entrelaçado em todo o comprimento do corpo de prova. Logo após, foi separado o primeiro fio paralelo às carreiras, da esquerda para a direita, anotando em um papel pontilhado o tipo de ponto encontrado, agulha por agulha, à medida que o mesmo foi retirado. O ligamento foi determinado comparando o resultado obtido com os da literatura da norma ABNT NBR 13462: 1995 - Tecido de malha por trama - Estruturas fundamentais para determinar a construção e estrutura do tecido.

4.5.2 Composição dos artigos têxteis

Para determinação da composição do substrato têxtil foi realizada a análise conforme as normas AATCC TM 20: 2011 – *Fiber Analysis: Qualitative* e ISO 1833 - 5: 2006 *Textiles - Quantitative chemical analysis – Part 5: Mixtures of viscose, cupro or modal and cotton fibres (method using sodium zincate)* e ISO 1833 – 11: 2017 *Textiles - Quantitative chemical analysis – Part 11: Mixtures of certain cellulose fibres with certain other fibres (method using sulfuric acid)*. A apresentação da composição deve apresentar o nome da fibra ou filamento acompanhado do percentual, em ordem decrescente.

4.5.3 Massa por unidade de área (gramatura)

Foi realizado o ensaio de massa por unidade de área (gramatura) do artigo têxtil de acordo com a norma ISO 3801:1977 - *Textiles – Woven fabrics – Determination of mass per unit length and mass per unit area* antes e depois da impregnação com encapsulado. O ensaio consiste em recortar cinco corpos de prova condicionados em ambiente padrão, com área de 100 cm².

4.5.4 Permeabilidade ao ar

As medidas foram realizadas em três corpos de prova recortados do tecido condicionados em ambiente padrão (65 ± 4) % U.R. e (20 ± 2) °C com área de 100 cm², antes e depois da impregnação com a Amostra 2 conforme a norma ISO 9 237: 1995 - *Textile – Determination of the permeability of fabrics to air*, antes e depois da

impregnação com do Encapsulado 2. Foi utilizando o instrumento TEXTEST FX 3300 (Figura 31), com área da superfície de ensaio de 20 cm², em uma pressão de 100 Pa., disponível no Laboratório de Têxteis Técnicos e Produtos de Proteção do IPT.

Figura 31 - Permeabilímetro ao ar



Fonte: Daniela Aparecida dos Santos (2020).

4.6 APLICAÇÃO DOS ENCAPSULADO NOS SUBSTRATOS TÊXTEIS

4.6.1 Preparação e Pré-lavagem das amostras

Foram cortados doze corpos de prova de aproximadamente 25cm², seis de tecido de meia malha (interstícios fechados) e seis de tecido de gaze (interstícios maiores). As amostras foram lavadas com um ciclo de lavagem conforme a norma ABNT NBR ISO 105-C06: 2010 - Têxteis — Ensaio de solidez da cor Parte C06: Solidez da cor à lavagem doméstica e comercial, método A1S, secagem durante 1h30 a 40°C em estufa tipo Incubadora, marca Carbolite, para remover possíveis sujeiras e poeiras impregnados nas amostras.

4.6.2 Impregnação dos encapsulados nos tecidos utilizando Ahiba

As amostras de tecido de malha e tecido de gaze foram condicionadas na atmosfera padrão têxtil (65 ± 4) % U.R. e (20 ± 2)°C (baseado na ABNT NBR ISO 139: 2008 - Têxteis — Atmosferas-padrão para condicionamento e ensaio) por 24 h, posteriormente foi realizada a impregnação nas canecas de aço inoxidável de 100 e 200 mL com tampas herméticas e adicionados o volume do Encapsulado 2 na relação de banho (R:B) de 1:20 a uma temperatura de 40 °C por 30 min em aparelho para ensaios de solidez à lavagem de têxteis, marca Polymat Ahiba com regulagem da velocidade angular em (40 ± 2) rpm (Figura 32), disponível no Laboratório de Têxteis Técnicos e Produtos de Proteção do IPT, após a impregnação foi realizada a centrifugação em máquina de lavar doméstica e secagem durante 2 h a 37 °C em estufa tipo Incubadora, marca Carbolite.

Figura 32 - Polymat Ahiba e caneca de aço



Fonte: Daniela Aparecida dos Santos (2020).

4.6.3 Avaliação da mudança da cor de acordo com os métodos da ISO

4.6.3.1 Avaliação da mudança na cor visual

A avaliação visual foi realizada em três amostras de tecido de (5x5) cm com e sem impregnação com Encapsulado 2 conforme a norma ABNT NBR ISO 105-A02:2006 - Têxteis – Ensaio de solidez da cor - Parte A02: Escala cinza para avaliação da alteração da cor, utilizando uma escala de cinza de mudança de cor. Os dados correspondentes ao grau da escala de cinza da mudança de cor foram realizados em cada amostra, usando uma cabine de luz GTI Color Match com iluminação diurna (D65), disponível no Laboratório de Têxteis Técnicos e Produtos de Proteção do IPT. A escala contém nove pares que ilustram as diferenças de cores perceptíveis ao olho humano, correspondentes às avaliações do grau de solidez 1, 2, 3, 4 e 5 e graus intermediários 1-2, 2-3, 3-4 e 4-5. A avaliação de grau 5 é dada apenas à amostra testada quando não há diferença perceptível em comparação com o material original.

4.6.3.2 Avaliação instrumental da alteração da cor

Os dados colorimétricos instrumentais de três amostras de tecido de (5x5) cm com e sem impregnação com o Encapsulado 2 foram realizados em um espectrofotômetro colorimétrico UltraScan PRO (Figura 33), nas condições estabelecidas pela ABNT NBR ISO 105-A05: 2007 - Têxteis — Ensaio de solidez da cor - Parte A05: Avaliação instrumental da alteração da cor para classificação na escala cinza, utilizando uma máscara com um orifício circular de 18,29 mm², com refletância especular excluído, iluminante D65, ângulo de observação de 10° e utilizando o sistema CIELAB, disponível no Laboratório de Têxteis Técnicos e Produtos de Proteção do IPT.

O sistema Chromacity CIE-L*a*b* foi utilizado para avaliar as coordenadas das cores, em que L* representa luminosidade e varia de 0 a 100, sendo 0 o preto e 100 o branco; a* é a variação vermelho-verde: quando é positivo a cor varia para o vermelho, quando negativo, para o verde; b* é a variação amarelo-azul: quando positivo a cor varia para o amarelo, quando negativo, para o azul (REHAN, et al., 2017). A métrica da diferença no espaço CIELab entre duas cores é calculada pela fórmula (3) que calcula a distância euclidiana entre dois pontos no espaço CIE-L*a*b*:

$$\Delta E_{\text{Lab}} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (4)$$

Quando os valores de ΔE_{Lab} forem $0 < \Delta E < 1$ - a diferença não é perceptível, se forem $1 < \Delta E < 2$ - a diferença é quase imperceptível, se forem $2 < \Delta E < 3.5$ - a diferença é observada, se forem $3.5 < \Delta E < 5$ - a diferença da cor é claramente perceptível e se forem $\Delta E > 5$ - duas cores diferentes são perceptíveis (MOKRZYCK, TATOL, 2011).

Figura 33 -Espectrofotômetro Colorímetro UltraScan PRO



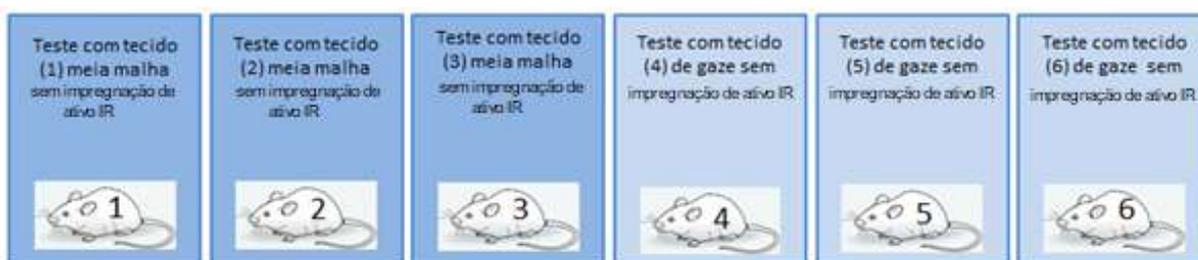
Fonte: Daniela Aparecida dos Santos (2020).

4.6.4 Teste de proteção do repelente *in vivo*

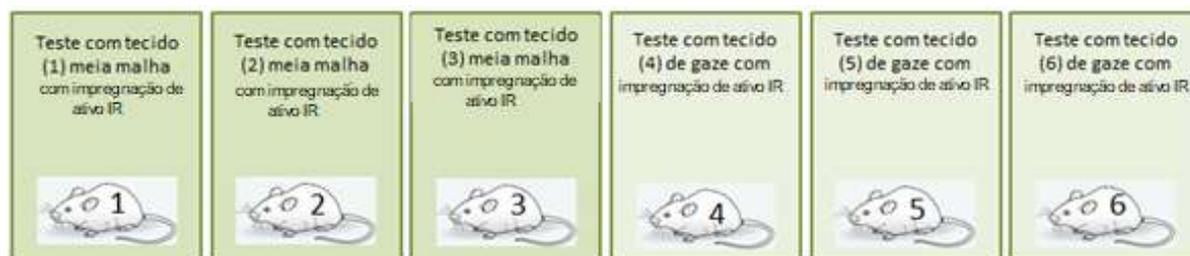
Para a materialização de uma parte da realidade foi realizado os testes in vivos adaptados seguindo as diretrizes gerais do método de Performance de produtos OPPTS 810.3700: 2010 - *Insect Repellents to be Applied to Human Skin* utilizando seis pequenos roedores da espécie *Mus musculus* (atrativo), pois esta espécie animal se destaca por apresentar, facilidade de manutenção em biotério, ciclo de vida curto e padronização genética. Os resultados foram obtidos a partir da observação da quantidade de mosquitos da espécie *Ae. aegypt* que sondaram os atrativos na tentativa de se alimentar durante 1 minuto, registrado por foto.

Foram utilizados doze corpos de prova de dois tipos de tecidos, chamados de tecido de meia malha (interstícios fechados) e tecido de gaze (interstícios maiores), pois este último para foi utilizado para sanar a dúvida de que os mosquitos poderiam não estar se alimentando devido os interstícios fechados da malha, material de estudo, optou-se por utilizar tecido de gaze por apresentar interstícios abertos, facilitando a alimentação dos mosquitos. Três corpos de prova de 100 cm² de cada tecido que foram impregnados com o Encapsulado 2 foram chamados de grupo experimento e os outros três sem a aplicação do Encapsulado 2 de grupo controle, na Figura 34 apresenta o esquema de delineamento experimental.

Figura 34 - Esquema de delineamento experimental
Grupo Controle – Tecidos sem aplicação do Encapsulado 2



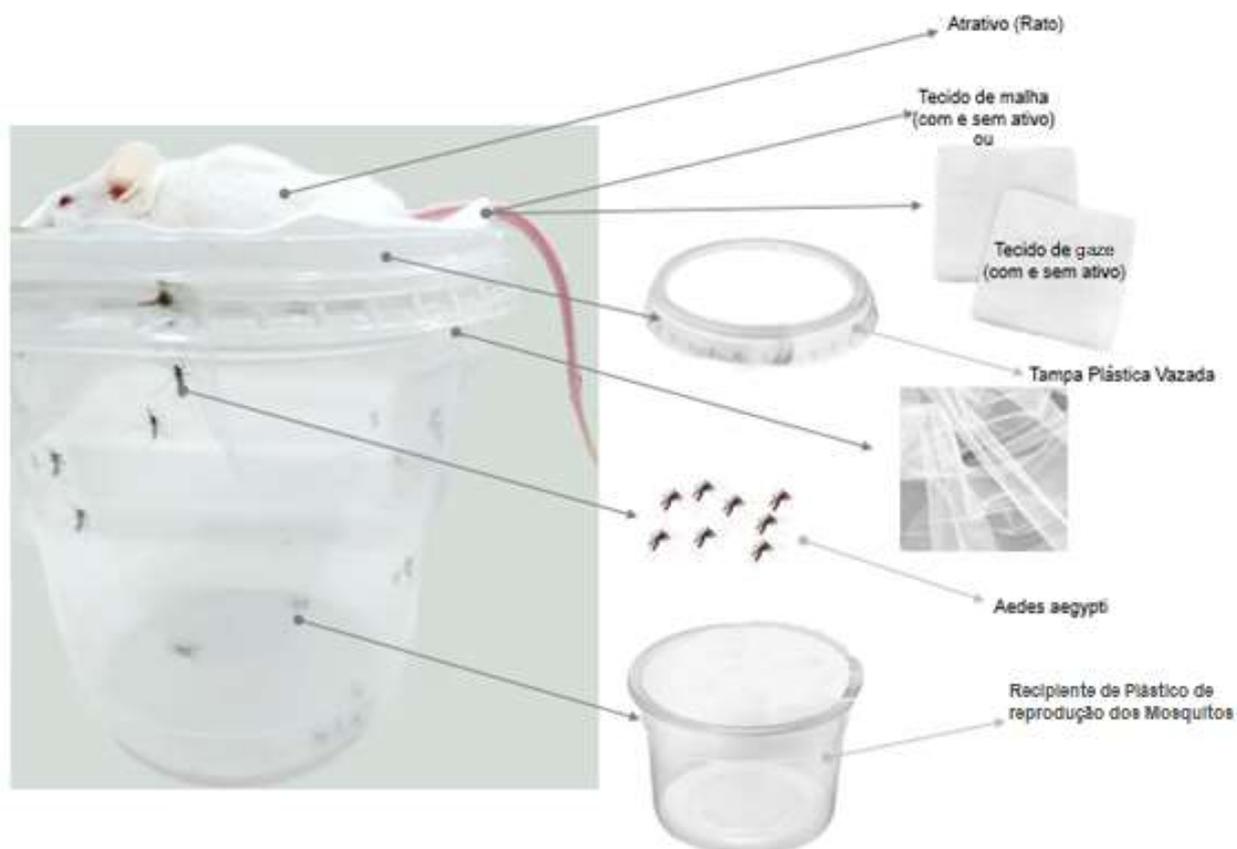
Grupo Experimento – Tecidos com aplicação do Encapsulado 2



Fonte: Daniela Aparecida dos Santos (2020).

Na Figura 35 pode-se observar um esquema da estrutura do experimento, composto por: recipiente polipropileno de alta densidade transparente com capacidade de 1L com tampa vazada, tecido tipo tule na cor branca para evitar o escape dos mosquitos e como suporte para a exposição do atrativo (camundongo) e aproximadamente 50 mosquitos da espécie *Ae. aegypti* em cada experimento.

Figura 35 - Estrutura do aparato do experimento



Fonte: Daniela Aparecida dos Santos (2020).

Esse experimento foi realizado no insetário do Departamento de Parasitologia do ICB/USP e autorizado pelo Comitê de Ética em Uso de Animais em Experimentação da Escola de Artes, Ciências e Humanidades da Universidade de São Paulo (Registro n. 004/2019), o documento encontra-se nos anexos da dissertação.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ENCAPSULADOS

Foram realizadas três sínteses para obtenção dos Encapsulados 1, 2 e 3 nas condições descritas na Tabela 1 e 2, e uma para obtenção da Nanoesfera.

5.1.1 Análise de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)

Os resultados de DLS dos Encapsulados 1 e 2 (Tabela 4) apresentaram valores de 408 nm e 879 nm respectivamente e estão na escala submicrométrica segundo MUKHERJEE, (2020) e índice de polidispersidade moderado com média de 0,5 que é um valor de índice de polidispersividade ideal para o uso de a técnica DLS que é de até 0,7 (DANAEI et al., 2018). A Tabela 4 mostra também os resultados das análises de DLS para Nanoesfera e os valores encontrados foram com média de diâmetro de 124 nm e índice de polidispersidade de 0,00, apresentando um nível de padrão de referência de acordo com a Tabela 5 (KUMAR; DIXIT, 2017).

Tabela 4 - Resultados obtidos das análises de DLS e aspecto visual dos encapsulados

Descrição	Concentração (%)	Tamanho	
		Diâmetro (nm)	Polidispersividade
Encapsulado 1	11,66	408	0,271
Encapsulado 2	12,20	879	0,496
Nanoesfera	0,0	124	0,007

Fonte: Daniela Aparecida dos Santos (2020).

O tom azulado nas amostras dos Encapsulados e Nanoesferas obtidos é um indicativo de que existem partículas em escala submicrométrica e/ou nanométrica conforme já mencionado no item 4.4.1 e Figuras 21 e 36.

Figura 36 – Aspecto azulado do Encapsulado 2



Fonte: Daniela Aparecida dos Santos (2020).

A Tabela 5 apresenta a classificação de polidispersividade do diâmetro médio das partículas poliméricas carregadas com repelente de mosquitos e de estabilidade da emulsão. A dispersividade e o comportamento da estabilidade é importante pois indica

se há aglomerados na emulsão, ou presença de pequenas partículas juntas ou agregados.

Tabela 5 - Parâmetros de dispersividade e estabilidade

Parâmetros de dispersividade			Comportamento de estabilidade	
Índice de dispersividade	Dispersividade		Potencial zeta (mV)	Estabilidade
< 0,05	Alto padrão	Monodispersividade	0 a \pm 5	Floculação ou coagulação
0,05-0,10	Limite		\pm 10 a \pm 30	Instabilidade incipiente
0,10-0,70	Moderada	Polidispersividade	\pm 30 a \pm 40	Estabilidade moderada
> 0,7	Alta		\pm 40 a \pm 60 > \pm 60	Boa estabilidade Excelente estabilidade

Fonte: NOBBMANN (2009); DANAEI et al. (2018); KUMAR; DIXIT (2017).

Para verificar a influência da concentração do ativo IR3535® em relação ao tamanho da partícula, foi produzido um Encapsulado com concentração de 1,8 % chamado Encapsulado 3 (Tabela 6). Os valores apresentados dão indício de relação direta da quantidade de ativo utilizado na formulação com o tamanho dos encapsulados produzidos, ou seja, quanto maior a quantidade de ativo, maior será o tamanho das partículas. Com relação ao Encapsulado 1 o valor encontrado de 408 nm, pode ser devido a concentração de ativo ser de 11,66 %.

Tabela 6 - Resultados da análise do potencial zeta e do tamanho de partícula do Encapsulado 3

Descrição	Concentração (%)	Tamanho da partícula	
		Diâmetro (nm)	Polidispersividade
Encapsulado 3	1,8	308	0,256

Encapsulado 3 = Encapsulado com ativo de repelente inseto

Fonte: Daniela Aparecida dos Santos (2020).

5.1.2 Análise de potencial ZETA

Os resultados apresentados na Tabela 7 mostraram pela análise de potencial Zeta que tanto os Encapsulados 1,2 e 3 quanto a Nanoesfera apresentaram cargas negativas, essas cargas que permanecem no envolto dos encapsulados e das Nanoesferas e por repulsão evitam que elas se aglomerem.

Tabela 7 - Resultados obtidos das análises de potencial ZETA.

Descrição	Concentração (%)	Potencial Zeta (mV)
Encapsulado 1	12,3	-46,80
Encapsulado 2	12,3	-44,64
Encapsulado 3	1,8	-27,00
Nanoesfera	0,0	-51,59

Fonte: Daniela Aparecida dos Santos (2020).

5.1.3 – Determinação do pH

O estudo de pH apresentado na Tabela 8 mostra que pode ter ocorrido hidrólise conforme descrito no item 4.4.3. Os valores de pH diminuem com o tempo do ativo em solução na presença de água, e o produto mantido resfriado à 4 °C manteve o valor de pH mais próximo do valor imediato, possivelmente por tornar a hidrólise mais lenta.

Tabela 8 - Resultados obtidos das análises de pH

Amostra	pH		
	Imediato	Tempo de estoque Após 1 mês	Após 6 meses
Encapsulado 1 (à TA)	4,69	3,48	2,40
Encapsulado 2 (à TA)	4,54	3,98	2,77
Encapsulado 2 (à 4 °C)	4,54	4,54	4,11
Nanoesfera (à TA)	5,50	-	2,33

Fonte: Daniela Aparecida dos Santos (2020).

5.1.4 Teor de sólidos

A partir dos dados apresentados na Tabela 9 referentes ao valor teórico do teor de sólidos, e os dados do teor de sólidos real apresentado na Tabela 10 foi possível calcular eficiência de polimerização conforme a equação (1) do item 4.4.4, constatando que as formulações dos Encapsulados alcançaram uma eficiência de polimerização na faixa de 85 % durante o processo e a Nanoesfera um pouco menor de 72 %.

Tabela 9 - Teor de sólidos calculado

Descrição	Quantidade em massa das sínteses (g)			Teor de sólidos teórico (%)
	Sólidos	Água	Total	
Encapsulado 1	109,88	298,90	408,78	27
Encapsulado 2	109,77	298,26	408,04	27
Nanoesfera	59,70	290,24	349,94	17

Fonte: Daniela Aparecida dos Santos (2020).

Tabela 10 - Teor de sólidos e eficiência de polimerização

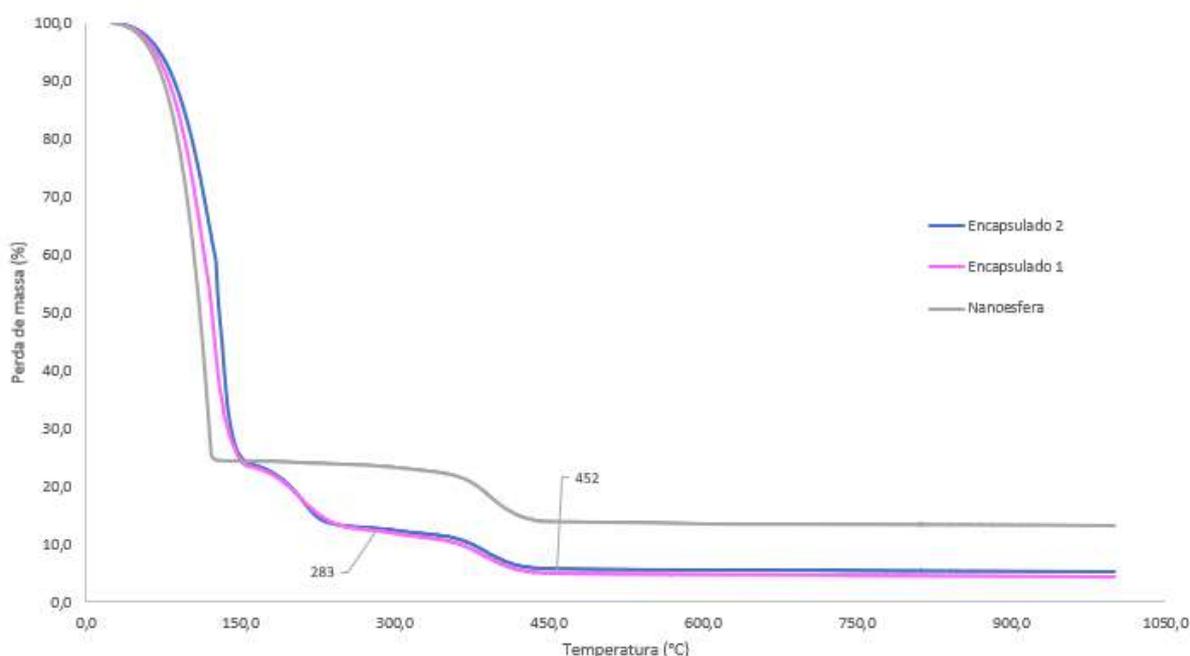
Descrição	Teor de sólidos		Eficiência de Polimerização (%)
	Teórico (%)	Real (%)	
Encapsulado 1	27	23	87
Encapsulado 2	27	23	84
Nanoesfera	17	12	72

Fonte: Daniela Aparecida dos Santos (2020).

5.1.5 Análise de Termogravimetria (TG)

A Figura 37 ilustra as características das curvas de termogravimetria de um processo de decomposição térmica em uma única etapa, esse evento ocorre com as curvas do ativo repelente de insetos e PMMA polimerizado a aproximadamente 300 °C e 450 °C respectivamente. Pode-se observar que as perdas de massa no primeiro patamar de aproximadamente 150°C esta relacionada a presença de água na amostra em emulsão. Os Encapsulados 1, 2 e da Nanosfera apresentam curvas com valores de temperatura próximos, porém dos Encapsulados tem um patamar a aproximadamente 300 °C que pode corresponder à decomposição térmica do Ativo, coincidindo no último patamar a aproximadamente 450 °C referente ao PMMA polimerizado e a perda de massa acima de 1000 °C pode ser da Sílica restantes do processo e cinzas provenientes da análise.

Figura 37 – Comparação entre as curvas de TG do Encapsulado 1, Encapsulado 2 e Nanoesfera.



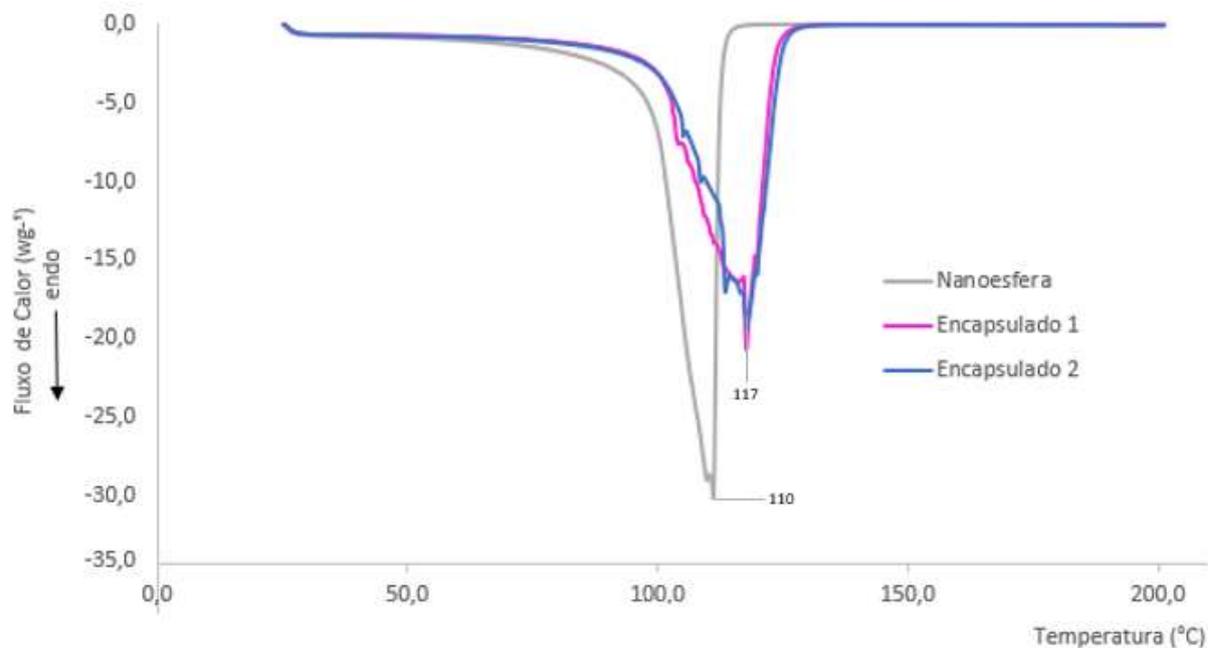
Fonte: Daniela Aparecida dos Santos (2020).

5.1.6 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

As curvas de DSC (Figura 38) mostram eventos endotérmicos e o ponto de fusão aproximado da Nanoesfera na temperatura de 110°C, e dos encapsulados 1 e 2 em 117 °C. Comparando as curvas de DSC os resultados não são conclusivos, pois os valores

são bem próximos e para uma conclusão mais exata teria que realizar estudos mais aprofundados com a técnica.

Figura 38 - Comparação entre as curvas de DSC do Encapsulado 1, Encapsulado 2 e Nanoesfera.

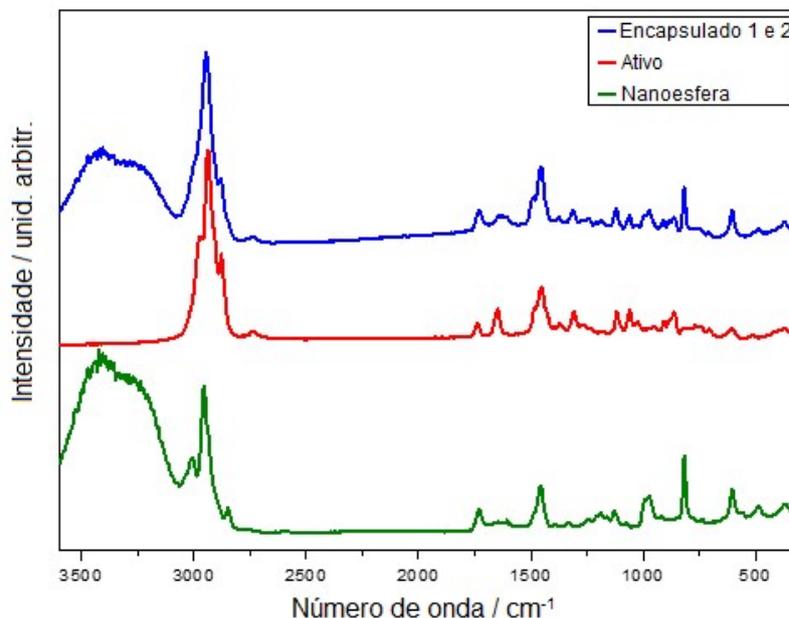


Fonte: Daniela Aparecida dos Santos (2020).

5.1.7 Espectroscopia Raman

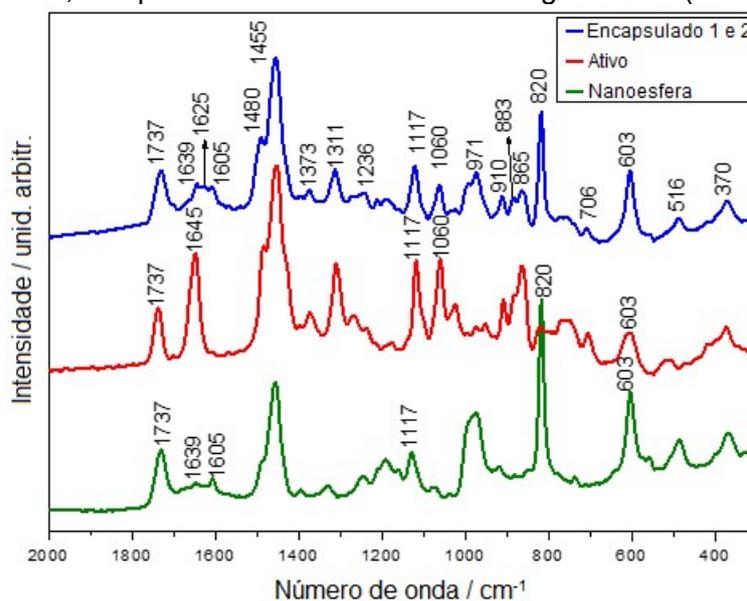
Com relação a análise de espectroscopia por Raman, a comparação do espectro do Encapsulado 2 com os espectros dos compostos empregados na sua preparação, composto ativo e Nanoesfera (solução de todos os compostos empregados na preparação da amostra com exceção do composto ativo). A banda larga acima de 3000 cm^{-1} , presente no espectro do Encapsulado 2 e da Nanoesfera, pode ser atribuída à presença de água conforme a Figura 39 (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). Na Figura 40 na banda em 820 cm^{-1} apresenta outra diferença marcante entre os espectros do Encapsulado 2 e composto ativo e é proveniente de composto presente na Nanoesfera.

Figura 39 - Comparação entre os espectros Raman (radiação excitante em 532,0 nm) do Encapsulado 2, composto ativo e Nanoesfera em toda região espectral



Fonte: Daniela Aparecida dos Santos (2020).

Figura 40 - Comparação entre os espectros Raman (radiação excitante em 532,0 nm) da Encapsulado 2, composto ativo e Nanoesfera na região baixa (2000-200 cm^{-1}).



Fonte: Daniela Aparecida dos Santos (2020).

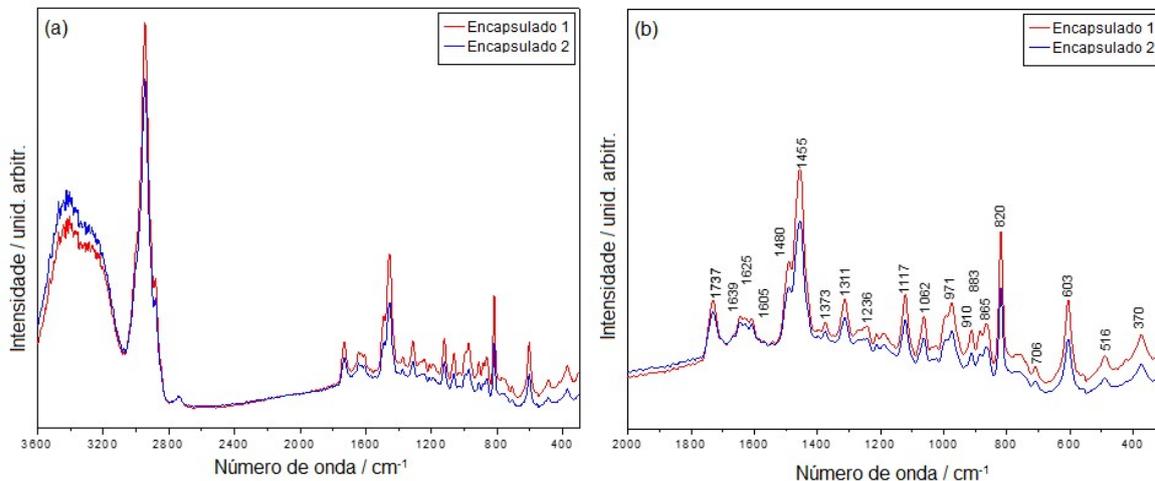
Bandas na região típica de carbonila ($1850 - 1540 \text{ cm}^{-1}$) são observadas nos três espectros. O espectro do composto ativo apresenta duas bandas nessa região, 1737 cm^{-1} e 1645 cm^{-1} , que podem ser atribuídas à carbonila do éster e da amida, respectivamente (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). O espectro da Encapsulado 2 apresenta as mesmas bandas de carbonila observadas para o composto ativo em adição às bandas em 1639 cm^{-1} e 1605 cm^{-1} , que também são observadas no

espectro da Nanoesfera. Essas bandas adicionais podem ser resultantes de carbonilas ligadas à água por ligação de hidrogênio que, tipicamente, leva ao abaixamento da frequência de vibração.

A hipótese de hidrólise do composto ativo formando um ácido carboxílico levaria ao surgimento de bandas em região mais alta, tipicamente em 1760 cm^{-1} e $1720 - 1706\text{ cm}^{-1}$, referentes ao estiramento da carbonila do ácido e do seu dímero, respectivamente (SILVERSTEIN, WEBSTER, KIEMLE, 2005). As bandas típicas de ácido carboxílico não foram observadas no espectro do Encapsulado 1, sugerindo que a hidrólise do composto ativo não ocorre quando em emulsão.

Para verificar possíveis alterações químicas em decorrência do armazenamento da solução formulada, espectros de uma solução recém-preparada (Encapsulado 2) e de uma solução armazenada por aproximadamente 45 dias (Encapsulado 1) foram obtidos e comparados na Figura 41. Os espectros apresentam exatamente o mesmo padrão espectral indicando que o armazenamento por 45 dias não induziu modificações de composição química preponderante na amostra.

Figura 41 - Espectro Raman (radiação excitante em $532,0\text{ nm}$) de uma solução recém-preparada (Encapsulado 2) e de uma solução armazenada por 45 dias (Encapsulado 1).



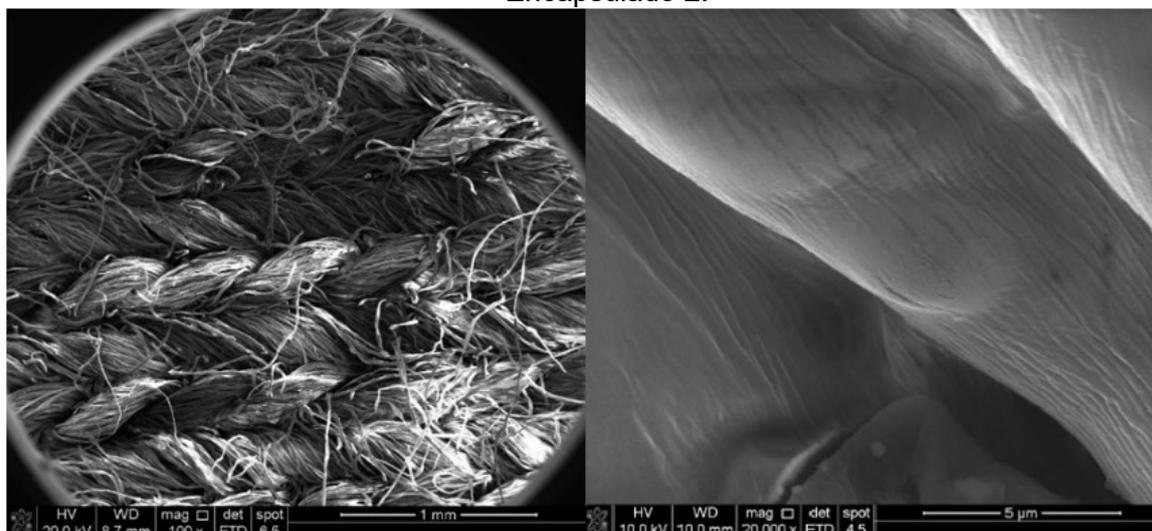
(a) Toda região espectral; (b) região baixa ($2000-300\text{ cm}^{-1}$)

Fonte: Daniela Aparecida dos Santos (2020).

5.1.8 - Imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As morfologias da superfície do Encapsulado 2 por MEV são mostradas na Figura 42. A Figura 42 (a) do Encapsulado 2 em comparação com a Nanoesfera (Figura 43), são muito similares, com superfície regulares, com morfologia esférica, com tamanho médio em escala nanométrica, porém quando se compara com a Figura 42 (b) se destacam pela presença de agregados, com tamanho médio em escala submicrométrica (MUKHERJEE, 2020) e aglomerados em escala micrométrica.

Figura 44 - Imagem microscópica obtida por MEV do tecido de malha sem impregnação do Encapsulado 2.

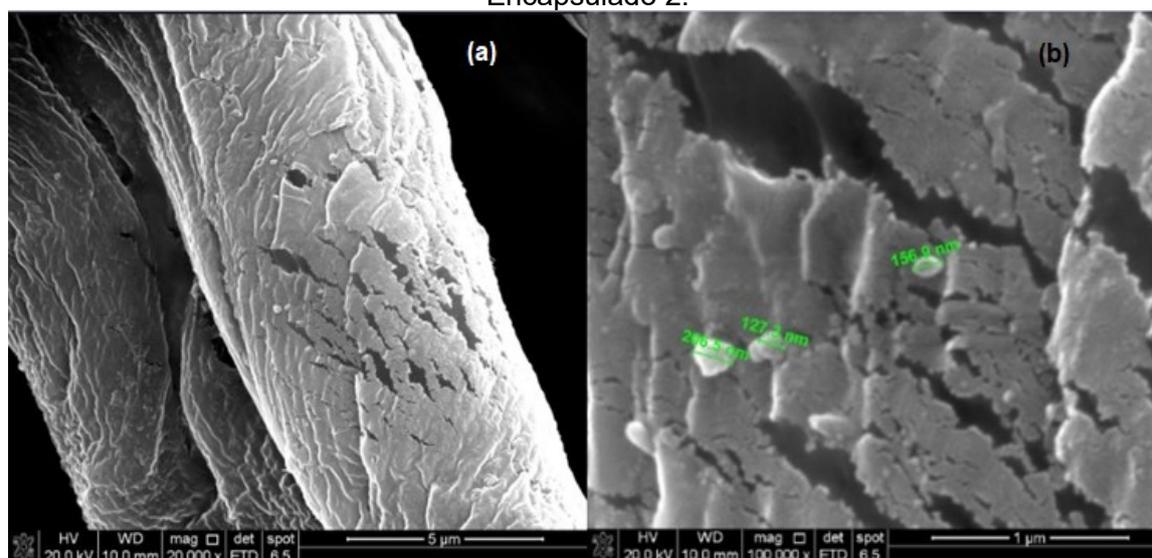


Estrutura o tecido de malha (100x)

Fibra do tecido sem impregnação (20.000x)

Fonte: Daniela Aparecida dos Santos (2020).

Figura 45 - Imagem microscópica obtida por MEV do tecido de malha impregnado com o Encapsulado 2.



Fibra do tecido com impregnação do Encapsulado 2 (a) 20.000x (b) 100.000 x

Fonte: Daniela Aparecida dos Santos (2020).

5.1.9 Análises Cromatográficas líquida de alta eficiência (HPLC)

Na análise de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) foram injetadas a amostra do Encapsulado 2 juntamente com amostras padrão para avaliar a recuperação de padrão na matriz. A média da triplicata foi de 99 % de recuperação, sendo o valor esperado de 95-105 %, demonstrando que o procedimento de extração da amostra foi eficiente.

A Tabela 11 apresenta os resultados das análises de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) da concentração média do ativo IR3535® do Encapsulado 1 de 11,66 % e do Encapsulado 2 de 12,2 %, representando o valor mais próximo do produto conhecido comercialmente com 12,5 %.

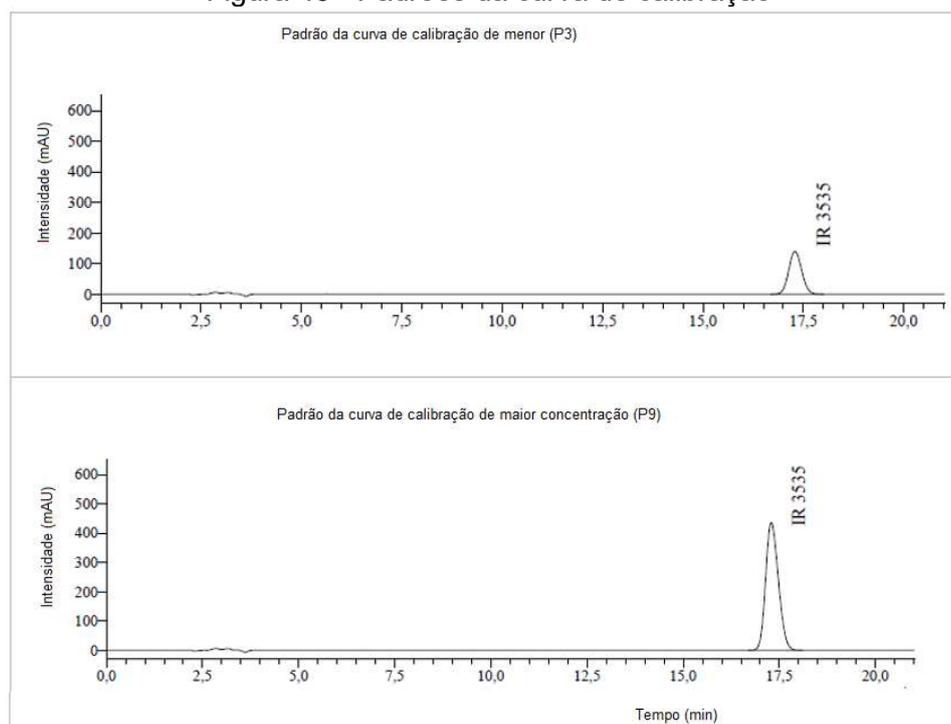
Tabela 11 - Teor experimental da concentração de IR3535® das partículas poliméricas carregadas com repelente de mosquitos

Amostra	Massa de produto pesada (g)	IR3535® experimental (mg/mL)	Teor IR3535® (mg/mL)	Teor experimental de IR3535® (%)	Média	Desvio
Encapsulado 1.1	0,1191	1,3923	0,117	11,69		
Encapsulado 1.2	0,1233	1,4343	0,116	11,63	11,66	0,03
Encapsulado 1.3	0,1263	1,4717	0,117	11,65		
Encapsulado 2.1	0,1354	1,6508	0,122	12,19		
Encapsulado 2.2	0,1279	1,5700	0,123	12,28	12,20	0,07
Encapsulado 2.3	0,1341	1,6283	0,121	12,14		

Fonte: Daniela Aparecida dos Santos (2020).

Na Figura 46 observam-se os cromatogramas dos padrões da curva de calibração de menor e maior concentração, P3 (0,8500 mg/mL) e P9 (2,1250 mg/mL) respectivamente. O pico de IR3535® foi identificado no tempo de retenção de aproximadamente 17,2 minutos.

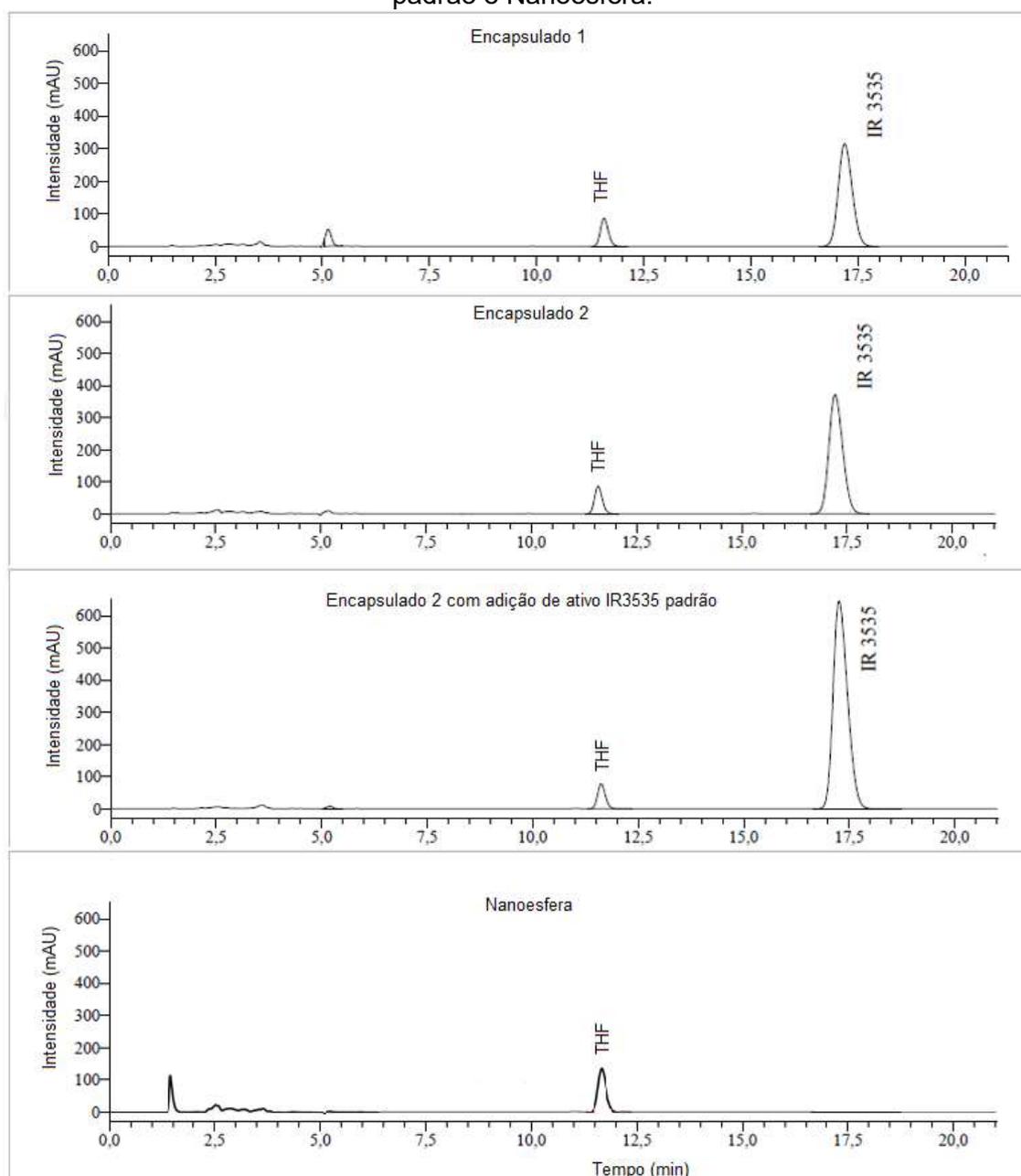
Figura 46 - Padrões da curva de calibração



Fonte: Daniela Aparecida dos Santos (2020).

Na figura 47 são apresentados os cromatogramas do Encapsulado 1, Encapsulado 2 e Encapsulado 2 com adição de padrão para avaliar a recuperação e Nanoesfera. Nos cromatogramas da Encapsulado 1, Encapsulado 2 e Encapsulado 2 com adição de padrão o pico do ativo IR3535® foi detectado no tempo de retenção de aproximadamente 17,2 minutos e no cromatograma da Nanoesfera foi detectado somente o pico do THF em aproximadamente 11,5 minutos.

Figura 47 - cromatogramas da Encapsulado 1, Encapsulado 2 e Encapsulado 2 com adição de padrão e Nanoesfera.



Fonte: Daniela Aparecida dos Santos (2020).

5.1.10 Teste de Citotoxicidade

Os resultados dos ensaios de citotoxicidade para as células NCTC 929 indicaram que tanto o Encapsulado 1 como a Nanoesfera apresentaram um efeito tóxico imediato sobre a viabilidade células de fibroblastos de camundongo NCTC-929 evidenciada pela lise da membrana celular. Também foi observada alteração instantânea da coloração do meio de cultivo de DMEM de vermelho para amarelo, indicando acidificação do pH. Neste caso, não é possível atribuir a citotoxicidade sobre as células dos componentes testados uma vez que o efeito do pH ocasionou a lise celular antes mesmo que o material tratado pudesse ter efeito sobre as células. Como a correção do pH poderia interferir nas estruturas em avaliação, considerou-se inválido este teste *in vitro* para avaliação da citotoxicidade. Considerando que a finalidade de uso do produto é na versão impregnada em tecido, este formato seria a apresentação mais adequada do ativo para a avaliação da citotoxicidade utilizando o teste de contato e halo de inibição.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS TÊXTEIS

5.2.1 Composição dos artigos têxteis e Padronagem

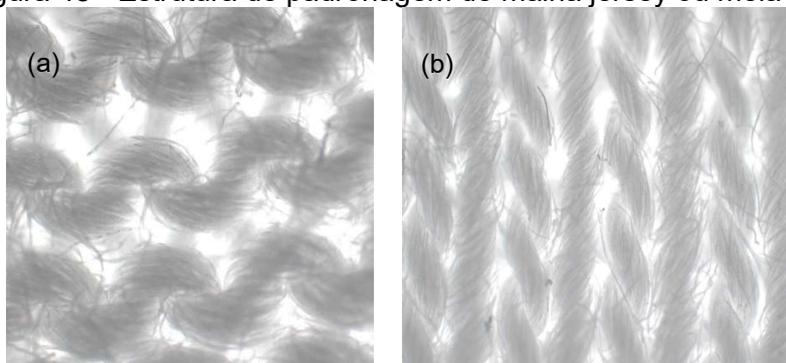
O tecido utilizado apresenta uma composição de 100 % de algodão (Tabela 12), e a estrutura de padronagem de malha jersey ou meia malha conforme Tabela 12 e Figura 48.

Tabela 12 - Padronagem e composição

Descrição	Padronagem das malhas	Composição* (%)
Tecido branco	meia malha	100 % Algodão

Fonte: Daniela Aparecida dos Santos (2020).

Figura 48 - Estrutura de padronagem de malha jersey ou meia malha



Vista Microscópica com aumento de 50 x do (a) avesso e (b) direito do tecido

Fonte: Daniela Aparecida dos Santos (2020).

5.2.2 Massa por unidade de área e Permeabilidade ao ar

Pode-se observar que houve um aumento na massa por unidade de área após a impregnação do encapsulado nos substratos têxteis, possibilitando o cálculo do valor de pick-up de 48 %, este cálculo determina a quantidade de encapsulado presente no banho que ficou impregnado. Após a secagem do tecido com a aplicação do encapsulado, percebeu-se a formação de um filme diminuindo os interstícios do tecido, porém o substrato continuou permitindo a respirabilidade, pode-se observar na Tabela 13 o aumento de 26,9%, do valor de massa por unidade de área (g/m^2) e diminuição de 18,6% permeabilidade ao ar (l/s/m^2)

Tabela 13 - Resultados das análises de permeabilidade ao ar e Massa por unidade de área.

Descrição	Antes da Impregnação	Depois da Impregnação
Permeabilidade ao ar (l/s/m^2)	457	374
Massa por unidade de área (g/m^2)	158	216

Fonte: Daniela Aparecida dos Santos (2020).

5.2.3 Análise colorimétrica instrumental e visual

Na Tabela 14 observa-se os resultados das leituras das análises colorimétricas realizadas nos corpos de prova de tecido de meia malha na cor branca sem e com encapsulado a partir desses resultados pode-se verificar se houve uma alteração significativa da coloração. Após aplicação do encapsulado o resultado mostra que o valor médio de ΔE foi de 0,9 e o grau de alteração da cor de 4/5.

Tabela 14 - Avaliação colorimétrica instrumental do tecido de malha na cor branca antes e após aplicação do Encapsulado 2

Descrição	Avaliação Colorimétrica Instrumental				
	Escala de alteração de cor Notas 1-5 ¹	L*	a*	b*	ΔE
Leitura 1 antes de nano	4/5	95,05	3,07	-15,16	0,85
Leitura 1 após impregnação		94,9	3,86	-14,88	
Leitura 2 antes de nano	4/5	95,11	3,01	-15,06	0,92
Leitura 2 após impregnação		95,07	3,93	-15,07	
Leitura 3 antes de nano	4/5	95,22	3,13	-15,38	0,92
Leitura 3 após impregnação		95,05	3,89	-14,89	

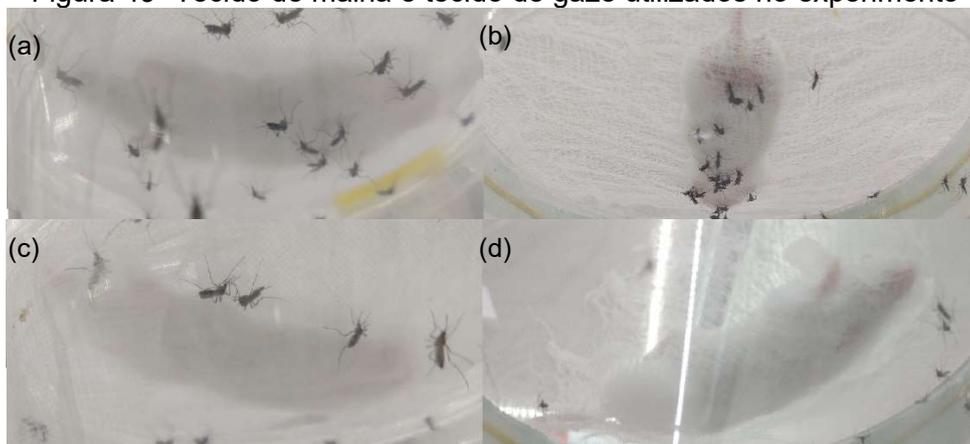
¹ notas intermediárias são permitidas

Fonte: Daniela Aparecida dos Santos (2020).

5.2.4 Teste de repelência a mosquitos ³

N Figura 49 pode-se observar o mesmo comportamento dos mosquitos no tecido de malha 49 (a) e (c) e no tecido de gaze 49 (b) e (d), constatando que o tamanho dos interstícios não interfere no resultado do experimento.

Figura 49 - Tecido de malha e tecido de gaze utilizados no experimento

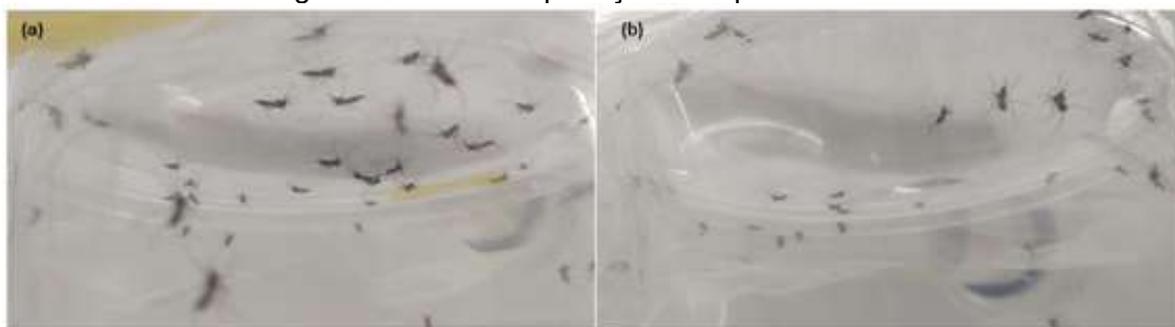


(a) atrativo sobre tecido tipo malha sem impregnação e (b) atrativo sobre tecido tipo gaze sem impregnação (c) atrativo sobre tecido tipo malha com impregnação e (d) atrativo sobre tecido tipo gaze com impregnação

Fonte: Daniela Aparecida dos Santos (2020).

A Figura 50 representa o resultado do teste de proteção do repelente *in vivo*. Pode ser observado que durante o teste, quando utilizado o tecido controle (sem impregnação do Encapsulado 2) os mosquitos se aproximaram do atrativo na tentativa de se alimentar, porém quando disposto o tecido com impregnação do Encapsulado 2 não houve aproximações e os mosquitos não tentaram se alimentar.

Figura 50 - Teste de proteção do repelente *in vivo*



(a) atrativo sobre tecido tipo malha sem impregnação do Encapsulado 2 e (b) atrativo sobre tecido tipo malha com impregnação do Encapsulado 2

Fonte: Daniela Aparecida dos Santos (2020).

³ Após avaliação da informação do fenômeno da hidrólise do ativo IR3535®, e comprovação através da produção do Encapsulado 1, foi delineado a necessidade da aplicação imediata do produto após fabricação, que foi possível apenas com o Encapsulado 2.

6 CONCLUSÃO

Este estudo apresenta a síntese de um encapsulado contendo IR3535® e sua aplicação na incorporação em substrato têxtil de algodão, bem como caracterizações físico-químicas, morfológicas e ensaio de repelência de insetos. E com isso pode-se concluir:

Foram obtidos encapsulados com IR3535® ativo com 12,2 % de concentração próxima ao produto conhecido comercialmente com diâmetro em escala submicrométrica e Nanoesferas, ambos com forma esférica e regular.

Os valores de potencial zeta negativo apresentam resultados de boa estabilidade e dispersividade moderada indicando que os encapsulados e as Nanoesferas tendem a não se aglomerarem por repulsão, dado importante, pois se aplicado com produtos de acabamentos têxtil com cargas positivas, podem auxiliar na fixação dos encapsulados.

Com o estudo de pH foi verificado que a hidrólise ocorre com o ativo em contato com a água desta forma é necessário o controle deste fenômeno.

O valor de eficiência de encapsulação foi de aproximadamente 85 %, ficou destacado que o IR3535® foi encapsulado de maneira eficiente.

A curva de termogravimetria dos Encapsulados apresentaram o processo de decomposição térmica que ocorreu em uma única etapa onde inicia-se com a decomposição térmica do ativo (30 °C) e em seguida com a decomposição térmica do PMMA polimerizado (400 °C), finalizando com a completa formação de substâncias geradas pela reação dos materiais da formulação e cinzas provenientes da própria análise.

Referente a avaliações nos substratos têxteis foi possível verificar perda de 18 % da permeabilidade ao ar. Com relação as avaliações a mudança de cor foram quase imperceptíveis ao olho humano. E com o resultado do teste de eficiência *in vivo* pode-se concluir que os substratos têxteis impregnados com os encapsulados com ativo podem ser eficazes na proteção contra a espécie de mosquito *Ae. Aegypti*, porém, estudos de repelência e liberação faz se necessário.

7 PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

Para o produto tornar-se produto de prateleira ou aplicação em indústrias é necessário estudos mais aprofundados em relação a:

- ✓ Encapsulados com o ativo IR3535® em outras concentrações para avaliar a influência no tamanho do encapsulado e efeito de repelência;
- ✓ Estudo aprofundado da análise de Calorimetria diferencial exploratória (DSC) dos encapsulados e materiais utilizados
- ✓ Estudos mais específicos de toxicidade como o teste de halo, deverá ser realizado;
- ✓ Permeação das partículas através da pele;
- ✓ Ensaios biológicos para avaliação de segurança de produtos;
- ✓ Estudo de liberação controlada *in vitro* de IR3535® dos encapsulados impregnados em substratos têxteis;
- ✓ Estabilidade e liberação do produto antes e após lavagens domésticas e comerciais;
- ✓ Estabilidade do pH do produto;
- ✓ Respirabilidade do tecido após aplicação de encapsulados;
- ✓ Uso de fixadores ou produtos com cargas positivas, no acabamento, juntamente com os encapsulados;
- ✓ Avaliação colorimétrica em tecidos com colorações diferentes;
- ✓ Estudo com outras espécies de vetores e organismos vivos;
- ✓ Reproduzir a o teste de eficiência de repelência *in vivo*;
- ✓ Avaliar o teste de eficiência de repelência *in vivo* em outros tipos de substratos têxteis;
- ✓ Avaliar o teste de eficiência de repelência *in vivo* com o produto de hidrólise (ácido IR).

REFERÊNCIAS

AMERICAN ASSOCIATION OF TEXTILE CHEMISTS AND COLORISTS. **AATCC TM 20**: Fiber Analysis: Qualitative. Estados Unidos da América, 2018. 20 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO - ABIT. **Comércio Exterior**. Disponível em: <<https://www.abit.org.br/cont/dados-comercio-exterior>> Acesso em 12/08/2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 13460**: Tecido de malha por trama -Determinação da estrutura. Rio de Janeiro, 1995. 1 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 13462**: Tecido de malha por trama - Estruturas fundamentais. Rio de Janeiro, 1995. 8 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO 105-C06**: Têxteis — Ensaio de solidez da cor - Parte C06: Solidez da cor à lavagem doméstica comercial. Rio de Janeiro, 2010. 10 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO 139**: Têxteis — Atmosferas-padrão para condicionamento e ensaio. Rio de Janeiro, 2008. 6 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO 105-A05**: Têxteis — Ensaio de solidez da cor - Parte A05: Avaliação instrumental da alteração da cor para classificação na escala cinza. Rio de Janeiro, 2007. 4 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO 105-A02**: Têxteis – Ensaio de solidez da cor - Parte A02: Escala cinza para avaliação da alteração da cor. Rio de Janeiro, 2006. 3 p.

ACHEE, N. L. et al. Alternative strategies for mosquito-borne arbovirus control. **PLOS Neglected Tropical Diseases**, Public Library of Science, v.13, n.1, p. 1-22, 2019.

AMINAYI, P.; ABIDI, N. Imparting super hydr/oleophobic properties to cotton fabric by means of molecular and nanoparticles vapor deposition methods. **Applied Surface Science, Texas**, EUA, v. 287, p. 223-231, 2013.

AN, Q.; RIDER, A. N.; THOSTENSON, E.T. Electrophoretic deposition of carbon nanotubes onto carbon-fiber fabric for production of carbon/epoxy composites with improved mechanical properties. **Carbon**, v.50, 11 ed., p. 4130-4143, 2012.

ASIF, A.K.M.A.; HASAN, M. Application of Nanotechnology in Modern Textiles: A Review. **International Journal of Engineering & Technology Sciences**, v.8, n.2, 2018.

BARRADAS, T. N. et al. Polymer-based drug delivery systems applied to insects repellents devices: A review. **Current Drug Delivery**, v. 13, 2 ed., p. 221-235, 2016.

BERNIER, U.; GURMAN, P.; ELMAN, N. Functional Micro-Dispensers based on Micro-Electro-Mechanical-Systems (MEMS) integrated with fabrics as functional materials to protect humans from mosquito feeding. **Journal of controlled release: official journal of the Controlled Release Society**, v. 220, 2015.

BHUTANI, R. Textile finishes. **Faculty of Textile and Fashion Designing**. Chandigarh, India, 2014.

BISWAS, A. et al. Advances in top-down and bottom-up surface nanofabrication: Techniques, applications & future prospects. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.170, n.1, p.2-27, 2012. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.11.001>.

BIZERRA, A.; SILVA, V. Sistemas de Liberação Controlada: Mecanismos e aplicações. **Revista Saúde e Meio Ambiente**, v. 3 n. 2, p. 1-12, 2006.

BOVERHOF, D.R. et al. Comparative assessment of nanomaterial definitions and safety evaluation considerations. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v.73, 1 ed., p. 137-150, 2015.

BRACHER, M.; FALLER, C.; SPENGLER, J. Comparison of in vitro cell toxicity with in vivo eye irritation. **MolToxicol**, v. 4, p. 561-70, 1988.

BRUSCHI, M. L. 4 - Main mechanisms to control the drug release. **Strategies to Modify the Drug Release from Pharmaceutical Systems**, Woodhead Publishing, p. 37-62, 2015.

BÜCHEL, K. et al. Repellent efficacy of DEET, icaridin, and EBAAP against ixodes ricinus and ixodes scapularis nymphs (acarí, ixodidae). **Ticks and Tick-Borne Diseases**, v.6, p. 494-498, 2015.

BUYLE, G. et al. Effect of nanoparticle dispersion on the properties of textile coatings. **Unitex**. P.6-7, 2009.

BYRNE, C. 1 - Technical textiles market – an overview. In: Horrocks, A.R.; Anand, S. C. **HANDBOOK OF TECHNICAL TEXTILES**. Estados Unidos: Woodhead Publishing Limited, 2000, p. 1-43.

CASTRO, A. L.; PANDOLFELLI, V. C. Revisão: conceitos de dispersão e empacotamento de partículas para a produção de concretos especiais aplicados na construção civil. **Cerâmica**, São Paulo, v. 55, n. 333, p. 18-32, 2009.

CHENG, S.Y. et al. Development of Cosmetic Textiles Using Microencapsulation Technology. **Research Journal of Textile and Apparel**, v.12, 4 ed., p. 41-51, 2008. doi: <https://doi.org/10.1108/RJTA-12-04-2008-B005>.

CHERENACK, K.; VAN PIETERSON, L. Smart textiles: Challenges and opportunities. **Journal of Applied Physics**, v. 112, 9 ed., 2012. doi= <https://doi.org/10.1063/1.4742728>.

CHERN, C. S. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. **Progress in polymer science**, v. 31, n. 5, p. 443-486, 2006.

CHEVALIER, Y.; BOLZINGER, M. Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 439, p. 23-34, 2013.

CIERA, L. Functionalizing textile materials with mosquito repellents in melt extrusion and electrospinning. **Ghent University**, Bélgica, p. 2-24, 2014.

CNI - CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA. ENCONTRO DA INDÚSTRIA PARA A SUSTENTABILIDADE, 2012, Brasília. **Têxtil e Confecção: Inovar, Desenvolver e Sustentar** [...]. [S. l.: s. n.], 2012. 74 p. Disponível em: <https://www.abit.org.br/adm/Arquivo/Servico/114256.pdf>. Acesso em: 27 nov. 2019.

CRETU, V. Beauty, Health and Well-Being with Cosmetotextiles. **Annals of the University of oradea fascicle of Textiles**. Leatherwork, 2014.

DANAEI, M. et al. Impact of Particle Size and Polydispersity Index on the Clinical Applications of Lipidic Nanocarrier Systems. **Pharmaceutics**, v.10, 2 ed., 57, 2018.

DASTJERDI, R. et al. A smart dynamic self-induced orientable multiple size nano-roughness with amphiphilic feature as a stain-repellent hydrophilic surface. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**. v.91, p.280 - 290, 2012. doi =<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.11.015>.

DIAZ, J. H. Chemical and plant-based insect repellents: Efficacy, safety, and toxicity. **Wilderness and Environmental Medicine**, v. 27, p. 153-163, 2016.

EBI, K. L.; NEALON, J. Dengue in a changing climate. **Environmental Research**, v. 151, p. 115-123, 2016.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Product Performance - Test Guidelines - **OPPTS810.3700**: Insect repellents to be applied to human skin. Estados Unidos da América, 2010. 39 p.

ESTEVAM, W. **Dúvidas sobre contágio do Zika vírus ainda permeiam a sociedade**. ABC Repórter Empresa Jornalística. 24/02/2016. Disponível em: <<https://abcreporter.com.br/2016/02/24/duvidas-sobre-contagio-do-zika-virus-ainda-permeiam-a-sociedade/>> Acesso em 16/03/2018.

FATTAL, E.; VAUTHIER, C. **Encyclopedia of Pharmaceutical Technology**: Drug Delivery: Nanoparticles. 3. ed. Estados Unidos: Informa Healthcare, 2007. 18 p. v. 2.

FAVARO-TRINDADE, C.S.; PINHO, S.C.; ROCHA, G.A. Review: Microencapsulation of food ingredients. **Brazilian Journal Food technology**, v. 11, n. 2, p. 103-112, 2008.

FREIBERG, S.; ZHU, X.X. Polymer microspheres for controlled drug release. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 282, n.1-2, p.1-18, 2004.

HAQUE, M. Nano Fabrics in the 21st century: a review. **Asian Journal of Nanosciences and Materials**, v.2, 2 ed., p.131-148, 2019.

HARMAN, C. L et al. Recent developments in Pickering emulsions for biomedical applications. **Current opinion in colloid & interface science**, v.39, p.173-189, 2019.

HOLME, I. Innovative technologies for high performance textiles. **Coloration Technology**, v. 123, 2 ed., p. 59-73, 2007.

IBEROQUÍMICA MAGISTRAL. **Repelente MERCK IR3535®**. Disponível em: <<http://iberoquimica.com.br/Arquivos/Insumo/arquivo-113152.pdf>>, Acesso em: 02 dez. 2019.

IEMI - INTELIGÊNCIA DE MERCADO. **Indicadores: Foram vendidos no varejo em abril 426,7 milhões de peças de vestuário**. Inteligência de Mercado, 2019. Acesso em 02/12/2019: <https://www.iemi.com.br/indicadores-foram-vendidos-no-varejo-em-abril-4267-milhoes-de-pecas-de-vestuario/>

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 1833-5**: Textiles - Quantitative chemical analysis – Part 5: Mixtures of viscose, cupro or modal and cotton fibres (method using sodium zincate). Geneva, 2006. 3 p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 1833-11**: Textiles — Quantitative chemical analysis — Part 11: Mixtures of certain cellulose fibres with certain other fibres (method using sulfuric acid). Geneva, 2017. 2 p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 3801**: Textiles — Woven fabrics — Determination of mass per unit length and mass per unit area. Geneva, 1977. 4 p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 9237**: Textile – Determination of the permeability of fabrics to air. Geneva, 1995. 5 p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 10993-5**: Biological evaluation of medical devices - Part 5: Tests for in vitro cytotoxicity. Geneva, 2009. 34 p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO/TS 80004-1**: Nanotechnologies — Vocabulary — Part 1: Core terms. [S.l.], 2015. 3 p.

IZADI, H.; FOCKE, W. W.; ASAADI, E.; MAHARAJ, R.; PRETORIUS, J.; LOOTS, M. T. A promising azeotrope-like mosquito repellent blend. **Scientific Reports**, v.7, 2017.

JANG, J.; JEONG, Y. Nano roughening of PET and PTT fabrics via continuous UV/O₃ irradiation. **Dyes and Pigments**, v. 69, 3 ed., p. 137-143, 2006. doi= <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.02.010>.

JEYARAJ, M. et al. A Comprehensive Review on the Synthesis, Characterization, and Biomedical Application of Platinum Nanoparticles. *Nanomaterials* (Basel, Switzerland), v. 9, 12 ed., n. 1719, p.1-41, 2019. <https://doi.org/10.3390/nano9121719>.

JONG, R.; Knols, B.G.J. **Selection of Biting Sites by Mosquitoes**. In *Ciba Foundation Symposium 200 - Olfaction in Mosquito-Host Interactions*, p. 89-108, 2007. doi: 10.1002/9780470514948.ch8.

JOUNG, Y. S.; BUIE, C. R. Antiwetting fabric produced by a combination of layer-by-layer assembly and electrophoretic deposition of hydrophobic nanoparticles. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, 36 ed., 20100-20110, 2015.

KATRAGADDA, R. B.; XU, Y. A novel intelligent textile technology based on silicon flexible skins. **Sensors and Actuators, A: Physical**, v. 143, 1 ed., p. 169-174, 2008.

KATZ, T.M.; MILLER, J.H.; HEBERT, A.A. Insect Repellents: Assessment of Health Risks. Encyclopedia of Environmental Health. **Elsevier**, 2 ed., p. 683-687, 2019.

KIEKENS, P. et al. Functional textiles - from research and development to innovations and industrial uptake. **Autex Research Journal**, v. 14, 4 ed., p. 219-225, 2014.

KIRON, M.I. Application of Nanotechnology in Textile Industry. **Textile Learner**, 2012. Disponível em: <<https://textilelearner.blogspot.com/2012/12/application-of-nanotechnology-in.html>>. Acesso em: 20/04/2020.

KONG, I. Chapter 7 - **Polymers with Nano-Encapsulated Functional Polymers**. Design and Applications of Nanostructured Polymer Blends and Nanocomposite Systems In Micro and Nano Technologies, p.125-154, 2016.

KRIFA, M.; PRICHARD, C. Nanotechnology in textile and apparel research – an overview of technologies and processes. **The Journal of The Textile Institute**, p. 1- 16, 2020.

KUMAR, A.; DIXIT, C. K. 3 - Methods for characterization of nanoparticles, **Advances in Nanomedicine for the Delivery of Therapeutic Nucleic Acids**, Woodhead Publishing, Editor(s): Surendra Nimesh, Ramesh Chandra, Nidhi Gupta, p. 43-58, 2017. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100557-6.00003-1>.

KUNAL, S.; JAYANT, K.; PINTU P. Recent Advancements in Wearable & Smart Textiles: An Overview. **Materials Today: Proceedings**, v.16, n. 3, p. 1518-1523, 2019.

KUNJAPPU, J.T. Colloidal science also serves ink industry! **Ink World**, v.8, p. 42-45, 2002.

LANGENHOVE, L. V.; PUERS, R.; MATTHYS, D. INTELLIGENT TEXTILES FOR MEDICAL APPLICATIONS: AN OVERVIEW: Microcapsules. In: ANAND, S.C. et al. **Medical Textiles and Biomaterials for Healthcare: INTELLIGENT TEXTILES FOR MEDICAL APPLICATIONS: AN OVERVIEW**. 1. ed. Reino Unido: Woodhead Publishing Series in Textiles, 2006. cap. 8, p. 451-475. ISBN 9781855736832.

LIU, H. et al. Recent Progress in Fabrication and Applications of Superhydrophobic Coating on Cellulose-Based Substrates. **Materials**, v.9, n.3, p. 124, 2016. doi= <https://doi.org/10.3390/ma9030124>.

MALUF, E.; KOLBE, W. Dados técnicos para indústria têxtil. São Paulo: [s.n.], 2003.

MAPOSSA, A. B. et al. Mosquito repellent thermal stability, permeability and air volatility. **Pest Management Science**, 2019.

MASSELLA, D. et al. Bio-Functional Textiles: Combining Pharmaceutical Nanocarriers with Fibrous Materials for Innovative Dermatological Therapies. **Pharmaceutics**, v. 11, p. 403, 2019.

MATTILA, H. (Ed.). **Intelligent textiles and clothing**. Woodhead Publishing, 2006.

MAZROUEI-SEBDANI, Z.; KHODDAMI, A.; MALLAKPOUR, S. Improvement in hydrophobicity of polyester fabric finished with fluorochemicals via aminolysis and comparing with nano-silica particles. **Colloid and Polymer Science**. v. 289, 9 ed., p.1035-1044, 2011. doi=<https://doi.org/10.1007/s00396-011-2426-8>.

MCCARTHY, B.J. 1 - An overview of the technical textiles sector. In: Horrocks, A.R.; Anand, S. C. **Handbook of Technical Textiles: Technical Textile Processes**. Estados Unidos: Woodhead Publishing Limited, v. 1, 2 ed., p. 1-20,2016. doi:10.1016/b978-1-78242-458-1.00001-7

MENON, R. **Compendium on Centers of Excellence. Technology Mission on Technical Textiles (TMTT)**. Ministry of Textiles Government of India, 2011.

MERCK. **Analytical Method HPLC IR3535® and IR Acid in formulations**. Code Doc.: LC016A, 2013.

MODERN APPLICATION OF NANOTECHNOLOGY IN TEXTILE INDUSTRY. **Textile course**, 2020. Disponível em: <<https://textilecourse.blogspot.com/2020/01/application-nanotechnology-textile.html#:~:text=The%20use%20of%20nanotechnology%20in,finishing%20basically%20based%20on%20nanoparticles>>. Acesso em: 20 abr. 2020.

MOKRZYCK, W.; TATOL, M. Color difference Delta E - A survey. **Machine Graphics and Vision**, volume 20, issue 4, pages 383-411, 2011

MONTAGNA, L. S. **SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO/GRAFITE OBTIDOS POR MEIO DA POLIMERIZAÇÃO IN SITU**. Dissertação (Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Faculdade de Engenharia, Rio Grande do Sul, p. 53, 2010. doi=10.13140/RG.2.2.19327.41126.

MONTAZER, M.; HARIFI T. 19 - Nanoencapsulation techniques for textile finishing, **In The Textile Institute Book Series**, Nanofinishing of Textile Materials, p. 295-310, 2018a.

MONTAZER, M.; HARIFI T. 18 - Nanofinishes for protective textiles. **InThe Textile Institute Book Series**, Nanofinishing of Textile Materials, p. 265-294, 2018b.

MONTAZER, M. HARIFI, T. 1 - Introduction: Textile finishing, Editor(s): Majid Montazer, Tina Harifi, **In The Textile Institute Book Series**, Nanofinishing of Textile Materials, Woodhead Publishing, p. 1-17, 2018c.

MONTAZER, M.; HARIFI, T. 2 - Nanofinishing: Fundamental principles, Majid Montazer, Tina Harifi, **In The Textile Institute Book Series**, Nanofinishing of Textile Materials, Woodhead Publishing, Pages, p.19-34, 2018d.

MOORE, S. J.; DEBBOUN, M. History of Insect Repellents. In: Debboun, M.; Frances, S.P.; Strickman, D. Insect Repellents: Principles, Methods, and Uses. **Saraiva**, São Paulo, 1.ed., n.1, p.3-29, 2006.

MORA-HUERTAS C.E.; FESSI H.; ELAISSARI A. Polymer-based nanocapsules for drug delivery. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 385, 1–2 ed., p. 113-142, 2010.

MUKHERJEE, S. Chapter 16 - **Pickering emulsions stabilized by nanoparticles**, Biopolymer-Based Formulations, pages 365-380, 2020. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816897-4.00016-3>.

NATIONAL NANOTECHNOLOGY COORDINATION OFFICE (Estados Unidos). **Nanotechnology: Big Things from a Tiny World**. [S. l.: s. n.], 2018. 12 p. Disponível em: https://www.nano.gov/sites/default/files/pub_resource/Nanotechnology_Big_Things_Brochure_web_0.pdf. Acesso em: 13 ago. 2020.

NEETESH, B.; VIJAY, S. Technical Textiles – Growth Potential and Prospects in India. **International Journal on Textile Engineering and Processes**, v.1, 2 ed., 2015.

NELSON, G. Microencapsulation in textile finishing. **Review of Progress in Coloration and Related Topics**, v.31, p.57-64, 2001.

NGUYEN, Q. D.; VU, M. N.; HEBERT, A. A. Insect Repellents: An Updated Review for the Clinician. **Journal of the American Academy of Dermatology**, 2018.

NIERSTRASZ, V.A. 3 - **Textile-based drug release systems**, L. Van Langenhove, In Woodhead Publishing Series in Textiles, Smart Textiles for Medicine and Healthcare, Woodhead Publishing, Pages 50-73, 2007.

NOBBMANN, U.; MORFESIS, A. Light scattering and nanoparticles. **Materials Today**, v.12, n.5, p.52-54, 2009.

OGIHARA, H.; KATAYAMA, T.; SAJI, T. One-step electrophoretic deposition for the preparation of superhydrophobic silica particle/trimethylsiloxysilicate composite coatings. **Journal of Colloid and Interface Science**, 362(2), 560-566, 2011.

OLIVEIRA, A. M.; LANIGRA, K. G. **Método de produção de Látex Livre de Emulsificantes Via Polimerização em Emulsão e Produto Resultante**. Titular: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT. WO 2011/097692.PCT/BR2011/000030. Depósito: 28 jan. 2011. Publicação Internacional: 18 ago. 2011.

ORTIZ, D.G. et al. Current Trends in Pickering Emulsions: Particle Morphology and Applications, **Engineering**, v. 6, 4 ed., p.468-482, 2020. doi: doi.org/10.1016/j.eng.2019.08.017.

PALUCH, G.; BARTHOLOMAY, L.; COATS, J. Mosquito repellents: A review of chemical structure diversity and olfaction. **Pest Management Science**, v.66, 925–935, fev. 2010.

PASCINI, T. V.; RAMALHO-ORTIGAO, M.; MARTINS, G. F. Morphological and morphometrical assessment of spermathecae of *Aedes aegypti* females. **Mem. Inst. Oswaldo Cruz**, Rio de Janeiro, v. 107, n. 6, p. 705-712, 2012.

PEREIRA, A. M. et al. Zika Virus and Pregnancy: Association between Acute Infection and Microcephaly in Newborns in the State of Rio de Janeiro, Brazil. **Geburtshilfe und Frauenheilkunde**, v. 80, 60–65, 2020.

PIELNAA, P. et al. Zika virus-spread, epidemiology, genome, transmission cycle, clinical manifestation, associated challenges, vaccine and antiviral drug development, **Virology**, v.543, p. 34-42,2020.

QIN, Y.13 - **Medical textile materials with drug-releasing properties**, Editor(s): Yimin Qin, In Woodhead Publishing Series in Textiles, Medical Textile Materials, p. 175-189, 2016.

RAJA, M. M. et al. Chapter 18 - **Polymeric Nanomaterials: Methods of Preparation and Characterization**. In Micro and Nano Technologies, Nanocarriers for Drug Delivery, Elsevier, Pages 557-653, 2019.

REHAN, M. et al. Microwave-heating for in-situ Ag NPs preparation into viscose fibers, **European Polymer Journal**, volume 86, pages 68 - 84, 2017. doi = <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.11.022>

RIVAS C. J. M. et al. Nanoprecipitation process: From encapsulation to drug delivery, *International Journal of Pharmaceutics*, v. 532, 1 ed., p. 66-81, 2017.

SALAÜN, F. et al. Application of contact angle measurement to the manufacture of textiles containing microcapsules. **Textile Research Journal**, 79(13), 1202-1212, 2009.

SALEM, V. **Tingimento têxtil: fibras, conceitos e tecnologias**. São Paulo: Blucher, 2010.

SANDS, A. Yellow fever mosquito. **ARCGIS STORYMAPS**, 2019.

SAWHNEY, A. P. S. et al. Modern Applications of Nanotechnology in Textiles. **Textile Research Journal**, v. v.78, c.8, p.731–739, 2008.

SHAH T.; HALACHEVA, S. 6 - **Drug-releasing Textiles**. In Woodhead Publishing Series in Textiles, Advances in Smart Medical Textiles. Editor(s): L. van Langenhove, p.119-154, 2016.

SHISHIR, M. H. **Flow charts of Textile and garments**. Southeast University Department of Textile Engineering, Bangladesh, 2014.

SIEGEL, R.A.; RATHBONE, M.J. Overview of Controlled Release Mechanisms. In: Siepmann J., Siegel R., Rathbone M. (eds) Fundamentals and Applications of Controlled Release Drug Delivery. **Advances in Delivery Science and Technology**. Springer, Boston, MA, 2012.

SILVA, P. T. et al. Microencapsulation: concepts, mechanisms, methods and some applications in food technology. *Ciência Rural*, Santa Maria, v.44, n.7, p.1304-1311, 2014.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds** Danvers: John Wiley & Sons, Inc., 7 ed., p. 72-126, 2005.

SINGH, G. et al. Cytotoxicity study of textile fabrics impregnated with CuO nanoparticles in mammalian cells. **International Journal of Toxicology**, v. 36, 6 ed., 478-484, 2017.

SINGH, A. V. et al. Bio-inspired approaches to design smart fabrics. **Materials and Design**, v. 36, 829-839, 2012.

SOLOMON, B. et al. Microencapsulation of citronella oil for mosquito-repellent application: Formulation and in vitro permeation studies. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 80, 1 ed., 61-66, 2012.

STEFANI, G. P. et al. Repelentes de insetos: recomendações para uso em crianças. *Revista Paulista de Pediatria*, v.27, n.1, p.81-89, 2009.

STEGMAIER, T. et al. 15 - **Nanotechnologies for coating and structuring of textiles**, Editor(s): P.J. Brown, K. Stevens, In Woodhead Publishing Series in Textiles, Nanofibers and Nanotechnology in Textiles, Woodhead Publishing, p. 409-427, 2007.

THICKETT, S. C.; GILBERT, R. G. Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms. *Polymer*, v. 48, n. 24, p. 6965-6991, 2007.

UKMAR, T. et al. Understanding controlled drug release from mesoporous silicates: Theory and experiment, **Journal of Controlled Release**, Volume 155, Issue 3, Pages 409-417, 2011.

VAUTHIER, C.; BOUCHEMAL, K. Methods for the preparation and manufacture of polymeric nanoparticles. **Pharmaceutical research**, v. 26, n. 5, p. 1025-1058, 2009.

VILAR, W. T. S. et al. Determination of N, N-diethyl-3-methylbenzamide and ethyl-butyl-acetylamino propionate in insect repellent using near infrared spectroscopy and multivariate calibration. **Microchemical Journal**, p.152, 2020.

VINAUGER, I. et al. Visual-Olfactory Integration in the Human Disease Vector Mosquito *Aedes aegypti*, **Current Biology**, v. 29, ed.15, p. 2509-2516, 2019.

WALTER, L. Towards a 4th Industrial Revolution of Textiles and Clothing A Strategic Innovation and Research Agenda for the European Textile and Clothing Industry. **European Technology Platform**, 2016.

WANG, B. et al. Coacervation technique as an encapsulation and delivery tool for hydrophobic biofunctional compounds. **Role of materials science in food bioengineering**, p. 235-261, 2018.

WANG, X. et al. Engineering biomimetic superhydrophobic surfaces of electrospun nanomaterials. **Nano Today**, v. 6, 5 ed., 510-530, 2011.

XIN, J.H.; WANG, X.W. 14 - **Insect-repellent textiles**, In The Textile Institute Book Series. Engineering of High-Performance. Textiles Woodhead Publishing, p. 335-348, 2018.

ZAHID, M. et al. Robust water repellent treatment for woven cotton fabrics with eco-friendly polymers. **Chemical Engineering Journal**, 319, 321-332, 2017.

ANEXO A – APROVAÇÃO DO CEUA


EACH

 Escola de Artes, Ciências e Humanidades
da Universidade de São Paulo

Comitê de Ética em Uso de Animais em Experimentação (CEUA)

Certificamos que o projeto intitulado “**Aplicação de microcápsula de repelente de mosquitos em substratos têxteis**”, registrado com o n. **004/2019**, sob responsabilidade da **Prof.^a Dr.^a Sirlene Maria da Costa** e da pesquisadora Daniela Aparecida dos Santos, apresentado ao Comitê de Ética em Uso de Animais em Experimentação da Escola de Artes, Ciências e Humanidades da Universidade de São Paulo, foi **APROVADO** *ad referendum* em **02/04/2020**. Este projeto envolverá a utilização de animais pertencentes ao filo Chordata, subfilo Vertebrata, para fins de pesquisa científica, e encontra-se de acordo com os preceitos da Lei n. 11.794, de 8 de outubro de 2008, do Decreto n. 6.899, de 15 de julho de 2009, e com as normas editadas pelo Conselho Nacional de Controle de Experimentação Animal (CONCEA). O período de validade desta autorização será equivalente ao período de realização da pesquisa. Cabe ao pesquisador elaborar e apresentar ao CEUA-EACH/USP, o relatório final sobre a pesquisa.

Espécie/linhagem/raça	Camundongo heterogênico/Balb/C
Número de animais	6
Peso/Idade	25-45g / 4-8 meses
Sexo	Fêmeas
Origem	Biotério

São Paulo, 03 de abril de 2020.

Prof.^a Dr.^a Michele Schultz Ramos

Coordenadora

Comitê de Ética em Uso de Animais em Experimentação

EACH/USP

ANEXO B – LINEARIDADE DA ANÁLISE DE HPLC - BASE ANVISA

1.0 Determinação do Teor de ativo por HPLC

1.1 Procedimento

1.1.1 Método analítico

Tabela 1. Condições analíticas do HPLC.

Parâmetro	Condição
Coluna cromatográfica	Shim-Pack GIS– RP C18 – 250mm x 4,6mm – partícula de 5µm marca Shimadzu
Fase móvel	31 % Acetonitrila 69 % Água acidificada com ácido fosfórico - pH 3
Fluxo	1,0 mL/minuto
Temperatura do forno	25 °C
Volume de injeção	10 µL
Detector DAD	220 nm
Tempo de análise	21 minutos

1.1.2 Padrões e curva de calibração

Solução Estoque IR3535® – 4,25 mg. mL⁻¹

Pesou-se aproximadamente 106 mg de padrão em um balão de 25 mL, adicionou-se etanol, levando a ultrassom por 5 min. Após 10 minutos o balão foi avolumado com etanol.

A partir da solução estoque de aproximadamente 4,25 mg. mL⁻¹ foram preparadas as curvas de calibração utilizando as alíquotas e volumes finais conforme o exemplo da tabela 2. Os padrões foram todos preparados em etanol.

Tabela 2. Exemplo de curva de calibração.

Identificação Padrão	Alíquota Padrão (mL)	Volume final (mL)	Concentração mg. mL ⁻¹
P3	0,200	1,0	0,8500
P4	0,250	1,0	1,0625
P5	0,300	1,0	1,2750
P6	0,350	1,0	1,4875
P7	0,400	1,0	1,7000
P8	0,450	1,0	1,9125
P9	0,500	1,0	2,1250

1.1.3 Preparo das amostras

Nanorepelente Líquido

Pesou-se a triplicata de aproximadamente 0,1 g de amostra em balão volumétrico de 10 mL

Foi adicionado 1 mL de tetrahidrofurano (THF) ao balão e extraído em ultrassom por 5 min para dissolver as nanopartículas.

Foi adicionado etanol até o menisco, homogeneizado, filtrado em filtro 0,22 µm PTFE e analisado por HPLC.

Recuperação de padrão na amostra

A recuperação de padrão na matriz foi feita pesando-se 0,1 g da síntese 8 em balão de 10 mL, com adição de 1,61 mg. mL⁻¹ de padrão e seguindo com o procedimento de extração idêntico do nanorepelente líquido.

Tecido com aplicação de nanorepelente

O corpo de prova de tecido foi cortado em quatro partes, sendo uma parte pesada e colocada dentro de um balão de 10 mL. Da mesma forma que as amostras líquidas, foi adicionado 1 mL de THF em cima do tecido, levado a extração por ultrassom por 5 minutos e o volume completo com etanol. Essa análise foi executada com o intuito de avaliar o ancoramento de nanorepelente no tecido.

2.0 Resultados HPLC

Os dados de área obtidos no HPLC foram tratados no Excel e software estatístico *Action Stat*.

Através da linearidade da curva de calibração foi obtido um coeficiente de correlação de Pearson de 0,9992, limite de detecção (LD) igual a 0,07 mg. mL⁻¹ e limite de quantificação (LQ) 0,19 mg. mL⁻¹ (calculados pela regressão da curva de calibração).

Através da área das amostras foi calculado a concentração experimental das amostras com a equação da reta, conforme equação 1.

$$y = a \cdot x + b \quad \text{Equação 1}$$

Onde,

y = área

a = coeficiente angular

b = coeficiente linear

x = concentração mg. mL⁻¹

Através dos dados de massa e volume a concentração da amostra foi calculada em mg. mL⁻¹ conforme a equação 2 e convertido em porcentagem multiplicando-se por 100.

$$\text{Concentração Real } \left(\frac{\text{mg}}{\text{mL}}\right) = \frac{\text{Conc. Equipamento } \left(\frac{\text{mg}}{\text{mL}}\right) \times \text{Vol. Balão} \times \text{Fator de diluição}}{\text{Massa (mg)}} \quad \text{Equação 2}$$

Os resultados calculados através da equação 2 foram apresentados na tabela 3.

Tabela 3. Resultados amostras.

Identificação da amostra	Concentração em mg.mL ⁻¹	Concentração em %
Síntese 7.0	0,1212 ± 0,0003	12,12 ± 0,03
Síntese 8.0	0,1270 ± 0,0007	12,70 ± 0,07
Síntese 7.0 – sobra da caneca	0,1205 ± 0,0017	12,05 ± 0,17
Produto comercial sem nanoencapsulação	0,1287 ± 0,0006	12,87 ± 0,06

Conforme os dados apresentados na tabela 3, a síntese 7 e 8 contém o teor de ≥ 12 % de ativo esperado.

A análise da sobra de produto aplicado no tecido, nomeado como “síntese 7.0 – sobra da caneca” observa-se que o teor de ativo é mantido acima de 12 %, demonstrando que pode ser aplicado mais de uma vez no tecido.

Juntamente com as amostras foram preparadas amostras com adição de padrão para avaliar a recuperação de padrão na matriz. A média da triplicata foi de 99 % de recuperação, sendo o valor esperado de 95-105 %, demonstrando que o procedimento de extração da amostra foi eficiente.

Nas figuras 1 e 2 observam-se os cromatogramas dos padrões da curva de calibração de menor e maior concentração, P3 e P9 respectivamente. O pico de IR3535® foi identificado no tempo de retenção de aproximadamente 17,2 minutos.

Figura 1. Padrão de menor concentração - P3.

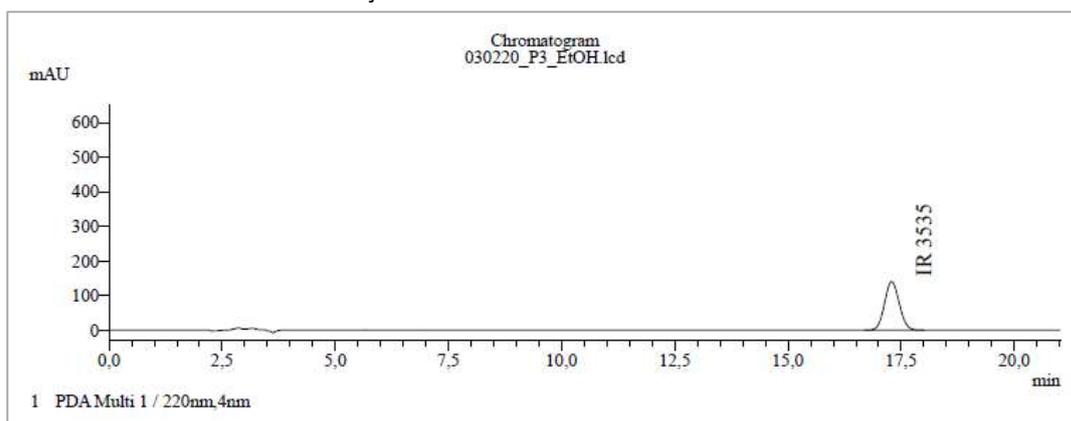
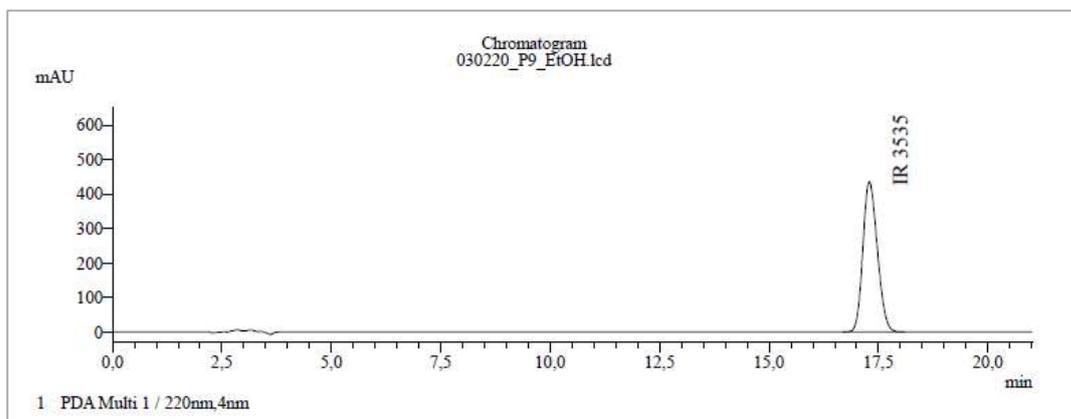


Figura 2. Padrão de maior concentração - P9.



Nas figuras de 3 a 7 são apresentados os cromatogramas da síntese 7, síntese 8, síntese 7 - sobra de aplicação em tecido e síntese 8 com adição de padrão e produto comercial sem encapsulação. O pico do ativo IR3535® foi detectado no tempo de retenção de aproximadamente 17,2 minutos.

Figura 3. Cromatograma Síntese 7.

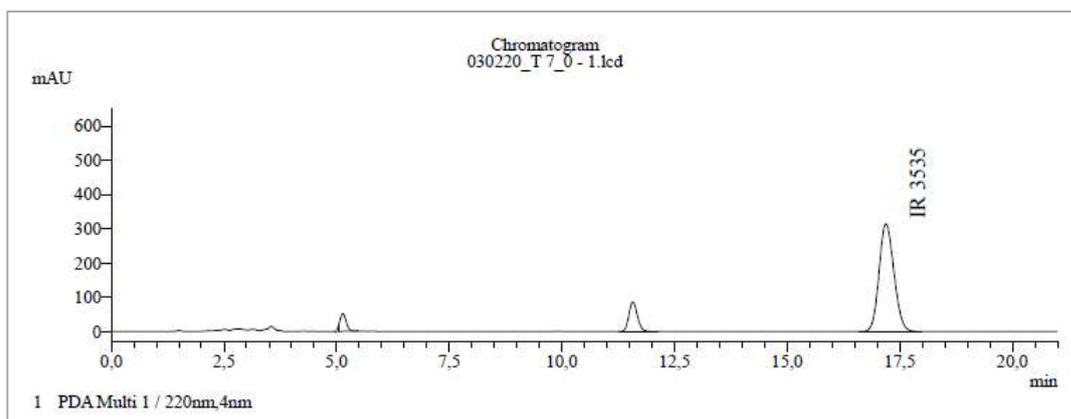


Figura 4. Cromatograma Síntese 8.

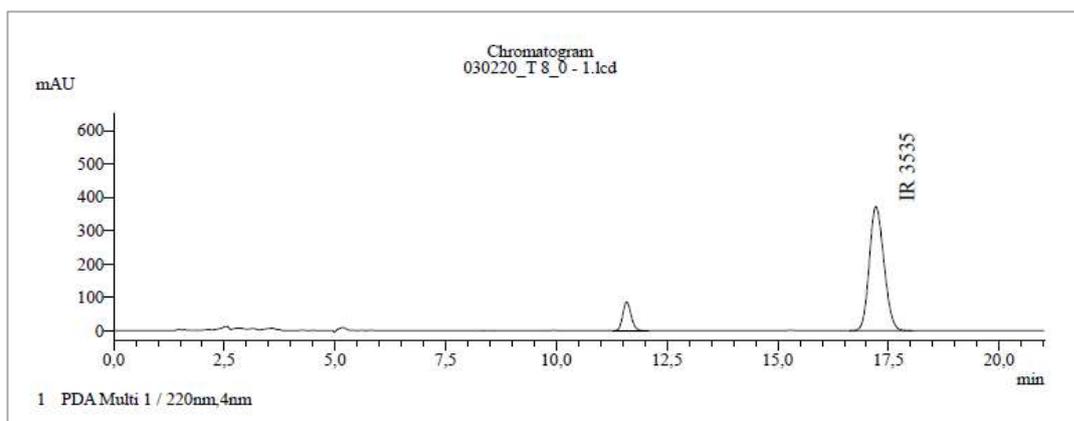


Figura 5. Cromatograma Síntese 7 – sobra da aplicação em tecido.

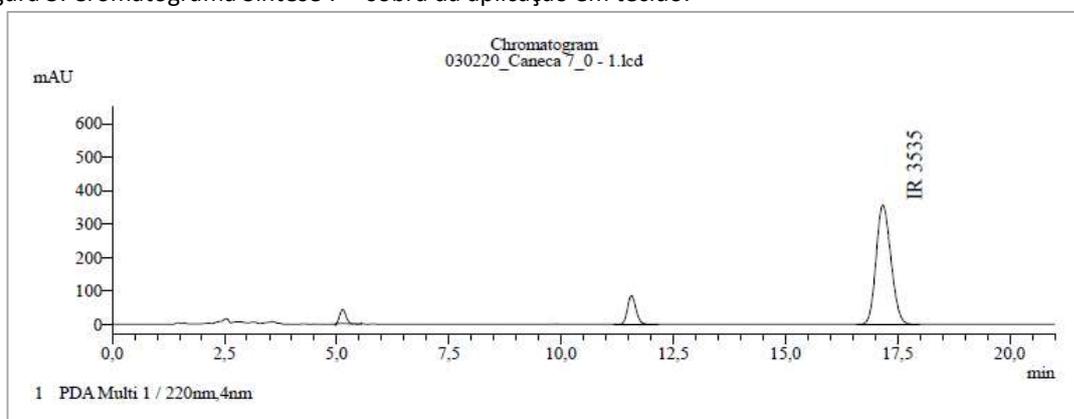


Figura 6. Cromatograma Síntese 8 com adição de padrão para avaliar a recuperação.

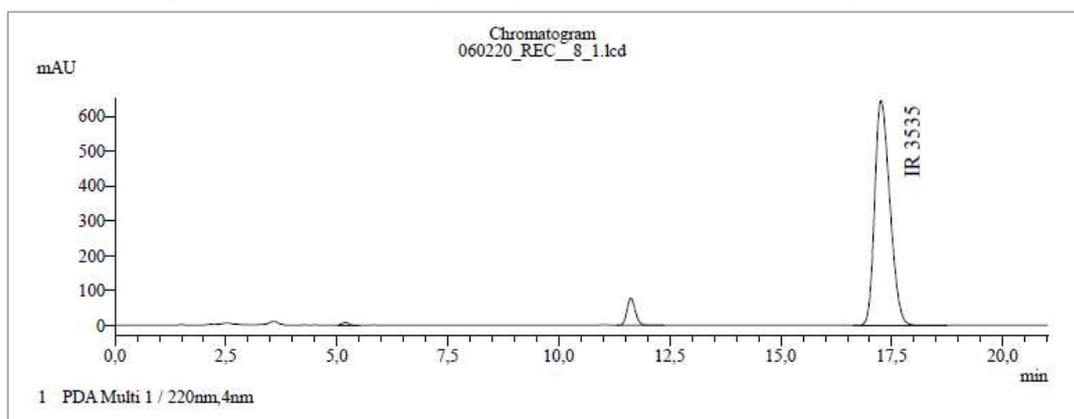
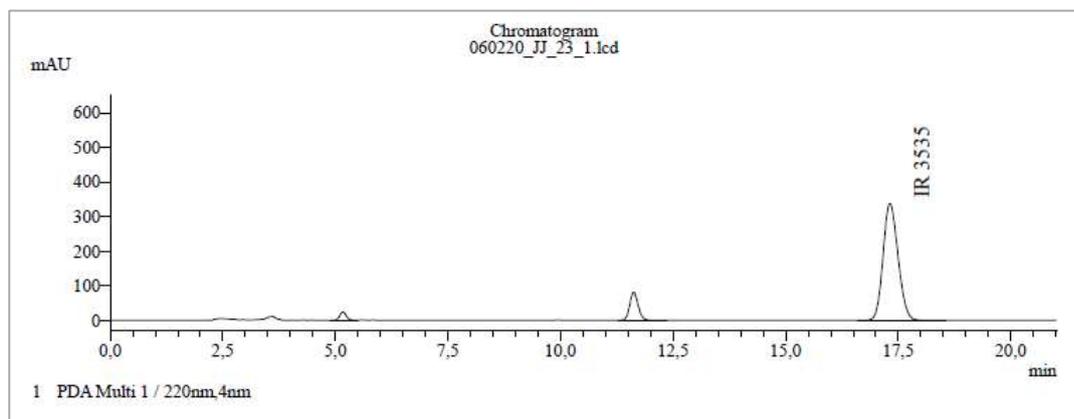


Figura 7. Cromatograma Produto comercial sem nano encapsulação.



Kelly Cristina Manhani
Laboratório de Processos Químicos
e Tecnologia de Partículas - LPP -
Bionano
Fone: 11 - 3767-4889
www.ipt.br