

Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Nicole Moura Oliveira

**Agentes funcionais de base biológica para
obtenção de propriedades de retardança
à chama em substratos têxteis**

Dissertação de Mestrado
Mestrado Integrado em Engenharia Biológica

Trabalho efetuado sob a orientação do
**Professor Doutor Eugénio Manuel de Faria Campos
Ferreira**
e do
Doutor Nuno Gonçalo Azoia Lopes

outubro de 2019

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

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

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

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

Licença concedida aos utilizadores deste trabalho



Atribuição-Compartilhalgual

CC BY-SA

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

AGRADECIMENTOS

Ao longo deste projeto e destes cinco anos de curso foram várias as pessoas e instituições que me ajudaram a concretizar este sonho que sempre tive, o sonho de um dia ser engenheira.

Primeiramente gostaria de agradecer à instituição que há cerca de cinco anos me acolheu a Universidade do Minho. A todos os professores que passaram pela minha vida ao longo destes cinco anos, uma muito obrigada por todos os ensinamentos e toda a formação que me deram. Quero também agradecer à empresa que me permitiu realizar este projeto, ao CeNTI. Agradeço a toda a gente que nesta empresa tão bem me recebeu e acolheu e que tanto me ensinou, mas principalmente aos meus colegas de estágio.

Ao Nuno, o meu orientador, por todo o apoio, paciência, compreensão e disponibilidade, por todo o conhecimento e sugestões transmitidas ao longo destes seis meses, por todas as gargalhadas e todo o tempo que dedicou a mim e a este projeto, um muito obrigado, sem ti esta dissertação não seria possível. Ao Professor Eugénio por toda compreensão, ajuda, apoio, orientação e conselhos dados, por toda a disponibilidade e sugestões cedidas ao longo da realização da dissertação, bem como ao longo de todo o mestrado, tanto na qualidade de Professor como de orientador, um muito obrigado.

Aos meus amigos, principalmente aqueles que vêm desde o início, tanto os de Fafe como aquelas 8, por tudo ao longo destes 5 anos, porque sem vocês isto não teria sido a mesma coisa e a concretização do sonho não seria tão especial, só quero agradecer pela paciência que tiveram, pela atenção que me deram, pelo apoio e acima de tudo por estarem sempre presentes. Aos que foram aparecendo ao longo dos anos, um muito obrigado com um especial agradecimento a todos que fazem parte da direção da Associação Académica da Universidade do Minho, junto comigo, por acreditarem e me fazerem acreditar que tudo é possível, basta querer e lutar por isso.

Por último e mais importante, a toda à minha família, principalmente aos meus pais, que desde o início lutaram comigo para que este sonho se concretizasse, estiveram sempre presentes, ajudaram e apoiaram-me com tudo o que podiam e nas minhas decisões, sou eternamente agradecida, a eles eu dedico esta dissertação, é um orgulho ser vossa filha e pertencer a esta família!

E porque estes 5 anos passaram a correr, um muito obrigada!

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto “TEXBOOST – LESS COMMODITIES MORE SPECIALITIES”, cofinanciado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), no âmbito do Portugal 2020 através do COMPETE2020 – Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI).

Cofinanciado por:



DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

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

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

RESUMO

Agentes funcionais de base biológica para obtenção de propriedades de retardança à chama em substratos têxteis

O objetivo principal deste projeto foi a investigação e obtenção de propriedades de retardança à chama em substratos têxteis a partir do uso de agentes funcionais. Os agentes funcionais utilizados ao longo do projeto foram o soro do leite, o ácido fítico e a lecitina. Relativamente aos substratos têxteis utilizados foi apenas utilizado tecido 100% algodão.

Para obtenção de propriedades de retardança à chama foram produzidas nanopartículas de soro do leite com incorporação de ácido fítico ou lecitina. Para proceder à preparação de nanopartículas recorreu-se à utilização da técnica de encapsulação ultrassónica. Foram várias as condições testadas ao longo do projeto para a preparação de nanopartículas.

Relativamente às nanopartículas de soro do leite com incorporação de ácido fítico testou-se a utilização de proteína de soro do leite concentrada ou isolada, o pH da solução e a desnaturação da proteína. Já para as nanopartículas de soro do leite com incorporação de lecitina testou-se a concentração de lecitina, a concentração de proteína de soro do leite concentrada, a desnaturação da proteína e a concentração do ligante.

Após a formação de nanopartículas foi medido o seu diâmetro, o índice de dispersividade e potencial Zeta pelo método Espalhamento de Luz Dinâmico, “Dynamic light scattering” (DLS). Para todas as amostras de nanopartículas que apresentaram bons resultados realizou-se a funcionalização dos tecidos 100% algodão, utilizando a técnica de impregnação-secagem por *Foulard*. Para todas as amostras funcionalizadas analisou-se a resistência à lavagem da funcionalização pelo método Acid Orange, quantificou-se a quantidade total de fósforo presente no tecido, antes e após sofrer um ciclo de lavagem, através da adaptação da Norma Portuguesa 1842-1:2008 e por último realizou-se o teste da chama, antes e após o tecido funcionalizado sofrer um ciclo de lavagem., através da adaptação da Norma Portuguesa EN ISO 6941:2005. As nanopartículas que apresentaram maior resistência à lavagem foram as nanopartículas de soro do leite com incorporação de lecitina assim como foram as que apresentaram melhores resultados no teste da chama.

Concluiu-se que para tecidos que não sofram lavagem qualquer um dos agentes funcionais utilizados confere alguma propriedade de retardança à chama, mas apenas para os tecidos com o agente funcional lecitina se obteve propriedades de retardança à chama após sofrerem um ciclo de lavagem.

PALAVRAS-CHAVE: Ácido Fítico, Lecitina, nanopartículas, proteína de soro do Leite, retardança.

ABSTRACT

Biologically based functional agents for flame retardant properties on textile substrates

The main objective of this project was to investigate and obtain flame retardation properties in textile substrates using functional agents. The functional agents used throughout the project were whey, phytic acid and lecithin. For the textile substrates only 100% cotton fabric was used.

To obtain flame retardation properties whey nanoparticles with incorporation of phytic acid or lecithin were produced. The nanoparticles were prepared using the ultrasonic encapsulation technique. Several conditions were tested throughout the project for the preparation of nanoparticles.

For whey nanoparticles with phytic acid incorporation, the use of concentrated or isolated whey protein, the pH of the solution and the denaturation of the protein were tested. For lecithin-incorporated whey nanoparticles, lecithin concentration, concentrated whey protein concentration, protein denaturation and binder concentration were tested.

After nanoparticle formation, its diameter size, polydispersity index and Zeta potential were measured by the Dynamic Light Scattering (DLS) method. For all nanoparticle samples that showed good results, 100% cotton tissue was functionalized using the *Foulard* impregnation-drying technique. For all functionalized samples the washing fastness of the functionalization was analyzed by the Acid Orange method, the total amount of phosphorus present in the fabric was quantified before and after undergoing a wash cycle, following an adaptation of the Portuguese Standard 1842-1: 2008. The flame test was performed before and after the functionalized fabric underwent a wash cycle, following an adaptation of the Portuguese Standard EN ISO 6941: 2005. The nanoparticles that presented higher washing resistance were the whey nanoparticles with incorporated lecithin, and these were the ones that presented the best results in the flame test.

It was concluded that for nonwashed fabrics any of the functional agents used confer flame retardant properties, but only for tissues with the lecithin functional agent flame retardant properties were obtained after a wash cycle.

KEY WORDS: Lecithin, nanoparticles, Phytic Acid, retardance, whey protein.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
ÍNDICE	vii
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xiv
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÓNIMOS	xvi
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Entidade de acolhimento	1
1.2 Enquadramento e apresentação do projeto	1
2. ESTADO DE ARTE	3
2.1 Indústria de laticínios	3
2.1.1 Produtos e subprodutos	4
i. Leite	4
ii. Queijo	4
2.1.2 Subproduto: soro do leite	5
i. Proteína do soro do leite	5
ii. Aplicações industriais do soro do leite	7
2.2 Indústria têxtil e de Vestuário	8
2.2.1 Substratos têxteis	9
i. Fibras naturais	10
ii. Fibras não naturais	11
2.3 Inovações na indústria têxtil baseada na nanotecnologia	11
2.3.1 Técnicas de nanoencapsulação	11
2.3.2 Têxteis funcionais	12
i. Retardança à chama	13
2.4 Retardantes à chama: agentes funcionais ricos em fósforo	14
2.4.1 Agentes retardantes sintéticos	15

2.4.2	Agentes retardantes biológicos	16
i.	Proteína de soro do leite.....	16
ii.	Ácido Fítico	17
iii.	Lecitina de soja.....	17
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
3.1	Materiais.....	19
3.2	Métodos.....	19
3.2.1	Preparação de nanopartículas de concentrado proteico de soro de leite com incorporação do agente funcional.....	20
i.	Preparação da solução mãe de concentrado proteico de soro de leite (WPC ou WPI)	20
ii.	Preparação da solução mãe de WPC desnaturado	20
iii.	Formulações de WPC ou WPI com incorporação do agente funcional Ácido Fítico	20
iv.	Formulações de WPC com incorporação do agente funcional Lecitina	21
v.	Preparação de nanopartículas WPC ou WPI com o agente funcional incorporado.....	21
3.2.2	Medição do tamanho, índice de dispersividade e potencial zeta das nanopartículas.....	23
i.	Tamanho e índice de dispersividade	23
ii.	Potencial Zeta	24
3.2.3	Funcionalização do substrato têxtil	25
i.	Funcionalização por Impregnação-secagem	26
3.2.4	Avaliação da durabilidade da funcionalização.....	27
i.	Acid-Orange	27
ii.	Espectroscopia ultravioleta-visível (UV-visível).....	28
3.2.5	Determinação do fósforo total após funcionalização	30
i.	Preparação do reagente colorimétrico.....	30
ii.	Curva de calibração	30
iii.	Determinação do fósforo total presente nos tecidos previamente funcionalizados	31
3.2.6	Medição das propriedades de propagação da chama em amostras de tecido orientadas verticalmente	33
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1	Tamanho, índice de dispersividade ($\bar{D}$) e potencial Zeta (ζ) das nanopartículas de concentrado proteico de soro de leite com incorporação do agente funcional	35

4.1.1	Nanopartículas de WPC ou WPI com incorporação de Ácido Fóico (PA)	36
i.	Influência do pH.....	37
ii.	Influência da desnaturação da proteína de soro do leite	40
4.1.2	Nanopartículas de WPC com incorporação de Lecitina (Lec)	41
i.	Influência da concentração de Lecitina	41
ii.	Influência da concentração de WPC.....	44
iii.	Influência da desnaturação da proteína de soro do leite	44
4.2	Avaliação da durabilidade da funcionalização dos tecidos com as nanopartículas de concentrado proteico de soro de leite com incorporação do agente funcional	45
4.2.1	Nanopartículas de WPC com incorporação de Ácido Fóico (PA)	46
i.	Influência do pH.....	46
ii.	Influência da desnaturação da proteína de soro do leite	47
4.2.2	Nanopartículas de WPC com incorporação de Lecitina (Lec)	49
i.	Influência da concentração de Lecitina, de WPC e de ligante e da desnaturação da proteína de soro do leite	49
4.3	Determinação do fósforo total presente nos tecidos após funcionalização com as nanopartículas de concentrado proteico de soro de leite com incorporação do agente funcional	51
4.3.1	Nanopartículas de WPC com incorporação de Ácido Fóico (PA)	51
i.	Influência do pH.....	51
ii.	Influência da desnaturação da proteína de soro do leite	53
4.3.2	Nanopartículas de WPC com incorporação de Lecitina (Lec)	54
i.	Influência da concentração de Lecitina	54
ii.	Influência da concentração de WPC.....	56
iii.	Influência da desnaturação da proteína de soro do leite	56
iv.	Influência da concentração de ligante	57
4.4	Teste da chama nos tecidos após funcionalização com as nanopartículas de concentrado proteico de soro de leite com incorporação do agente funcional	58
4.4.1	Nanopartículas de WPC com incorporação de Ácido Fóico (PA)	60
4.4.2	Nanopartículas de WPC com incorporação de Lecitina (Lec)	62
5.	CONCLUSÕES FINAIS	66

BIBLIOGRAFIA	69
ANEXO A – TAMANHO, ÍNDICE DE DISPERSIVIDADE (θ) E POTENCIAL ZETA (ζ) DAS NANOPARTÍCULAS DE CONCENTRADO PROTEICO DE SORO DE LEITE COM INCORPORAÇÃO DE ÁCIDO FÍTICO	72
ANEXO B – TAMANHO, ÍNDICE DE DISPERSIVIDADE (θ) E POTENCIAL ZETA (ζ) DAS NANOPARTÍCULAS DE CONCENTRADO PROTEICO DE SORO DE LEITE COM INCORPORAÇÃO DE LECITINA	75
ANEXO C – DURABILIDADE DA FUNCIONALIZAÇÃO DOS TECIDOS COM AS NANOPARTÍCULAS DE CONCENTRADO PROTEICO DE SORO DE LEITE COM INCORPORAÇÃO DO ÁCIDO FÍTICO	77
ANEXO D – DURABILIDADE DA FUNCIONALIZAÇÃO DOS TECIDOS COM AS NANOPARTÍCULAS DE CONCENTRADO PROTEICO DE SORO DE LEITE COM INCORPORAÇÃO DE LECITINA.....	79
ANEXO E – DETERMINAÇÃO DO FÓSFORO TOTAL PRESENTE NOS TECIDOS APÓS FUNCIONALIZAÇÃO COM AS NANOPARTÍCULAS DE CONCENTRADO PROTEICO DE SORO DE LEITE COM INCORPORAÇÃO DE AGENTE FUNCIONAL – CURVAS DE CALIBRAÇÃO	80
ANEXO F – DETERMINAÇÃO DO FÓSFORO TOTAL PRESENTE NOS TECIDOS APÓS FUNCIONALIZAÇÃO COM AS NANOPARTÍCULAS DE CONCENTRADO PROTEICO DE SORO DE LEITE COM INCORPORAÇÃO DE ÁCIDO FÍTICO	83
ANEXO G – DETERMINAÇÃO DO FÓSFORO TOTAL PRESENTE NOS TECIDOS APÓS FUNCIONALIZAÇÃO COM AS NANOPARTÍCULAS DE CONCENTRADO PROTEICO DE SORO DE LEITE COM INCORPORAÇÃO DE LECITINA	85

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Processo de produção de proteína de soro do leite concentrada. Adaptado de Yadav et al., 2015.	6
Figura 2 Processo de produção de proteína de soro do leite isolada. Adaptado de Yadav et al., 2015...	7
Figura 3 Classificação geral das fibras têxteis. Adaptado de Fletcher, 2013.....	10
Figura 4 Estrutura básica do ácido fítico. Adaptado de Oatway <i>et al.</i> , 2001.	17
Figura 5 Estrutura molecular da fosfatidilcolina. R representa longa cadeia hidrocarbonada que pode conter insaturações. Retirada de Mertins et al., 2008.	18
Figura 6 Evaporador rotativo presente no CENTI.....	20
Figura 7 Dispositivo de ultrassons <i>hielscher</i> presente no CENTI.....	22
Figura 8 Centrífuga da Hettich Zentrifugen- Universal 320R presente no CENTI.....	23
Figura 9 Zetasizer (Malvern Instruments) presente no CENTI.	24
Figura 10 Representação esquemática de partículas com carga superficial.....	25
Figura 11 Representação esquemática de partículas sem carga superficial.	25
Figura 12 Célula de medição de potencial Zeta e respetivo mecanismo de medição.....	25
Figura 13 Foulard da Werner Mathis AG cedido pelo CITEVE.	26
Figura 14 Secadeira da Werner Mathis AG cedida pelo CITEVE.	27
Figura 15 Banho termostático das soluções das amostras de tecido contendo Acid Orange.....	28
Figura 16 Soluções e respetivas amostras de tecido após serem retiradas do banho termostático.....	29
Figura 17 Equipamento de espectroscopia UV-visível presente no CENTI.	29
Figura 18 Mufla utilizada para mineralização das amostras por incineração presente no CENTI.	32
Figura 19 Cinzas obtidas após mineralização da amostra por incineração na Mufla.	32
Figura 20 Soluções obtidas após a realização de todo o procedimento para determinação do fósforo total presente nas amostras funcionalizadas.	32
Figura 21 Equipamento utilizado para a realização da medição das propriedades de propagação da chama em amostras de tecidos orientadas verticalmente.	33
Figura 22 Resultados obtidos a partir de DLS para a análise do tamanho das nanopartículas de WPC ou WPI, com uma concentração de 5% m/m, e incorporação de PA para diferentes valores de pH e respetivos valores de controlo, com respetivas barras de erro.....	37
Figura 23 Resultados obtidos a partir de DLS para a análise da Δ das nanopartículas de WPC ou WPI, com uma concentração de 5% m/m, e incorporação de PA para diferentes valores de pH e respetivos valores de controlo.....	38

Figura 24 Resultados obtidos a partir de DLS para a análise do Potencial Zeta das nanopartículas de WPC com uma concentração de 5% m/m, e incorporação de PA para diferentes valores de pH e respetivos valores de controlo, com respetivas barras de erro.	39
Figura 25 Resultados obtidos a partir de DLS para a análise do tamanho das nanopartículas de WPC, com concentração de 5% m/m, e incorporação de PA para amostras com proteína não desnaturada (5% WPC+PA) e com desnaturada (5% WPC+PA+Etanol) e respetivas barras de erro.	40
Figura 26 Resultados obtidos a partir de DLS para a análise da $\bar{M}_w$ das nanopartículas de WPC, com concentração de 5% m/m, e incorporação de PA para amostras com proteína não desnaturada (5% WPC+PA) e com desnaturada (5% WPC+PA+Etanol).	41
Figura 27 Resultados obtidos a partir de DLS para análise do tamanho das nanopartículas de WPC com incorporação de Lec para as diferentes condições testadas e respetivas barras de erro.	42
Figura 28 Resultados obtidos a partir de DLS para análise da $\bar{M}_w$ das nanopartículas de WPC com incorporação de Lec para as diferentes condições testadas.	42
Figura 29 Resultados obtidos a partir de DLS para análise do Potencial Zeta das nanopartículas de WPC com incorporação de Lec para as diferentes condições testadas e respetivas barras de erro.	43
Figura 30 Resultados obtidos a partir de Acid Orange para análise da durabilidade da funcionalização dos tecidos a uma lavagem, com as nanopartículas de WPC com a incorporação de PA, para diferentes valores de pH testados e respetivas barras de erro.	47
Figura 31 Resultados obtidos a partir de Acid Orange para análise da durabilidade da funcionalização dos tecidos a uma lavagem, com as nanopartículas de WPC com a incorporação de PA, para proteína não desnaturada (5% WPC+PA) e desnaturada (5% WPC+PA+Etanol) e respetivas barras de erro.	48
Figura 32 Resultados obtidos a partir de Acid Orange para análise da durabilidade da funcionalização dos tecidos a uma lavagem, com as nanopartículas de WPC com a incorporação de Lec, para as diferentes condições testadas e respetivas barras de erro.	49
Figura 33 Resultados obtidos a partir da adaptação da Norma Portuguesa 1842-1:2008 para determinação do fósforo total presente nos tecidos após funcionalização com as nanopartículas de WPC com a incorporação de PA, para diferentes valores de pH testados e respetivas barras de erro.	52
Figura 34 Resultados obtidos a partir da adaptação da Norma Portuguesa 1842-1:2008 para determinação do fósforo total presente nos tecidos após funcionalização com as nanopartículas de WPC com a incorporação de PA, para proteína não desnaturada (5% WPC+PA) e desnaturada (5% WPC+PA+Etanol) e respetivas barras de erro.	54

Figura 35 Resultados obtidos a partir da adaptação da Norma Portuguesa 1842-1:2008 para determinação do fósforo total presente nos tecidos após funcionalização com as nanopartículas de WPC com a incorporação de Lec, para diferentes condições testadas e sem lavagem e respectivas barras de erro.	57
Figura 36 Resultados obtidos a partir da adaptação da Norma Portuguesa 1842-1:2008 para determinação do fósforo total presente nos tecidos após funcionalização com as nanopartículas de WPC com a incorporação de Lec, para diferentes condições testadas e após 1 lavagem e respectivas barras de erro.	57
Figura 37 Curva de calibração obtida a partir dos valores das absorvâncias medidas, através de espectroscopia ultravioleta-visível a um comprimento de onda de $430\text{nm} \pm 2\text{nm}$, corrigidas com o valor do ensaio em branco, contra as concentrações das soluções padrão de fosfato.	81
Figura 38 Curva de calibração obtida a partir dos valores das absorvâncias medidas, através de espectroscopia ultravioleta-visível a um comprimento de onda de $430\text{nm} \pm 2\text{nm}$, corrigidas com o valor do ensaio em branco, contra as concentrações das soluções padrão de fosfato.	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Composição do Soro doce e do Soro ácido de origem bovina. Adaptado de Yadav et al., 2015	5
Tabela 2 Aplicação de produtos à base do soro de leite. Adaptado de Gouveia, 2016.....	8
Tabela 3 Materiais têxteis e respetivos valores de temperaturas de combustão e pontos de fusão em °C. Adaptado de Miyada et al., 2009	13
Tabela 4 Retardantes à chama e seu consumo relativo. Adaptado de Ribeiro et al., 2013	15
Tabela 5 Componentes da lecitina de soja. Adaptado de Scholfield, 1981.....	18
Tabela 6 Listagem dos reagentes utilizados ao longo do projeto.....	19
Tabela 7 Tabela de referência para $\bar{D}$	23
Tabela 8 Resultados obtidos a partir da adaptação da Norma Portuguesa EN ISO 6941:2005, para medição das propriedades de propagação da chama para o branco, controlo e 5%WPC, este último antes e após 1 ciclo de lavagem.....	59
Tabela 9 Resultados obtidos a partir da adaptação da Norma Portuguesa EN ISO 6941:2005, para medição das propriedades de propagação da chama para os tecidos funcionalizados com nanopartículas de soro do leite com incorporação de Ácido Fítico, para todas as condições testadas antes e após 1 ciclo de lavagem.....	61
Tabela 10 Resultados obtidos a partir da adaptação da Norma Portuguesa EN ISO 6941:2005, para medição das propriedades de propagação da chama para os tecidos funcionalizados com nanopartículas de soro do leite com incorporação de Ácido Fítico, para todas as condições testadas antes e após 1 ciclo de lavagem.....	62
Tabela 11 Valores de tamanho do diâmetro e respetivo índice de dispersividade ($\bar{D}$) obtidos a partir de DLS das nanopartículas de soro do leite apenas com acerto de pH, sem incorporação de Ácido Fítico.....	72
Tabela 12 Valores de tamanho do diâmetro e respetivo índice de dispersividade ($\bar{D}$) obtidos a partir de DLS das nanopartículas de soro do leite com incorporação de Ácido Fítico de todas as amostras	73
Tabela 13 Valores potencial Zeta obtidos a partir de DLS das nanopartículas de soro do leite apenas com acerto de pH, sem incorporação de Ácido Fítico	74
Tabela 14 Valores de potencial Zeta obtidos a partir de DLS das nanopartículas de soro do leite com incorporação de Ácido Fítico de todas as amostras.....	74
Tabela 15 Valores de tamanho do diâmetro e respetivo índice de dispersividade ($\bar{D}$) obtidos a partir de DLS das nanopartículas de soro do leite com incorporação de Lecitina de todas as amostras.....	75

Tabela 16 Valores de potencial Zeta obtidos a partir de DLS das nanopartículas de soro do leite com incorporação de Lecitina de todas as amostras	76
Tabela 17 Valores de absorvâncias obtidos através de espectroscopia ultravioleta-visível com um comprimento de onda de 484 nm para todas as amostras de nanopartículas de soro do leite com incorporação de Ácido Fitico após realização do método Acid Orange	78
Tabela 18 Valores de absorvâncias obtidos através de espectroscopia ultravioleta-visível com um comprimento de onda de 484 nm para todas as amostras de nanopartículas de soro do leite com incorporação de Ácido Fitico após realização do método Acid Orange	79
Tabela 19 Valores das absorvâncias medidas, através de espectroscopia ultravioleta-visível a um comprimento de onda de 430nm $\pm$ 2nm, corrigidas com o valor do ensaio em branco, contra as concentrações das soluções padrão de fosfato	81
Tabela 20 Valores das absorvâncias medidas, através de espectroscopia ultravioleta-visível a um comprimento de onda de 430nm $\pm$ 2nm, corrigidas com o valor do ensaio em branco, contra as concentrações das soluções padrão de fosfato	82
Tabela 21 Valores obtidos a partir da adaptação da Norma Portuguesa 1842-1:2008 para determinação do fósforo total presente nos tecidos após funcionalização com nanopartículas de soro do leite com incorporação de Ácido Fitico para todas as amostras.....	84
Tabela 22 Valores obtidos a partir da adaptação da Norma Portuguesa 1842-1:2008 para determinação do fósforo total presente nos tecidos após funcionalização com nanopartículas de soro do leite com incorporação de Lecitina, para todas as amostras	85

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÓNIMOS

Abs – Absorvância

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

CITEVE – Centro Tecnológico Têxtil e Vestuário

$\bar{D}$ – Índice de dispersividade

DLS – “Dynamic light scattering”

Etanol* – Etanol evaporado

Lec – Lecitina

Lig – Agente de ligação

PA – Ácido Fítico

pI – ponto isoelétrico

σ – Erro associado à amostra

UV-Vis – Ultravioleta-visível

WPC – Proteína de soro do leite concentrada

WPI – Proteína de soro do leite isolada

ζ – Potencial Zeta

1. INTRODUÇÃO

1.1 Entidade de acolhimento

O tema da dissertação desenvolveu-se no CeNTI - Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes. Este centro de investigação encontra-se sediado em Vila Nova de Famalicão, tendo sido fundado no ano de 2006 pelo Centro Tecnológico de Indústrias Têxteis e do Vestuário, pelo Centro Tecnológico da Indústria do Couro e pelas Universidades do Minho, Porto e Aveiro. Este instituto de novas tecnologias possui uma abordagem business to business, procurando inovar no *scaling-up* de materiais e dispositivos funcionais e inteligentes. Deste modo, o CeNTI tem como principal objetivo o desenvolvimento de novos materiais aplicáveis em diversas áreas de interesse, necessitando de equipas multidisciplinares com conhecimentos diversificados, o que proporciona o desenvolvimento de diversos produtos como fibras multicomponentes, materiais e dispositivos funcionais, revestimentos multifuncionais e sistemas eletrónicos orgânicos e incorporados (CeNTI, 2019).

1.2 Enquadramento e apresentação do projeto

Durante décadas o design e produção de tecidos e materiais funcionais de alta performance têm sido o grande desafio da indústria têxtil, consequência direta de um aumento de conhecimento, exigência e procura por parte de clientes e mercados.

Com os avanços da nanotecnologia abrem-se novos horizontes no sector têxtil que permitem o desenvolvimento de uma nova geração de têxteis high-tech, com novas funcionalidades e propriedades, oferecendo produtos inovadores e diferenciadores.

Assim, este trabalho enquadra-se no âmbito do desenvolvimento de têxteis funcionais. O potencial de inovação ao nível das fibras é vasto com aplicação nos mais diversos setores de atividade levando ao aparecimento de fibras funcionais, sendo que estas podem ser definidas como um conjunto de todos os componentes que vão para além da estética e decoração, permitindo obter materiais com características inovadoras, eficientes e inteligentes. O seu desenvolvimento representa o núcleo de uma progressão tecnológica que permite à indústria responder mais facilmente às necessidades do mercado atual e futuro. No âmbito deste projeto, a componente de inovação associada será o desenvolvimento de aditivos para potenciar a retardança à chama de substratos têxteis, como o algodão sendo que estes aditivos terão como origem uma fonte biológica, mais subprodutos da indústria alimentar, como grãos, sementes e oleaginosas. Deste modo, seria este o pressuposto que levaria o consumidor a considerar este produto

de valor acrescentado, inserido numa perspetiva ecológica que é a utilização de subprodutos da indústria alimentar que poderiam acabar por ser descartados como resíduos, tornando uma indústria poluente mais “verde”.

A fácil inflamabilidade dos substratos têxteis tem sido combatida nos últimos anos pelo desenvolvimento e aplicação de substâncias retardantes à chama, ou, por outras palavras, de aditivos que possam diminuir o risco de fogo pela inibição da ignição do material, ou pelo decréscimo da propagação da chama, quando necessário. Tal efeito cria, no imediato, um valor acrescentado a qualquer substrato têxtil funcionalizado, devido à menor quantidade de compostos químicos voláteis libertados na atmosfera. Dependendo das propriedades térmicas e de chama, as fibras e substratos têxteis necessitam de elementos halogenados ou não-halogenados, para potenciar a propriedade de retardança à chama. Os compostos convencionais retardantes de chama usam normalmente moléculas halogenadas que contêm elementos altamente reativos, como o cloro e o bromo, que levantam grandes preocupações relativamente ao seu impacto ambiental e sobre a saúde humana.

Simultaneamente, e através da natureza biológica do retardante, é esperado que se consiga promover uma solução com caráter biocompatível, não-tóxico e ecológico, para salvaguardar os interesses ambientais. As condições de impregnação do agente retardante terão de ser otimizadas, quer a nível da sua concentração ótima, no substrato têxtil, quer ao nível da sua resistência à lavagem. O têxtil funcional será então testado, à escala laboratorial, relativamente à sua retardança à chama e ao seu comportamento térmico.

2. ESTADO DE ARTE

2.1 Indústria de laticínios

Desde a domesticação de pequenos ruminantes, cerca de 8000 a.C. na Ásia Menor, que o consumo de leite tem uma forte presença na vida da população. Este consumo é explicado pelos benefícios que se extraem do elevado valor nutricional deste alimento (Miranda, 2018). Este é visto como um “alimento completo” pois fornece todos os nutrientes, proteínas, aminoácidos essenciais, gordura, vitaminas e sais minerais em proporções consideradas adequadas.

A indústria dos laticínios é a indústria transformadora do leite e seus derivados, como por exemplo o queijo. Esta produz uma grande quantidade de resíduos sólidos e líquidos, sendo que se consideram resíduos sólidos todos os restos de matéria-prima, produto acabado, embalagens, entre outros. Já como resíduos líquidos considera-se o soro do leite. Contudo, este último, por ter um valor acrescentado devido à sua riqueza em sólidos com um teor importante em proteínas de elevado valor biológico, é considerado um subproduto da produção de queijo (Azevedo, 2015).

Atualmente, a nível mundial, existe uma produção de leite de cerca de 616 milhões de toneladas, sendo que cerca de 26% desta produção é realizada na União Europeia, tornando-se o segundo maior produtor de leite a nível mundial. A Índia aparece em primeiro, com um valor de produção correspondente a 28% da produção a nível mundial. Relativamente à produção de queijo, esta corresponde a cerca de 21 milhões de toneladas, sendo a União Europeia a maior produtora, produzindo cerca de 48% de todo o queijo produzido no mundo (Milk, 2019).

Em Portugal, no ano de 2017, a indústria de laticínios apresentou uma produção total de leite de 1963 mil litros, correspondendo esta produção à soma da produção do leite de vaca, de ovelha e de cabra (ANILACT, 2018b). Esta indústria é o segmento mais importante da indústria alimentar, representando cerca de 15% do volume de vendas desta (ANILACT, 2018a).

Devido à elevada produção de laticínios por todo o mundo, o aproveitamento do soro de leite torna-se cada vez mais uma aposta do mercado devido ao seu baixo valor monetário e ao seu elevado valor nutricional, como já mencionado anteriormente. Com o intuito de lutar contra o elevado impacto ambiental deste subproduto, tendo em consideração que por dia uma fábrica produz em média 300 000 litros de soro de leite e que este tem um impacto ambiental equivalente a uma cidade com 150 000 habitantes, cada vez mais existem estudos à volta deste problema ambiental, quer ao nível de possíveis novas aplicações como também ao nível do desenvolvimento de novas tecnologias de processamento (Azevedo, 2015).

2.1.1 Produtos e subprodutos

i. Leite

De acordo com o Regulamento (UE) N° 1308/2013, a designação leite fica exclusivamente reservada ao “produto de secreção mamária, normal, proveniente de uma ou mais ordenhas, sem qualquer adição ou extração.” Esta designação pode ser utilizada para o leite que tenha sido submetido a um “tratamento” do qual não resulte qualquer alteração da sua composição e pode ser utilizada, com um ou mais termos, para designar o “tipo, classe qualitativa, a origem e/ou a utilização prevista do leite, para descrever o tratamento físico a que o leite foi submetido ou a alterações verificadas na composição do mesmo, desde que tais alterações se limitem à adição e/ou à extração de componentes naturais do leite”.

O leite é um alimento bastante completo sendo rico em cerca de nove nutrientes essenciais ao corpo humano: proteínas, hidratos de carbono, gordura, riboflavina (vitamina B2), vitamina B12, cálcio, fósforo, potássio e iodo. Este é também o único alimento rico em cálcio que permite uma fácil absorção do mesmo, pois o cálcio é um dos elementos mais importantes do corpo humano, sendo imprescindível para o bom funcionamento das células e estando presente nos ossos, dentes e também no sangue. A sua presença é fundamental para a transmissão dos estímulos nervosos, coagulação sanguínea, contração muscular e funcionamento celular (Park & Haenlein, 2013).

ii. Queijo

O queijo é um produto fresco ou curado obtido a partir da precipitação das caseínas do leite, isto é, existe um processo de concentração do leite no qual parte dos componentes sólidos, principalmente proteína e gordura, são concentrados na coalhada enquanto as proteínas do soro, lactose e sólidos solúveis, são removidas no soro.

O rendimento de fabrico e a composição do queijo estão diretamente relacionados com o tipo de leite usado e as etapas do processo de fabrico. A composição do leite tem uma elevada importância na coagulação enzimática, na firmeza da coalhada, na sinérese e na textura do queijo.

O processo de produção do queijo tem várias etapas, sendo as principais a coagulação, acidificação, sinérese, moldagem e prensagem, salga e cura. Uma intervenção nestas etapas permite o controlo da composição do queijo influenciando diretamente a sua cura e qualidade no produto final (Paula *et al.*, 2009).

2.1.2 Subproduto: soro do leite

O soro do leite é a porção líquida produzida durante o fabrico do queijo, correspondendo a cerca de 90% do volume do leite, sendo considerado um subproduto do processo de produção de queijo e não um resíduo. Parte deste subproduto é usado para ração para animais e em aplicações alimentares. Contudo, o soro do leite que não é reaproveitado gera problemas ambientais significativos, devido ao seu conteúdo orgânico e elevado volume de produção. Os fatores responsáveis pela alta carga orgânica do soro do leite são nutrientes como lactose, proteínas, lípidos e vitaminas (Yadav *et al.*, 2015).

Para o mesmo tipo de leite, a composição do soro varia de acordo com o tipo de queijo produzido e com o processo de coagulação usado, por acidificação ou adição de coalho, dando origem a dois tipos de soro: o soro doce que é obtido pela coagulação com coalho (enzima de origem bovina) e o soro ácido obtido pela coagulação acidificada ("Uso do soro de leite na indústria de laticínios," 2019). A tabela 1 apresenta os valores aproximados da composição do soro doce e do soro ácido.

Tabela 1 Composição do Soro doce e do Soro ácido de origem bovina. Adaptado de Yadav *et al.*, 2015

Constituintes	Soro doce (g/L)	Soro ácido (g/L)
Sólidos totais	63,0 - 70,0	63,0 - 70,0
Lactose	46,0 - 52,0	44,0 - 46,0
Proteínas	6,0 - 10,0	6,0 - 8,0
Gordura	5,0	0,4
Lactato	2,0	6,4
Cinzas	5,0	8,0
Cálcio	0,4 - 0,6	1,2 - 1,6
Fosfato	1,0 - 3,0	2,0 - 4,5
Cloreto	1,1	1,1

O problema da gestão do soro do leite produzido tem vindo a ser resolvido, sendo que nos dias de hoje uma grande parte do soro do leite é utilizado e transformado em produtos com valor acrescentado. Contudo, ainda há uma quantidade significativa de soro que permanece inutilizada, o que leva a que este deva ser processado para diminuir o impacto no ambiente, preferencialmente gerando valor acrescentado.

i. Proteína do soro do leite

O tratamento direto do soro por métodos físicos ou térmicos permite obter soro em pó, proteína de soro do leite concentrada, proteína de soro do leite isolada, lactose e outras frações também presentes no soro como apresentados na tabela 1.

A procura por soro de leite para a produção de proteínas de soro tem aumentado devido aos elevados valores funcionais e nutricionais. Existem vários produtos de interesse que podem ser obtidos a partir do soro do leite com diferentes teores proteicos como soro de leite em pó, soro de leite com redução de lactose, proteína de soro do leite concentrada (WPC) e proteína de soro do leite isolada (WPI). Estes produtos são obtidos de várias maneiras, sendo que o soro em pó é obtido por remoção de água, secagem e pulverização, o soro de leite com redução de lactose é um produto com um teor de lactose inferior a 60%. O WPC resulta da remoção de frações não proteicas para atingir um conteúdo de proteína definido. Os produtos WPC normalmente disponíveis são WPC34, WPC50, WPC60, WPC75 e WPC80. O valor numérico define qual a percentagem de proteína no produto; o WPC34, por exemplo, não deve conter menos que 34% de proteína. Da mesma forma, o WPI é obtido através da remoção da fração não proteica para atingir concentrações de proteína superiores a 90% no produto final. Na figura 1 e figura 2 estão representados os processos de produção dos dois tipos de proteína de soro do leite, WPC e WPI, respetivamente (Yadav *et al.*, 2015).

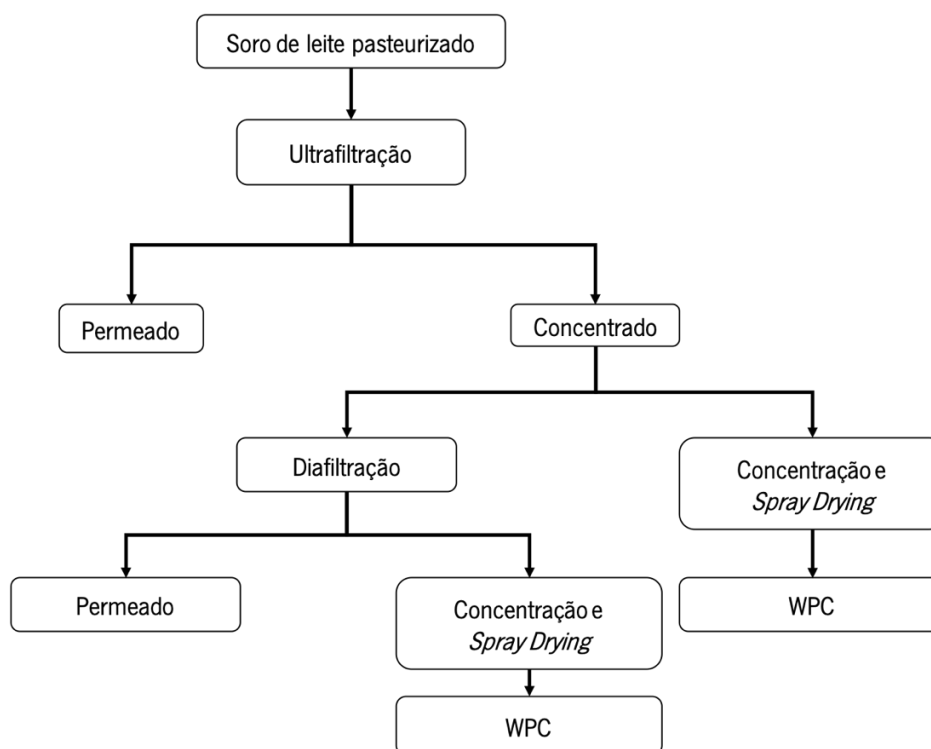


Figura 1 Processo de produção de proteína de soro do leite concentrada. Adaptado de Yadav *et al.*, 2015.

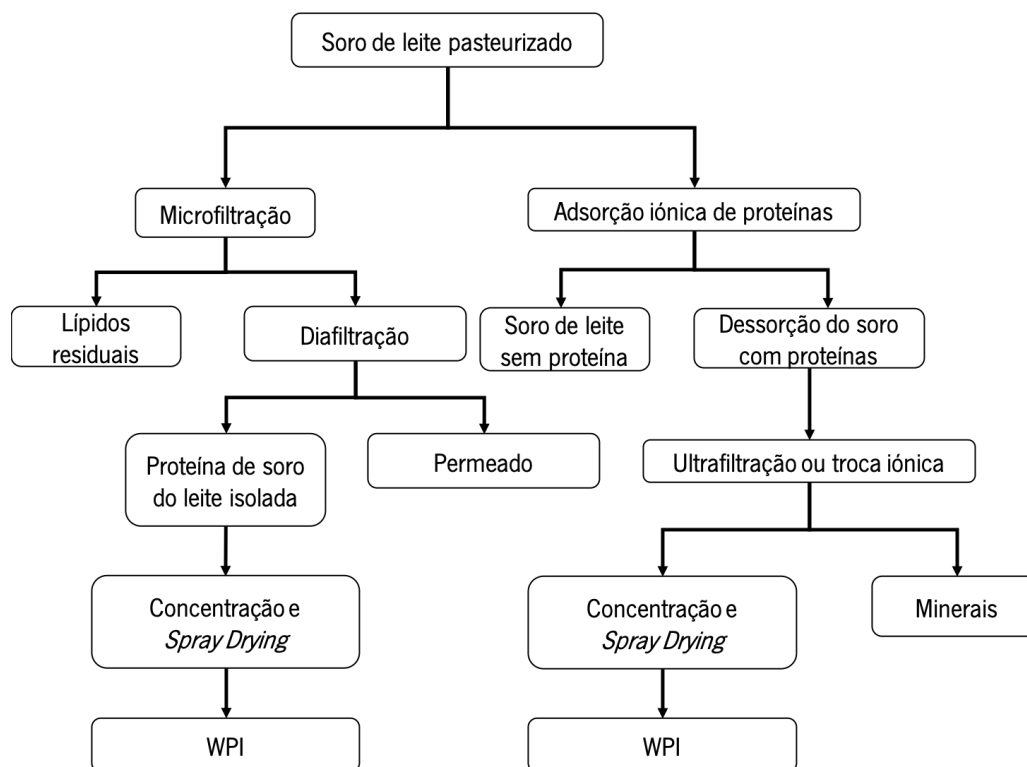


Figura 2 Processo de produção de proteína de soro do leite isolada. Adaptado de Yadav *et al.*, 2015.

ii. Aplicações industriais do soro do leite

O soro do leite tem presente alguns nutrientes residuais do leite conferindo-lhe um excelente valor nutricional, como já mencionado e apresentado anteriormente na tabela 1. Este valor nutricional despertou o interesse da indústria, que o transforma em produtos de valor acrescentado, levando a que cerca de 50% do total de soro de leite produzido seja incorporado em diferentes alimentos. Destes alimentos, cerca de 45% estão na forma líquida, 30% em pó e 15% como vários subprodutos da sua eliminação que permanecem concentrados de proteína do soro do leite (Yadav *et al.*, 2015). Na tabela 2 são apresentados alguns exemplos de produtos à base de soro do leite e respetivas aplicações.

Contudo, não são apenas estas as aplicações possíveis para o soro do leite. Como a parte sólida deste é constituída maioritariamente por lactose juntamente com proteínas solúveis, vitaminas e minerais, existem vários processos biotecnológicos e físico-químicos nos quais o soro do leite é aplicado como substrato para produção industrial de produtos com elevado valor acrescentado. A fermentação da lactose por via anaeróbia através de bactérias, por exemplo, produz etanol, ácido cítrico, ácido láctico e entre outros (Yadav *et al.*, 2015).

Tabela 2 Aplicação de produtos à base do soro de leite. Adaptado de Gouveia, 2016.

Produto	Aplicação
Soro láctico pasteurizado	Bebidas com soro, sopa, queijos
Proteína de soro láctico	Hidrolisados proteicos, queijos, queijo processado, alimentação para animais, produtos para panificação
Soro em pó	Sobremesas congeladas, produtos de panificação, alimentos para desportistas
Concentrado proteico de soro	Produtos de panificação e confeitaria, queijos, produtos lácteos fermentados, bebidas, alimentos para desportistas
Lactose	Caramelos, alimentos infantis, xarope de lactose, preparados em pó para bebidas e sopas, produtos de confeitaria, sobremesas congeladas, produtos de panificação

2.2 Indústria têxtil e de Vestuário

A Indústria Têxtil e de Vestuário (ITV) é uma das maiores e mais importantes indústrias para a economia portuguesa. Representa cerca de 10% do total das exportações portuguesas, 20% do emprego, 9% do volume de negócios e 9% da produção da indústria transformadora (ATP, 2018).

Após um máximo histórico no volume de negócios em 2001, superior a 8000 milhões de euros, o fim do período derogatório do Acordo Multifibras de 1973 (AMF), com efeito em 2004, teve efeitos dramáticos sobre o setor Têxtil e de Vestuário com uma redução significativa do volume de negócios e do emprego nos anos subsequentes, com a consequência do encerramento de muitas empresas e redução de emprego no setor em Portugal, como no resto da Europa.

Contudo, a ITV reagiu adotando novos métodos de criação de valor nas aplicações têxteis e de vestuário, recorrendo à renovação de processos, qualificação de ativos e apostando em inovação e criatividade com base científica e tecnológica, dos materiais aos produtos, com o intuito de alcançar novos mercados e maior satisfação do cliente e consumidor, contribuindo de forma sistemática para a sustentabilidade e crescimento dos negócios deste setor industrial.

Nos dias de hoje, a indústria têxtil desenvolve e fabrica produtos para aplicações tão diferenciadas como têxtil-lar, vestuário casual, interiores automóveis e fibras de reforço estrutural de compósitos para a aeronáutica. A incessante aposta na inovação em materiais, tecnologias, processos industriais e modelos de negócio são fundamentais para o sucesso da indústria têxtil no mercado global (CITEVE, 2012).

Portugal tem cerca de 6 mil empresas laborando em todos os subsectores da indústria têxtil e do vestuário, algumas das quais são unidades verticais, embora na sua maioria sejam pequenas e médias empresas, todas bem conhecidas pela sua flexibilidade e resposta rápida, *know-how* e inovação. Localizam-se maioritariamente no Norte de Portugal (Porto, Braga, Guimarães e Famalicão), mas também se encontram algumas na Covilhã (Leste de Portugal) dedicadas aos produtos de lã (ATP, 2018).

2.2.1 Substratos têxteis

A transformação das matérias-primas têxteis em produtos finais obriga a que haja uma grande produção de produtos intermédios, principalmente fibras, fios e tecidos que são submetidos a intervenções sucessivas como a fiação, transformação em fibras têxteis e acabamentos.

As fibras têxteis caracterizam-se pela sua elasticidade, fineza e longo comprimento em relação à dimensão transversal máxima, sendo que cada uma se adequa à respetiva aplicação têxtil. Estas aplicações realizam-se através de operações de transformação industrial, tais como fiação, tecelagem e entre outras (Trophicolor Têxteis, 2013).

Os substratos têxteis classificam-se em dois grupos distintos de acordo com a sua origem, podendo esta ser origem natural ou não natural (Sinclair, 2014). Nas fibras naturais destacam-se as fibras animais e as vegetais, que representam cerca de 50% das fibras têxteis produzidas anualmente no mundo. As fibras de origem animal incluem a lã, a seda e a alpaca, sendo que todas estas fibras são à base de proteínas. Já o algodão, linho e cânhamo são fibras de origem vegetal e a sua constituição baseia-se em celulose (Sinclair, 2014). A figura 3 representa esquematicamente a classificação geral das fibras têxteis, exemplificando algumas dentro de cada tipo.

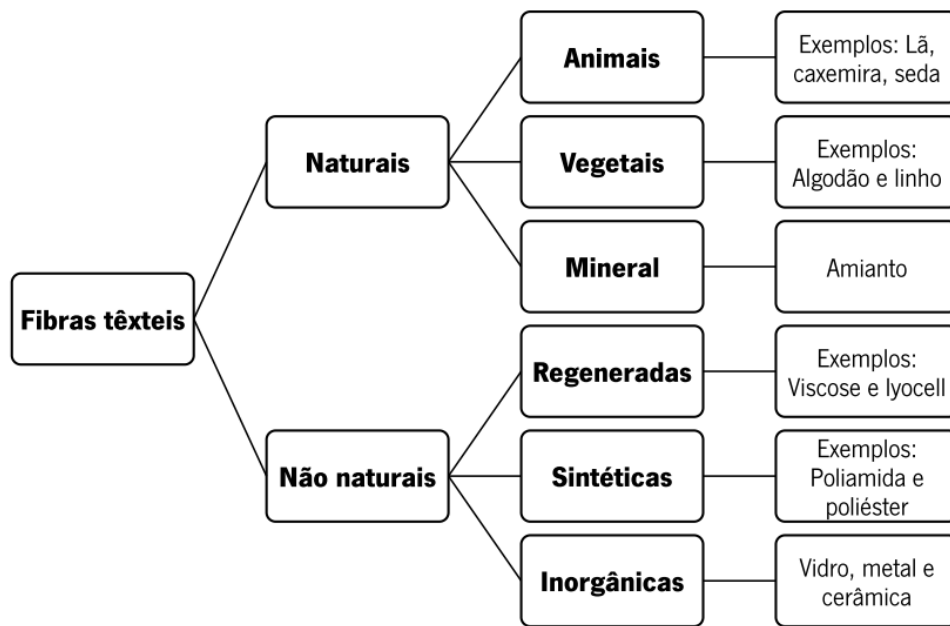


Figura 3 Classificação geral das fibras têxteis. Adaptado de Fletcher, 2013.

i. Fibras naturais

As fibras naturais podem ser de origem vegetal, animal ou mineral. A produção de fibras de origem vegetal e animal requerem uma grande quantidade de água, terreno e energia assim como elevadas quantidades de pesticidas e herbicidas (Magalhães, 2015).

O algodão é a fibra vegetal mais conhecida que representa cerca de 90% de todas as fibras naturais utilizadas na indústria têxtil, sendo por isso uma das mais importantes (Sinclair, 2014). Os principais países produtores de algodão no mundo são a China, Estados Unidos, Índia, Paquistão, Uzbequistão, Turquia e Brasil, com uma produção que representa mais de 80% da produção mundial de algodão (Sinclair, 2014).

O algodão provém de sementes da vagem de plantas da família *Gossypium* cultivada em vários climas subtropicais (Broadbent, 2001). As principais vantagens comparativas do algodão em relação às fibras artificiais e sintéticas decorrem principalmente do conforto referente ao toque agradável e frescura, absorção de água, resistência ao uso, bem como aspetos ecológicos, por ser biodegradável (Castro & Araújo, 1986).

ii. Fibras não naturais

As fibras de origem não natural são produzidas industrialmente a partir de polímeros e são subdivididas em dois grupos dependendo da origem dos polímeros, natural ou sintética. As fibras não naturais obtidas a partir de polímeros naturais como a celulose são também conhecidas como fibras regeneradas. Já as fibras artificiais em que os polímeros são de origem sintética são conhecidas como fibras sintéticas e têm uma origem orgânica (petróleo) (Fletcher, 2013).

As fibras sintéticas mais comuns são fibras de poliéster que têm como principais características o seu baixo custo, a facilidade de produção a partir de fontes petroquímicas, a resistência às lavagens e não se enrugarem facilmente. Podem ser utilizadas como fibras contínuas ou descontínuas e a sua aplicação é variável, como por exemplo têxteis-lar, roupas de desporto, têxteis de vestuário, entre outros (Gutarowska & Michalski, 2012).

O poliéster mais utilizado na indústria têxtil é o polietileno tereftalato (PET). O PET é resistente à biodegradação por fungos ou bactérias. Contudo, quando exposto durante muito tempo a microrganismos pode-se ver diminuída a sua resistência e sofrer biodegradação (Gutarowska & Michalski, 2012).

2.3 Inovações na indústria têxtil baseada na nanotecnologia

Na indústria têxtil, a crescente demanda dos clientes por têxteis com elevada durabilidade, multifuncionais e inteligentes está a criar progressivamente novas oportunidades para os têxteis baseados em nanotecnologia com atributos novos e aprimorados, mostrando um potencial para ser usados em diversos campos de aplicações médicas, civis, automóveis, desportivas, defesa, energia eletrónica e entre outras. Estes materiais têxteis com funcionalidades excecionais são definidos como têxteis funcionais (Joshi & Adak, 2018). Para além dos têxteis funcionais existe também uma classe de têxteis emergente designada de têxteis inteligentes. Estes são capazes de perceber, reagir e adaptar-se às novas condições ambientais a que são sujeitos devido à integração na estrutura têxtil de sensores micro/nanoeletrónicos (Joshi & Adak, 2018).

2.3.1 Técnicas de nanoencapsulação

A indústria têxtil desde há algumas décadas que se serve da técnica de encapsulação para obter têxteis técnicos, como por exemplo têxteis perfumados com libertação de fragâncias por longos períodos de tempo. Dependendo dos materiais aplicados com o passar dos anos várias outras funcionalidades

foram também trazidas pela técnica e encapsulação, incluindo a termorregulação, retardança à chama, proteção ultravioleta, antibacteriana e libertação de medicamentos (Montazer & Harifi, 2018).

A encapsulação é geralmente definida como processo de cobrir uma substância (núcleo) com diferentes materiais (invólucro) para produzir micro/nanopartículas, beneficiando da combinação das propriedades de diferentes tipos de materiais orgânicos e inorgânicos (Montazer & Harifi, 2018).

Um dos fatores importantes nas técnicas de nanoencapsulação é a compatibilidade entre as estruturas núcleo/invólucro aplicadas. Núcleos aquosos requerem paredes poliméricas insolúveis, enquanto que núcleos com propriedades lipofílicas são circundados por invólucros hifrofílicos. Dependendo da funcionalidade do material encapsulado, diferentes ingredientes têm sido usados como núcleos, incluindo pigmentos e corantes, vitaminas, fosfolípidos, retardantes de chama entre outros (Montazer & Harifi, 2018).

A seleção da técnica de encapsulamento e do material do núcleo/invólucro depende da aplicação final do produto, considerando a estabilidade física e química, concentração, granulometria requerida, mecanismo de libertação e custos de fabrico.

As técnicas de encapsulação dividem-se em dois tipos, químicas e físico-químicas. Dentro das químicas existem técnicas como polimerização interfacial, emulsão e ultrassons. Já nas físico-químicas existem técnicas como *spray drying*, extrusão e coacervação (Montazer & Harifi, 2018).

2.3.2 Têxteis funcionais

Os produtos têxteis melhorados a partir da nanotecnologia tornam os têxteis mais funcionais e inteligentes. O uso de nanomateriais e nanotecnologia, como nanofibras e nanorrevestimentos, pode introduzir diferentes propriedades funcionais em têxteis, como repelência à água e óleo, repelência a manchas, autolimpeza, resistência a rugas, retardança à chama, proteção ultravioleta, propriedades anti estáticas, melhor capacidade de tingimento e muitas outras sem prejudicar a estética e conforto (Joshi & Adak, 2018).

Esta procura pela inovação leva a que a indústria têxtil comece também a associar à vertente de têxteis funcionais uma componente ecológica através da utilização de subprodutos ou resíduos (Stoppa & Chiolerio, 2014). Existem referências que mencionam, por exemplo, o revestimento de têxteis com proteínas do soro de leite, para analisar o efeito ao nível da estabilidade térmica e da retardança à chama. A escolha destas proteínas para estas aplicações deve-se ao facto de possuírem ótimas propriedades de barreira ao oxigénio e grande capacidade de adsorção de água, o que proporciona a retardança à chama, menor degradação térmica e maior período de queima (Bosco *et al.*, 2013).

i. Retardança à chama

Nos dias de hoje a maioria dos materiais usados como substratos têxteis são inflamáveis, significando que o uso de retardantes de chama pode reduzir o risco de o substrato têxtil inflamar-se, contribuindo para salvar vidas e recursos.

A criação de materiais têxteis com acabamentos que conferem propriedades de retardança à chama pode diminuir a inflamabilidade dos substratos têxteis. Estes acabamentos podem ser realizados tanto ao nível da estrutura têxtil ou da própria fibra. Dentro das fibras naturais as fibras celulósicas como o linho, a viscose e o algodão têm uma elevada probabilidade de se incendiar facilmente, mesmo a temperaturas baixas, ao contrário das fibras proteicas como a lã e o pelo que inflamam com temperaturas mais altas e ardem lentamente. Já dentro das fibras sintéticas as fibras termoplásticas como a poliamida e o poliéster têm a propriedade de encolher na presença da chama, fundindo a temperaturas relativamente baixas, pois a temperatura de fusão é inferior à temperatura de ignição e quando fundidas, se a chama estiver a arder, a temperatura sobe e a fibra arde, em caso contrário a chama não se propaga (Miyada *et al.*, 2009). A tabela 3 apresenta valores relativos às temperaturas de combustão e pontos de fusão de várias fibras têxteis.

Tabela 3 Materiais têxteis e respetivos valores de temperaturas de combustão e pontos de fusão em °C.
Adaptado de Miyada *et al.*, 2009

Fibra	Temperatura de combustão (°C)	Ponto de fusão (°C)
Acrílico	565-530	235-320
Lã	570-600	Não funde
Algodão	255	Não funde
Triacetato	450-520	293
Polipropileno	570	164-170
Viscose	420	Não funde
Poliamida	485-575	160-260
Poliéster	485-560	252-292

Os retardantes à chama são produtos que quando adicionados aos materiais poliméricos, em caso de exposição ao fogo ou a altas temperaturas, devem inibir ou suprimir o processo de combustão. Podem atuar durante ou após a ignição do produto, melhorando a sua resistência à chama (Ribeiro *et al.*, 2013).

A aplicação de um retardante à chama depende do tipo de material que este é aplicado, o uso final do mesmo, o processamento e de outros aditivos presentes. Este pode ser incorporado no material quer como ativo ou aditivo. Os componentes ativos são integrados na estrutura e têm a vantagem de serem mais estáveis que os componentes aditivos tornando as suas propriedades uniformes. Por outro lado, os componentes aditivos são mais económicos e versáteis (Miyada *et al.*, 2009).

A maioria dos tratamentos de retardança à chama podem ser classificados em quatro grupos distintos: formulações halogenadas orgânicas, inorgânicos, organofosfatados e de azoto (Rosace *et al.*, 2018).

O acabamento de retardança à chama no setor têxtil é diferente dos outros acabamentos pois é um tratamento técnico, ou seja, possibilita a produção de um tecido idóneo que é utilizado em setores específicos, por exemplo em móveis e até estofos automóveis. Para a realização de um bom acabamento o material têxtil deve sofrer algumas etapas sendo uma delas, e a mais importante, o acabamento em meio aquoso que pode ser realizado por métodos contínuos e descontínuos, por exemplo, pode ser realizado em *foulard*, aplicação de espuma e umectação unilateral (Miyada *et al.*, 2009).

2.4 Retardantes à chama: agentes funcionais ricos em fósforo

Embora todos os compostos de fósforo não demonstrarem serem tóxicos (Rosace *et al.*, 2018), o desenvolvimento de novos compostos à base de fósforo com propriedades de retardança à chama tem vindo a demonstrar que estes são menos tóxicos que os compostos baseados em halogéneos. Sob a ação de uma chama, estes compostos, normalmente ácidos à base de fósforo, transformam-se em ácidos polifosfóricos não voláteis que ao reagir com o substrato têxtil em decomposição, devido à elevada desidratação e esterificação, aumentam a quantidade de carvão formado que age como uma barreira e protege o substrato têxtil tratado (Rosace *et al.*, 2018).

Existem vários tipos de retardantes à chama que se dividem principalmente em duas classes: inorgânicos e orgânicos sendo que os orgânicos podem ser reativos ou não reativos (Ribeiro *et al.*, 2013). A tabela 4 apresenta a percentagem de consumo de retardantes à chama.

Tabela 4 Retardantes à chama e seu consumo relativo. Adaptado de Ribeiro *et al.*, 2013

Classe do retardante	Tipo	Percentagem de consumo (%)	Percentagem geral (%)
Inorgânicos	Alumina tri-hidratada	44,4	57,2
	Trióxido de antimônio	7,6	
	Compostos de Boro	1,7	
	Outros	3,5	
Orgânicos Reativos	Compostos de Fósforo	14,7	29,3
	Compostos de Cloro	8,2	
	Compostos de Bromo	6,4	
Orgânicos não reativos		13,5	13,5

2.4.1 Agentes retardantes sintéticos

De acordo com a sua natureza química, os retardantes à chama podem atuar por ação química, física ou por ambos os métodos, quer na fase sólida, líquida ou gasosa. O processo de combustão pode ser inibido por ação física de 3 maneiras diferentes: arrefecimento, formação duma camada protetora ou por diluição (Eljarrat & Barceló, 2011).

Os retardantes à chama com ação química intervêm nas reações de fase gasosa e sólida no processo de combustão. Nas reações de fase gasosa, os retardantes atuam sobre os radicais livres produzidos durante a pirólise e interrompem os fenômenos exotérmicos na etapa de combustão. Nas reações de fase sólida os retardantes podem atuar de duas formas distintas: acelerando a fragmentação do polímero promovendo um desvio do fluxo de fragmentos para o exterior da chama e esta por falta de combustível extingue-se ou então na formação duma camada de carbono na superfície do polímero que atuará como uma camada protetora (Eljarrat & Barceló, 2011).

Como já apresentado anteriormente, os retardantes à chama classificam-se em três grupos, sendo que num dos grupos se insere os retardantes inorgânicos e nos restantes dois os retardantes à chama orgânicos, nos quais se incluem os retardantes halogenados, fosforados e azotados.

Dos quatro grupos os retardantes à chama, os halogenados são os mais eficazes na inibição da propagação da chama devido à sua maior eficiência na captura de radicais livres produzidos durante o processo de combustão (Eljarrat & Barceló, 2011; Silva *et al.*, 2014). Dos vários compostos orgânicos halogenados, organoiodados, organobromados, organoclorados e organofluorados, apenas os organobromados e os organoclorados são aplicados como retardantes à chama, pois os compostos organofluorados são muito estáveis devido à sua decomposição se dar a temperaturas muito superiores às dos substratos têxteis a queimar. Já os compostos organoiodados não são muito estáveis e decompõem-se a temperaturas baixas (Silva *et al.*, 2014).

Por último, os retardantes à chama bromados são os mais relevantes no mercado mundial devido à sua baixa temperatura de decomposição e por apresentarem maior eficiência na captura de radicais livres. Os retardantes à chama bromados atuam por ação química e interferem nas reações de fase gasosa (Silva *et al.*, 2014).

2.4.2 Agentes retardantes biológicos

i. Proteína de soro do leite

Os retardantes à base de halogéneos e seus derivados têm-se mostrado bastante persistentes, bioacumuláveis e tóxicos para o meio ambiente, os animais e até mesmo os humanos levando a que haja uma busca persistente por novos retardantes à chama que não sejam nocivos para o meio ambiente e ao mesmo tempo sejam rentáveis. Esta procura levou à conclusão que uso de biomacromoléculas como proteínas e ácidos nucleicos poderiam representar uma alternativa bastante promissora relativamente às abordagens tradicionais (Alongi *et al.*, 2014).

A utilização da proteína de soro do leite como retardante à chama apresenta-se assim como uma alternativa. Depois de terem sido tratados com este material vários tecidos demonstraram um aumento no tempo total de queima assim como uma menor taxa de queima. Este sistema demonstra assim que a utilização de biomacromoléculas pode representar um acabamento “verde” bastante desafiador, inovador e promissor para substratos celulósicos. Além disso, a sua origem a partir de fontes naturais renováveis, representa uma vantagem adicional do ponto de vista ambiental (Alongi *et al.*, 2014).

A proteína de soro do leite, como a maioria das proteínas derivadas de fontes animais, contém fósforo e enxofre que exibem um grande potencial como retardantes à chama para substratos têxteis (Alongi *et al.*, 2014). A aplicação de revestimentos deste subproduto da indústria de laticínios, numa

atmosfera inerte e oxidativa, acaba por afetar significativamente a degradação térmica do algodão e de alguma forma a sua combustão quando uma chama é aplicada (Bosco *et al.*, 2013).

ii. Ácido Fítico

O ácido fitico, com o nome IUPAC (1R,2S,3R,4R,5S,6S) -cyclohexane-1,2,3,4,5,6-hexayl hexakis [dihydrogen (phosphate)], foi identificado pela primeira vez em 1855. É um composto vegetal natural com uma estrutura única que é responsável por suas propriedades características. O ácido fitico é constituído por 12 prótons substituíveis, permitindo que se complexe com cátions multivalentes e proteínas carregadas positivamente o que o leva a poder ser encontrado em muitas formas (figura 4). O fitato é o sal do ácido fitico. O ácido fitico pode existir como ácido livre ou fitato de acordo com o pH da solução e os iões metálicos presentes (Oatway *et al.*, 2001).

O ácido fitico é encontrado na maioria dos grãos de cereais, legumes, nozes, oleaginosas, tubérculos, pólen, esporos e solos orgânicos. Atua como reserva primária de fósforo, correspondendo até 85% do fósforo total em cereais e leguminosas. Em grãos de cereais, sementes oleaginosas e leguminosas, o fitato constitui a porção principal (60-97%) do fósforo total, e nas raízes e tubérculos 21-25% do fósforo total pode ocorrer como fitatos (Pei *et al.*, 2019)

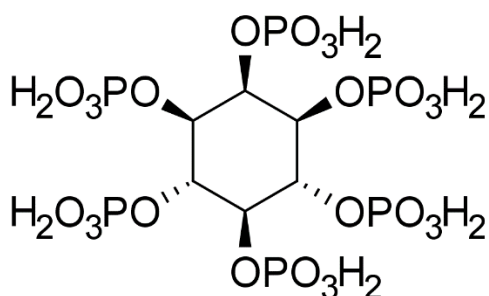


Figura 4 Estrutura básica do ácido fitico. Adaptado de Oatway *et al.*, 2001.

iii. Lecitina de soja

A lecitina de soja é o material obtido a partir da degomagem de óleos vegetais e da secagem de gomas hidratadas. Esta consiste numa mistura de fosfolípidos, triglicerídeos e outros compostos não fosfolipídicos (tabela 5) (Scholfield, 1981). Alguns dos fosfolípidos presentes na lecitina de soja são a fosfatidiletanolamina, o fosfatidilinositol e a fosfatidilcolina (Mertins, Sebben, Schneider, Pohlmann, & Silveira, 2008).

A fosfatidilcolina é o fosfolípido mais específico da lecitina e consiste numa mistura de fosfolípidos naturais constituídos por uma extremidade polar formada por um grupo colina e um grupo fosfato ligados

à parte hidrofóbica da molécula, duas cadeias longas alifáticas de 16 a 22 carbonos, por ligações ésteres com o glicerol (figura 5). Devido à sua estrutura polar-apolar, ou seja, anfifílica, estas moléculas tendem a organizar-se em bicamadas com importantes funções biológicas, como por exemplo, membranas celulares de organismos vivos (Mertins *et al.*, 2008).

A lecitina de soja é um importante emulsionante utilizado na indústria alimentar, farmacêutica e na biomedicina uma vez que tem a possibilidade de formar emulsões água/óleo e óleo/água, o que lhe permite ser um ótimo emulsionante (Van Nieuwenhuyzen, 1976).

Tabela 5 Componentes da lecitina de soja. Adaptado de Scholfield, 1981

Componente	Percentagem presente na lecitina (%)
Fosfatidilcolina	19-21
Fosfatidiletanolamina	8-20
Fosfatos de inositol	20-21
Outros fosfatos	5-11
Óleo de Soja	33-35
Esteróis	2-5
Hidratos de carbono livres	5

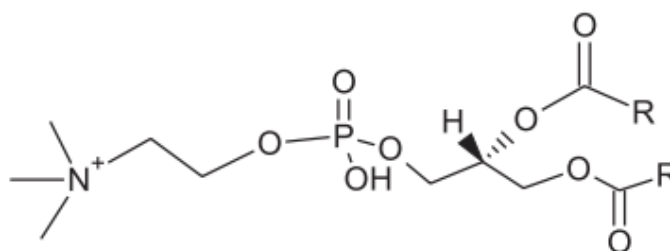


Figura 5 Estrutura molecular da fosfatidilcolina. R representa longa cadeia hidrocarbonada que pode conter insaturações. Retirada de Mertins et al., 2008.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os procedimentos experimentais utilizados para o desenvolvimento de projeto incluindo os reagentes e a instrumentação usada.

3.1 Materiais

Na tabela 6 encontram-se todos os reagentes e solventes utilizados ao longo da realização das atividades laboratoriais necessárias para o desenvolvimento deste projeto, assim como o respectivo fornecedor.

Tabela 6 Listagem dos reagentes utilizados ao longo do projeto

Reagentes e Solventes	Fornecedor
Ácido fítico ($C_9H_{19}O_{24}P_6$; 98%)	Sigma-Aldrich
Acid Orange	-
Ácido nítrico (HNO_3; 65%)	Sigma-Aldrich
Água destilada	-
Azida de sódio (NaN_3; 99%)	Acros Organics
Concentrado proteico de soro de leite 80% - WPC	Nutripar
Concentrado proteico de soro de leite 90% - WPI	Nutripar
Dihidrogenofosfato de potássio (KH_2PO_4)	Sigma-Aldrich
ECE Detergente com fosfato (B)	SDC Enterprises Limited
Etanol (C_2H_6O; 99,5%)	VWR
Heptamolibdato de amónio tetra hidratado ($[(NH_4)_6MO_7O_{24} \cdot 4H_2O]$; 99%)	Sigma-Aldrich
Monovanadato de amónio ((NH_4VO_3); Analytical reagent)	VWR

O substrato têxtil utilizado foi 100% algodão.

3.2 Métodos

3.2.1 Preparação de nanopartículas de concentrado proteico de soro de leite com incorporação do agente funcional

i. Preparação da solução mãe de concentrado proteico de soro de leite (WPC ou WPI)

Inicialmente preparou-se uma solução com uma concentração de 10 % em massa de WPC ou WPI (20 g de WPC ou WPI e 200 mL de água destilada). Colocou-se a solução em agitação até o concentrado se encontrar totalmente dissolvido, recorrendo a um agitador magnético e a uma placa de agitação, à qual previamente se adicionou 0,02 % de um bacteriostático, neste caso Azida de Sódio, correspondente a 40 mg.

Após a solução estar preparada colocou-se num frasco de vidro, devidamente identificado, e ficou em repouso durante 24 h no frigorífico.

ii. Preparação da solução mãe de WPC desnaturado

Para proceder à desnaturação de proteínas utilizou-se um solvente orgânico, o Etanol. A preparação da solução mãe de WPC desnaturado foi análoga à preparação da solução mãe anterior sendo a única diferença a adição de 100 mL de água de destilada e 100 mL de Etanol.

Depois da preparação da solução, nas mesmas condições que a solução anterior, esta foi colocada num evaporador rotativo, representado na figura 6, para proceder à evaporação do solvente orgânico. Após todo o etanol estar evaporado fez-se o volume da solução com água de modo a que esta voltasse a ter a concentração inicial.

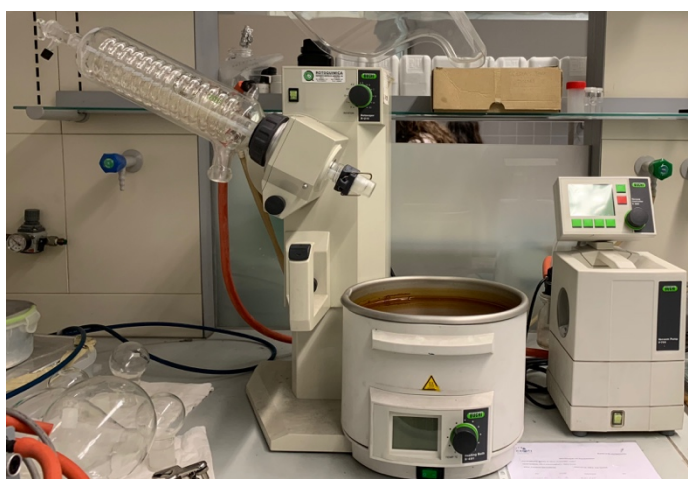


Figura 6 Evaporador rotativo presente no CENTI.

iii. Formulações de WPC ou WPI com incorporação do agente funcional Ácido Fítico

Para preparar as formulações de WPC ou WPI com incorporação do agente funcional Ácido Fítico primeiramente preparou-se uma solução de Ácido Fítico com uma concentração 1 % m/m, sendo que para tal pesou-se 5 g do reagente Ácido Fítico e dissolveu-se em 500 mL de água destilada.

De seguida prepararam-se as formulações de WPC ou WPI incorporando o Ácido Fítico, para tal, num gobelé de 250 mL, de modo a que a formulação final tivesse uma concentração de concentrado proteico de 5 % m/m e de 0,5 % m/m de Ácido Fítico, juntou-se 25 mL da solução mãe de WPC ou WPI e 25 mL da solução de Ácido Fítico, assim como 1 mL de óleo vegetal.

Por último, de modo a que as formulações tivessem diferentes pH, adicionou-se solução de Hidróxido de Sódio (NaOH) para obter formulações mais básicas e solução de Ácido Clorídrico (HCl) para obter formulações mais ácidas, sendo que os pH testados foram 3, 5, 7, 8 e 9. As quantidades adicionadas das soluções de acerto de pH foi a necessária até obter o pH desejado. O pH das soluções foi medido com a ajuda de um medido de pH digital.

iv. Formulações de WPC com incorporação do agente funcional Lecitina

Foram preparadas várias formulações com diferentes concentrações de WPC e Lecitina, respetivamente 5 e 10 % m/m e 25 e 50 % m/m. As concentrações de Lecitina são referentes à quantidade de WPC, e não refletem a concentração final de Lecitina na solução final. Para todas as formulações foi utilizado um gobelé de 250 mL para a preparação de formulações com um volume total de 50 mL.

Para a preparação da formulação de 5 % de WPC juntaram-se 25 mL de água destilada e 25 mL de solução mãe de concentrado proteico. Já para a preparação da formulação de 10 % de WPC utilizou-se 50 mL de solução mãe de concentrado proteico.

Posteriormente adicionou-se o agente funcional Lecitina previamente pesado sendo adicionado o peso de acordo com a concentração de Lecitina desejada, sendo que se testaram duas concentrações 25 % e 50 % em relação à percentagem de WPC presente, por exemplo, para a concentração de 25 % numa solução de 5 % de WPC, que corresponde a 2,5 g, será necessário adicionar 0,625 g de Lecitina ($0,25 \times 2,5 = 0,625$).

De seguida, com a ajuda de um agitador magnético e uma placa de agitação, colocou-se a solução em agitação até a Lecitina se encontrar toda dissolvida.

O mesmo procedimento se aplica aquando da utilização da solução mãe de WPC desnaturado.

v. Preparação de nanopartículas WPC ou WPI com o agente funcional incorporado

Para proceder à preparação de nanopartículas recorreu-se à utilização da técnica de encapsulação ultrassónica.

O ultrassom é uma tecnologia que é utilizada com sucesso para sonoquímica, síntese, desaglomeração, dispersão, emulsionante, de funcionalização e de ativação das partículas. Particularmente em nanotecnologia, o ultrassom é uma técnica essencial para a síntese e processamento de nanomateriais.

A sonoquímica é uma das primeiras técnicas utilizadas para preparar compostos de tamanho nanométrico (“Hielscher – Tecnologia de Ultra-Som,” 2019). A figura 7 representa o equipamento de ultrassons utilizado.



Figura 7 Dispositivo de ultrassons *hielscher* presente no CENTI.

As soluções previamente preparadas foram colocadas no dispositivo de ultrassons durante 15 minutos num banho de gelo, de modo a que não ocorra sobreaquecimento da solução. No caso das nanopartículas com incorporação do agente funcional Lecitina foi utilizado um sistema bifásico.

Após os 15 minutos retirou-se a solução e a mesma permaneceu em repouso até assentar toda a espuma formada durante a ultrassonicação. De seguida procedeu-se à centrifugação das soluções numa centrífuga durante 20 minutos, a uma velocidade de 9000 rpm e a 20 °C. A centrífuga utilizada está representada na seguinte figura 8.



Figura 8 Centrífuga da Hettich Zentrifugen- Universal 320R presente no CENTI.

3.2.2 Medição do tamanho, índice de dispersividade e potencial zeta das nanopartículas

i. Tamanho e índice de dispersividade

A análise do tamanho de partículas e o índice de dispersividade ($\mathfrak{D}$) das soluções de nanopartículas são obtidas pelo método Espalhamento de Luz Dinâmico, “Dynamic light scattering” (DLS), realizado em aparelho Zetasizer (Malvern Instruments) a uma temperatura de 25 °C. Esta técnica baseia-se no facto de que as partículas se movem aleatoriamente sob o impacto das moléculas do solvente sobre a sua superfície. A frequência e a amplitude deste movimento, denominado browniano, é dependente do tamanho da partícula e da viscosidade do solvente, ou seja, quanto menor a partícula, maior será a frequência do movimento browniano numa amplitude relativa importante (“Malvern Instruments,” 2019). A tabela 7 apresenta valores de referência para $\mathfrak{D}$.

Tabela 7 Tabela de referência para $\mathfrak{D}$

$\mathfrak{D}$	Características
0,00 A 0,05	Usualmente, medidas somente encontradas com padrões de látex ou partículas propositadamente produzidas como monodispersas.
0,05 A 0,08	Amostra quase monodispersa.
0,08 A 0,70	Faixa de dispersividade média.
>0,70	Amostra muito polidispersa; deve-se ter cuidado na interpretação dos resultados pois a amostra pode não ser adequada para a técnica de DLS.

Para a medição do tamanho e do $\bar{D}$ das nanopartículas de WPC ou WPI com o agente funcional incorporado, utilizou-se uma cuvete à qual se adicionou 20 μL da solução de nanopartículas e 980 μL de água, de modo a perfazer 1 mL. Esta diluição foi realizada pois a solução de nanopartículas é muito concentrada e não permite uma análise correta do espalhamento da luz, impossibilitando a medição do tamanho médio e do $\bar{D}$ das nanopartículas. A figura 9 representa o equipamento utilizado para a medição do tamanho médio e do $\bar{D}$.

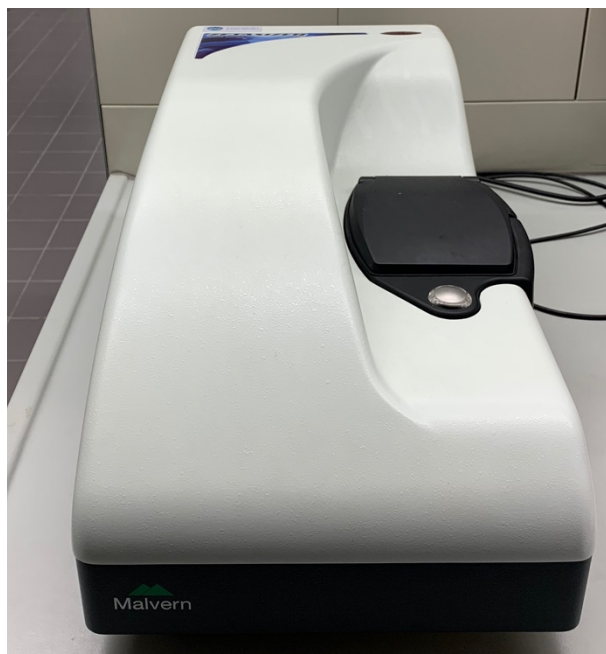


Figura 9 Zetasizer (Malvern Instruments) presente no CENTI.

ii. Potencial Zeta

A análise do potencial Zeta das soluções de nanopartículas realiza-se num aparelho Zetasizer (“Malvern Instruments,” 2019) a uma temperatura de 25 °C. As nanopartículas possuem carga eletrostática superficial. Nas figuras 10 e 11, tem-se a representação esquemática de partícula e o seu comportamento de acordo com a existência ou não de carga superficial eletrostática.

O potencial Zeta é uma medida do potencial elétrico da superfície das partículas, que é influenciado por mudanças na interface com o meio externo, decorrente da dissociação de grupos funcionais presentes na superfície ou da adsorção de espécies iônicas do meio de dispersão (D. Attwood, Alexander Taylor Florence, 2003). A medida de potencial Zeta permite avaliar a estabilidade das dispersões coloidais.

Elevados valores de potencial Zeta, acima de 25 mV, positivos ou negativos, sugerem suspensões de nanopartículas mais estáveis, devido à repulsão entre as partículas que previne a sua agregação.

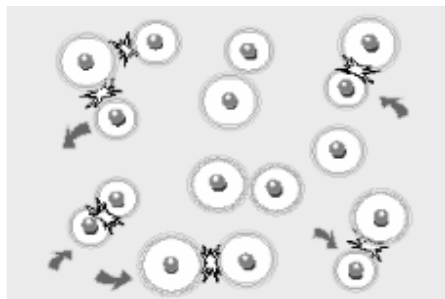


Figura 10 Representação esquemática de partículas com carga superficial.

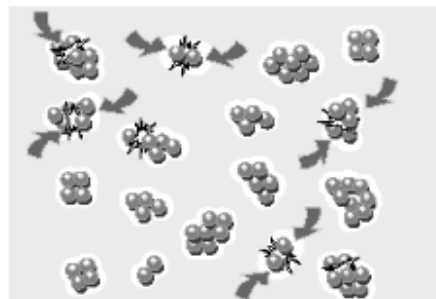


Figura 11 Representação esquemática de partículas sem carga superficial.

A medição do potencial Zeta foi realizada em células específicas que se encontram representadas na figura 12, exemplificando o mecanismo de medição. Nesta célula foi colocado 1 mL de solução correspondente a 20 μ L da solução de nanopartículas e 980 μ L de água.

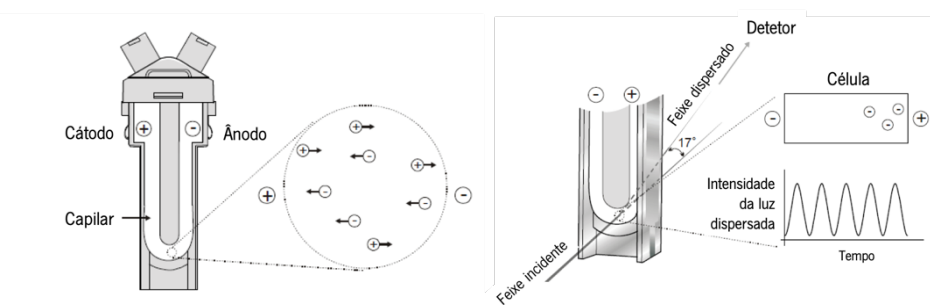


Figura 12 Célula de medição de potencial Zeta e respetivo mecanismo de medição.

3.2.3 Funcionalização do substrato têxtil

O substrato têxtil utilizado neste projeto foi um tecido 100 % algodão. Para todos os ensaios foram cortados provetes em formato A4, que foram pesados antes de iniciar o processo, apresentado um peso de aproximadamente 9 g. Os ensaios de funcionalização foram efetuados sempre para 3 folhas de tecido A4. Os agentes de inclusão utilizados foram as soluções de nanopartículas de WPC com os diferentes agentes funcionais incorporados. Utilizou-se sempre um agente de ligação.

A técnica utilizada para a funcionalização do substrato foi a funcionalização por *Foulard*, pelo método de impregnação-secagem.

i. Funcionalização por Impregnação-secagem

Foram realizados vários ensaios pelo método impregnação-secagem, nos quais se mantiveram sempre as mesmas condições de operação.

O processo de funcionalização por impregnação-secagem iniciou-se com a colocação dos provetes na solução do agente de ligação de modo a que esta ficasse em excesso e cobrisse toda a extensão da amostra. Espremeu-se ligeiramente o tecido manualmente e, de seguida, passou-se pelos rolos do *Foulard*, representado na figura 13. O processo de impregnação e passagem nos rolos foi realizado duas vezes para cada amostra. De seguida realizou-se o mesmo procedimento, anteriormente descrito, para as soluções de nanopartículas de WPC com os diferentes agentes funcionais incorporados. As condições de processo estabelecidas para o *Foulard* foram uma velocidade de 2 m/min e uma pressão de 3 bar. Após estas duas etapas, a amostra foi pesada (peso húmido) para posteriormente ser efetuado o cálculo do *wet pick-up*.

O *wet pick-up* representa a quantidade de produto que ficou impregnada no substrato têxtil após funcionalização e é dado pela seguinte equação:

$$\text{wet pick-up} = \frac{\text{peso húmido} - \text{peso inicial}}{\text{peso inicial}} \times 100\%$$



Figura 13 Foulard da Werner Mathis AG cedido pelo CITEVE.

Terminada a etapa de impregnação, inicia-se o processo de secagem. Para tal, os tecidos foram colocados na secadeira a 100 °C durante 2 minutos. A secadeira utilizada encontra-se na figura 14.



Figura 14 Secadeira da Werner Mathis AG cedida pelo CITEVE.

3.2.4 Avaliação da durabilidade da funcionalização

De modo a verificar se a ligação existente entre as diferentes soluções de nanopartículas de WPC e o substrato têxtil utilizado após a funcionalização era ou não permanente, realizou-se um ciclo de lavagem. O ciclo de lavagem foi realizado na máquina de lavar doméstica, na qual se utilizou o programa 5 da mesma à temperatura de 40 °C e 30 g do detergente ECE Detergente com fosfato (B), para as amostras A4 de tecido. Este programa tem uma duração de aproximadamente 1h15. No final do ciclo, retira-se a amostra e coloca-se a secar à temperatura ambiente.

i. Acid-Orange

Após as amostras terem sofrido um ciclo de lavagem, a avaliação da durabilidade da funcionalização é realizada a partir de um método interno realizado no CENTI, Acid Orange.

Para a realização deste método é necessário cortar amostras de cerca de 0,25 g, em duplicado, de todos os ensaios realizados, com e sem lavagem, e preparar uma solução de Acid-Orange.

A solução de Acid-Orange deve ter uma concentração final de 0,14 g/L. Para cada amostra de tecido de 0,25 g foram necessários 10 mL da solução de Acid-Orange de concentração 0,14 g/L, sendo que, por exemplo, para 10 amostras preparou-se uma solução de Acid-Orange com volume final de 100 mL contendo 14 mg do reagente Acid-Orange e 100 mL de água. Esta solução foi preparada num balão volumétrico o qual foi agitado manualmente até todo o reagente estar dissolvido.

Após a solução de Acid-Orange estar preparada, colocou-se as amostras de tecido em frascos, separadamente, e posteriormente adicionou-se 10 mL da solução de Acid-Orange a cada um, sendo basicamente este o volume de solução para que a mostra se encontrasse completamente coberta pela

solução. Para cada medição realizou-se um controlo sendo este uma amostra de de tecido funcionalizada nas mesmas condições que as outras amostras mas contendo apenas o agente de ligação. De seguida os frascos foram colocados num banho termostático a 25 °C, com agitação a 100 rpm durante 1h30, como representado na figura 15.



Figura 15 Banho termostático das soluções das amostras de tecido contendo Acid Orange.

Finalmente, depois de os frascos serem retirados do banho, mediu-se a absorvância do líquido presente através de espectroscopia ultravioleta-visível com um comprimento de onda de 484 nm.

Os tecidos e a solução no final do processo apresentam tons de cor de laranja diferentes como representado na figura 16.

ii. Espectroscopia ultravioleta-visível (UV-visível)

A espectroscopia de ultravioleta-visível utiliza radiação eletromagnética cujo comprimento de onda varia entre 200 a 800 nm, em que a região ultravioleta do espectro corresponde à faixa de 200 a 400 nm e a visível entre 400 e 800 nm. Esta técnica é utilizada para obter o espectro de absorção de compostos inorgânicos e orgânicos e permite retirar informações qualitativas e dados quantitativos numa zona ampla de concentrações de soluções (Gonçalves, 2013).

Na espectroscopia de UV-visível faz-se incidir um feixe de luz que atravessa a amostra, quando a molécula do composto ativo, presente na amostra, absorve a energia quantificada, esta sofre transições

eletrônicas que modificam a estrutura eletrônica da molécula, envolvendo transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$, assim como $n \rightarrow \pi^*$, gerando um espectro eletrônico de absorção característico da amostra.

A quantificação da concentração da amostra baseia-se na lei de Lambert-Beer, que é definida como: $A = \alpha \cdot c \cdot l$. Sendo que c corresponde à concentração mássica ou molar da concentração da solução, A é a absorvância da solução (medida por espectroscopia), que é diretamente proporcional ao caminho percorrido pelo feixe de luz, l (largura da célula que contém a amostra, em cm), e α é uma constante para cada material, a absorvidade mássica (se usar concentração mássica), ou absorvidade molar (se usar concentração molar). A figura 17 apresenta o equipamento utilizado na espectroscopia UV-visível.

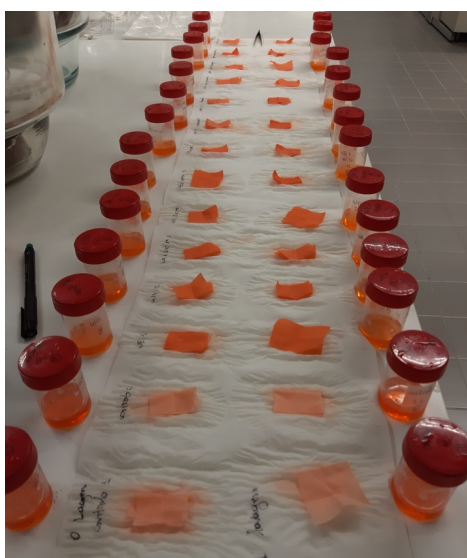


Figura 16 Soluções e respectivas amostras de tecido após serem retiradas do banho termostático.

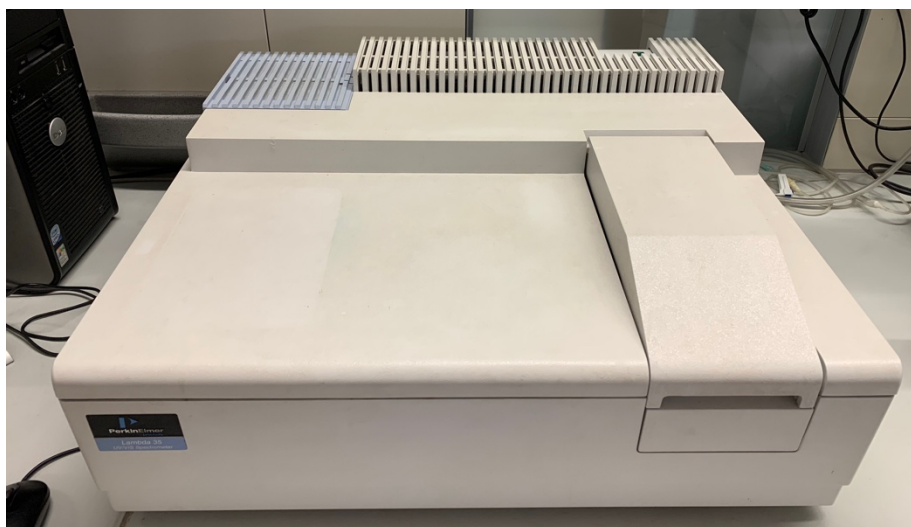


Figura 17 Equipamento de espectroscopia UV-visível presente no CENTI.

3.2.5 Determinação do fósforo total após funcionalização

Para a realização da quantificação de fósforo presente nas amostras de tecido, previamente funcionalizadas, foi necessário adaptar a Norma Portuguesa 1842-1:2008, *Carnes e produtos - Determinação total de fósforo*. De realçar que todo material utilizado neste procedimento foi previamente lavado com a solução de ácido nítrico preparada (1 volume de ácido nítrico 65 % (m/m) e 2 volumes de água) para não conter qualquer tipo de impureza com presença de fósforo.

i. Preparação do reagente colorimétrico

De acordo com a Norma adaptada primeiramente preparou-se uma solução de ácido nítrico contendo 1 volume de ácido nítrico 65 % (m/m) e 2 volumes de água.

De seguida preparou-se uma solução de monovadato de amónio (NH_4VO_3) com uma concentração de 2,5 g/L. Para a preparação desta solução dissolveu-se 2,5 g de monovadato de amónio em 500 mL de água fervente. Posteriormente, arrefeceu-se e transferiu-se quantitativamente para um balão volumétrico de 1000 mL e juntou-se 20 mL de solução de ácido nítrico, preparada anteriormente, diluiu-se até à marca e misturou-se.

Preparou-se também uma terceira solução de heptamolibdato de amónio tetrahidratado $[(\text{NH}_4)_6\text{MO}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ com uma concentração de 50 g/L. Esta solução teve o seguinte procedimento experimental: dissolveu-se 50 g de heptamolibdato de amónio tetrahidratado em aproximadamente 800 mL de água quente (aproximadamente a 50 °C), arrefeceu-se e transferiu-se quantitativamente para um balão volumétrico de 1000 mL, diluiu-se até à marca e misturou-se.

Por último, para a preparação do reagente colorimétrico misturou-se um volume de ácido nítrico com um volume de monovadato de amónio. Subsequente, juntou-se um volume de solução de heptamolibdato de amónio e misturou-se. O reagente colorimétrico apresentou no final uma tonalidade amarelo-pálido límpida.

ii. Curva de calibração

A curva de calibração foi realizada com base em soluções padrão de fosfato com concentrações de fósforo conhecidas. Foi necessário preparar uma solução padrão mãe de fosfato com uma concentração de fósforo (P) de 218 mg/L e uma concentração de pentóxido de fósforo (P_2O_5) de 500 mg/L. Para tal dissolveu-se em água 958,8 mg de dihidrogenofosfato de potássio (KH_2PO_4), previamente seco durante

3 h a $103\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ e arrefecido em exsicador. Transferiu-se quantitativamente para um balão volumétrico de 1000 mL, dilui-se com água até à marca e misturou-se.

Após a solução padrão mãe de fosfato estar preparada preparou-se as soluções padrão fosfato contendo entre 0,05 mg e 0,30 mg de pentóxido de fósforo por mililitro. Para tal, mediu-se, para balões volumétricos de 100 mL, 10 mL, 20 mL, 30 mL, 40 mL, 50 mL e 60 mL da solução fosfato. Juntou-se 10 mL da solução de ácido nítrico, dilui-se até à marca e misturou-se.

Foi também necessário preparar um ensaio em branco para o qual se mediu 2 mL de solução de ácido nítrico e 30 mL de reagente colorimétrico para um balão volumétrico de 100 mL, dilui-se até à marca e misturou-se.

Finalizando, mediu-se 20 mL de cada uma das soluções padrão de fosfato para balões volumétricos de 100 mL, juntou-se a estas soluções 30 mL do reagente colorimétrico, dilui-se até à marca com água para obter soluções com a concentração de 10 μg , 20 μg , 30 μg , 40 μg , 50 μg e 60 μg de pentóxido de fósforo por mililitro, respetivamente. Misturou-se e deixou-se repousar, pelo menos, 15 minutos. Procedeu-se então à leitura da absorvância de cada solução a um comprimento de onda de $430\text{ nm} \pm 2\text{ nm}$.

Estabeleceu-se a curva de calibração marcando os valores das absorvâncias medidas, corrigidas com o valor do ensaio em branco, contra as concentrações das soluções padrão de fosfato, obtendo os valores apresentados nas tabelas 19 e 20 do Anexo E curva de calibração com respetiva equação, também presente no Anexo E.

Realizou-se, analogamente ao descrito anteriormente, uma curva de calibração com soluções com metade das concentrações de pentóxido de fósforo, isto é, com a concentração de 5 μg , 10 μg , 15 μg , 20 μg , 25 μg e 30 μg de pentóxido de fósforo por mililitro. Esta curva de calibração foi necessária para se ter uma maior sensibilidade para valores de baixa concentração de fósforo. Os valores obtidos encontram-se na tabela 20 do Anexo E e curva de calibração com respetiva equação, também presente no Anexo E.

Todas as medições foram realizadas em duplicado.

iii. Determinação do fósforo total presente nos tecidos previamente funcionalizados

A determinação do fósforo total presente nos tecidos previamente funcionalizados procedeu-se da seguinte forma: primeiro pesou-se para um cadinho, que fora previamente calcinado, cerca de 5,5 g a 7 g da amostra de tecido.

Procedeu-se à mineralização da toma por incineração, de com acordo com o referido na NP 1615, isto é, numa mufla, figura 18, a $550\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 5 h a 6 h. A amostra fica em cinzas como apresentado na figura 19.

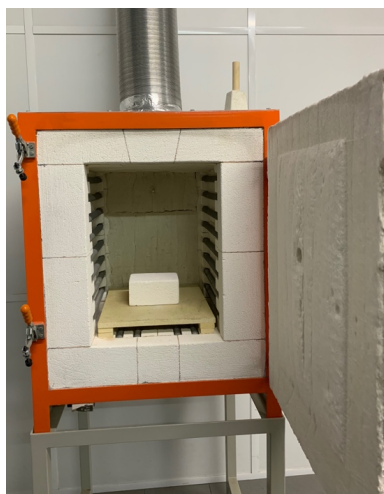


Figura 18 Mufla utilizada para mineralização das amostras por incineração presente no CENTI.



Figura 19 Cinzas obtidas após mineralização da amostra por incineração na Mufla.

Depois de se retirar as amostras da mufla dissolveram-se as cinzas em 10 mL de ácido nítrico, usando uma vareta para auxiliar a dissolução. Cobriu-se o cadinho com um vidro de relógio e aqueceu-se por 30 minutos em banho de água fervente. Deixou-se arrefecer e transferiu-se quantitativamente para um balão volumétrico de 100 mL, dilui-se até à marca com água, misturou-se e filtrou-se através de papel de filtro. Pipetou-se 10 mL do filtrado límpido e transferiu-se para um balão volumétrico de 50 mL, adicionou-se 15 mL do reagente colorimétrico. Dilui-se até à marca, misturou-se e permaneceu em repouso pelo menos durante 15 minutos obtendo-se soluções como as apresentadas na figura 20.

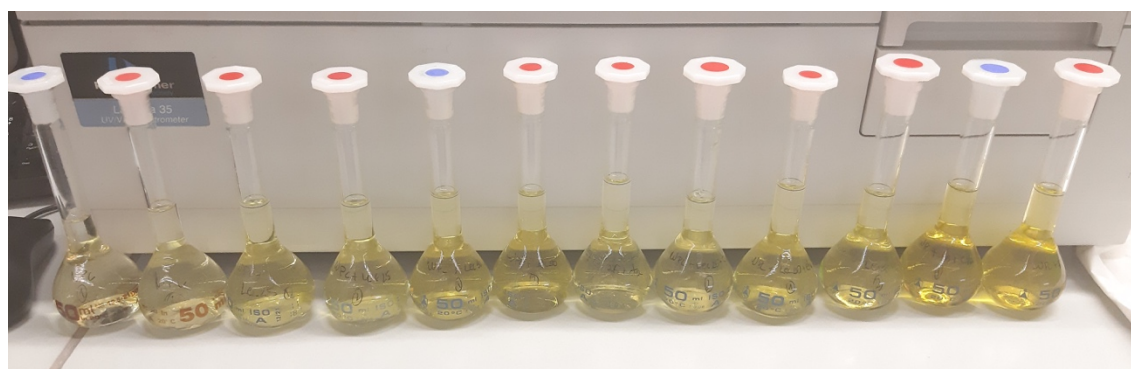


Figura 20 Soluções obtidas após a realização de todo o procedimento para determinação do fósforo total presente nas amostras funcionalizadas.

No final de todo o procedimento descrito mediram-se as absorvâncias no espectrofotómetro UV-visível, a um comprimento de onda de $430 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$, de todas as soluções, em duplicado.

De salientar que se procedeu sempre à leitura da absorvância duma das soluções padrão aquando da realização de novas leituras de soluções.

3.2.6 Medição das propriedades de propagação da chama em amostras de tecido orientadas verticalmente

A medição das propriedades de propagação da chama de amostras de tecido orientadas verticalmente foi realizada a partir da adaptação da Norma Portuguesa EN ISO 6941:2005, *Têxteis, Comportamento ao fogo, Medição das propriedades de propagação da chama de provetes orientados verticalmente*.

De acordo com a norma foi necessário ter um suporte, para as amostras de tecido, como demonstrado na figura 21 e uma estrutura para segurar o mesmo. Foi também necessário um cronómetro para contabilizar o tempo de propagação da chama assim como um queimador para pegar fogo aos tecidos.

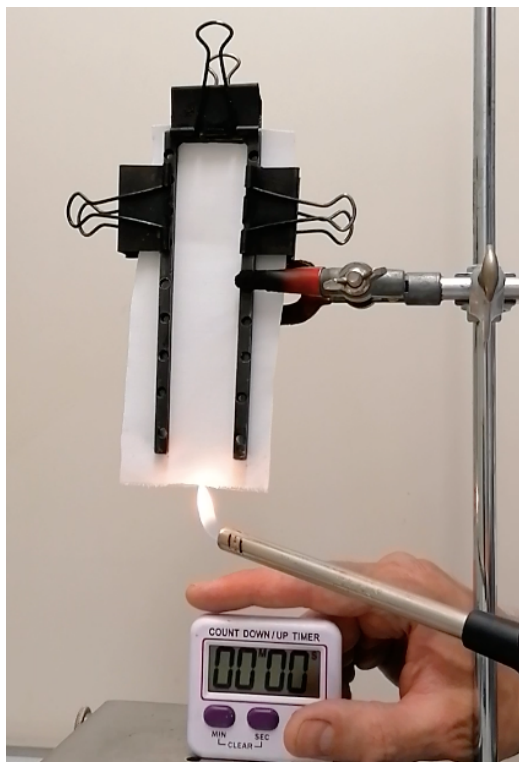


Figura 21 Equipamento utilizado para a realização da medição das propriedades de propagação da chama em amostras de tecidos orientadas verticalmente.

As amostras de tecido foram todas cortadas com um tamanho de 17 cm de comprimento por 5,6 cm de largura.

Devido a ser um procedimento perigoso foi necessário ter algumas precauções como o uso de material no equipamento não inflamável, corrosivo e que não fosse afetado por fumos e a realização dos ensaios numa hote para extração dos fumos no final de cada ensaio realizado.

O procedimento de medição das propriedades de propagação da chama em amostras de tecido orientadas verticalmente consiste nos seguintes passos: primeiro existiu a montagem da amostra de tecido no suporte destinado a esta e posteriormente ajustado à estrutura para o segurar. De seguida colocou-se o queimador perpendicular à superfície da amostra de modo a que o eixo do queimador estivesse alinhado com a linha central vertical da amostra, acender o mesmo e deixar aceso durante 3 segundos. No momento que se acende o queimador deve-se também dar início à cronometragem do tempo no cronómetro e apenas parar este quando a chama na amostra se apagar ou toda a amostra tiver sido consumida pelo fogo.

No final de todo o procedimento descrito retirar o restante da amostra do suporte e dar início a um novo ensaio nos mesmos parâmetros.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos ao longo do projeto.

Não são apresentados todos os resultados obtidos, mas sim todos aqueles que foram considerados relevantes para perceber a influência de certas condições nos resultados obtidos ao longo do projeto com o objetivo de se atingir os resultados propostos.

Os dados apresentados neste capítulo foram todos previamente tratados e são apresentados de modo a que se consiga ter percepção das mudanças provocadas pelas alterações sistemáticas às condições experimentais.

Primeiramente foram realizados estudos com nanopartículas de soro do leite com incorporação de Ácido Fólico e apenas após análise dos resultados obtidos para esta condição, se optou pela utilização de Lecitina.

Este capítulo está dividido em 4 subcapítulos que abordam os seguintes temas: análise do tamanho e índice de dispersividade das nanopartículas, análise do potencial Zeta, análise da durabilidade da funcionalização, análise da quantidade de fósforo total presente nos tecidos após funcionalização e teste da chama dos tecidos após funcionalização. Dentro de cada subcapítulo existem duas secções principais, uma para as nanopartículas com Ácido Fólico incorporado e outra para as nanopartículas com Lecitina incorporada. Por último dentro das subsecções existem pontos para as várias condições estudadas.

4.1 Tamanho, índice de dispersividade (β) e potencial Zeta (ζ) das nanopartículas de concentrado proteico de soro de leite com incorporação do agente funcional

A medição do tamanho das nanopartículas de concentrado proteico de soro de leite com incorporação do agente funcional foi efetuada de acordo com o descrito em Materiais e Métodos, a partir do método DLS utilizando um aparelho Zetasizer. Este aparelho fornece resultados relativos ao tamanho médio da nanopartícula, em nm, à uniformidade de tamanhos de nanopartículas e ao valor de potencial Zeta, apresentado valores como os nas tabelas 11, 12, 13, 14, 15 e 16 presentes nos Anexos A e B. Para além dos valores do tamanho médio das nanopartículas fornece também gráficos e relatórios que ajuda a aferir a qualidade dos resultados, sendo que o mesmo pode ser identificado pelo valor de β . Quando um relatório indica que os valores não são confiáveis, tal significa que não foi possível obter um valor para o tamanho médio das partículas, não dando qualquer indicação sobre a amostra em si. Isto poderá ser devido a amostras com tamanhos demasiado dispersos, demasiado elevados ou uma mistura

dos dois fatores, entre muitos outros possíveis. Nestes casos, em que não se sabe nada sobre a amostra, não faz sentido medir o potencial Zeta.

O potencial Zeta (ζ) é uma medida do potencial elétrico da superfície das partículas, que é influenciado por mudanças na interface com o meio externo, decorrente da dissociação de grupos funcionais presentes na superfície ou da adsorção de espécies iônicas do meio de dispersão (D. Attwood, Alexander Taylor Florence, 2003). A medida de potencial Zeta permite avaliar a estabilidade das dispersões coloidais. Elevados valores de ζ , acima de 25mV, positivos ou negativos, sugerem suspensões de nanopartículas mais estáveis, devido à repulsão entre as partículas que previne a sua agregação.

A análise do potencial Zeta das soluções de nanopartículas de concentrado proteico de soro de leite com incorporação do agente funcional foi efetuada de acordo com o descrito em Materiais e Métodos, utilizando um aparelho Zetasizer.

De salientar que apenas se realizou medições das amostras que após análise do tamanho médio das nanopartículas e respetiva $\overline{D}$ se constatou apresentarem populações consideradas monodispersas.

4.1.1 Nanopartículas de WPC ou WPI com incorporação de Ácido Fítico (PA)

A formação de nanopartículas a partir de sonicação é uma técnica de encapsulação sendo geralmente definida como o processo de cobrir uma substância (núcleo) com diferentes materiais (invólucro) para produzir micro/nanopartículas, beneficiando da combinação das propriedades de diferentes tipos de materiais orgânicos e inorgânicos (Montazer & Harifi, 2018). Neste trabalho utiliza-se o termo encapsulação como um significado mais lato, em que a organização dos diferentes materiais não apresenta uma estrutura tão rígida. Neste caso, realizou-se a encapsulação de Ácido Fítico em partículas de WPC ou WPI, formando nanopartículas contendo os dois materiais, não se podendo afirmar que a composição do núcleo da partícula diverge da composição das camadas mais externas da mesma.

Dependendo das condições testadas estas nanopartículas podem apresentar vários valores de diâmetros e de $\overline{D}$, sendo que nos pontos i e ii serão apresentados todos os resultados obtidos relativamente ao tamanho, $\overline{D}$ e potencial Zeta das nanopartículas de WPC ou WPI com incorporação de Ácido Fítico.

i. Influência do pH

Nas figuras 22, 23 e 24 encontram-se representados os resultados obtidos para os diferentes valores de pH testados para soluções de nanopartículas de WPC ou WPI com incorporação de Ácido Fítico, sendo estes valores médios pois todas as amostras são medidas em triplicado.

Foram realizadas várias soluções com pH diferente para permitir compreender a influência do pH na formação de nanopartículas, estando estes valores representados nas figuras 22, 23 e 24: testou-se uma gama de valores de pH que variaram de 3,5 a 8. Não se mediu o potencial Zeta da amostra com pH 3,5 pois após medição do diâmetro das nanopartículas e respetivo $\bar{D}$, constatou-se que a amostra era polidispersa.

Em Anexo A são apresentadas as tabelas 12 e 14 com todos os resultados obtidos assim como os valores das soluções de controlo nas tabelas 11 e 13, sendo estas soluções de WPC ou WPI sem incorporação de Ácido Fítico com os mesmos valores de pH que estas soluções.

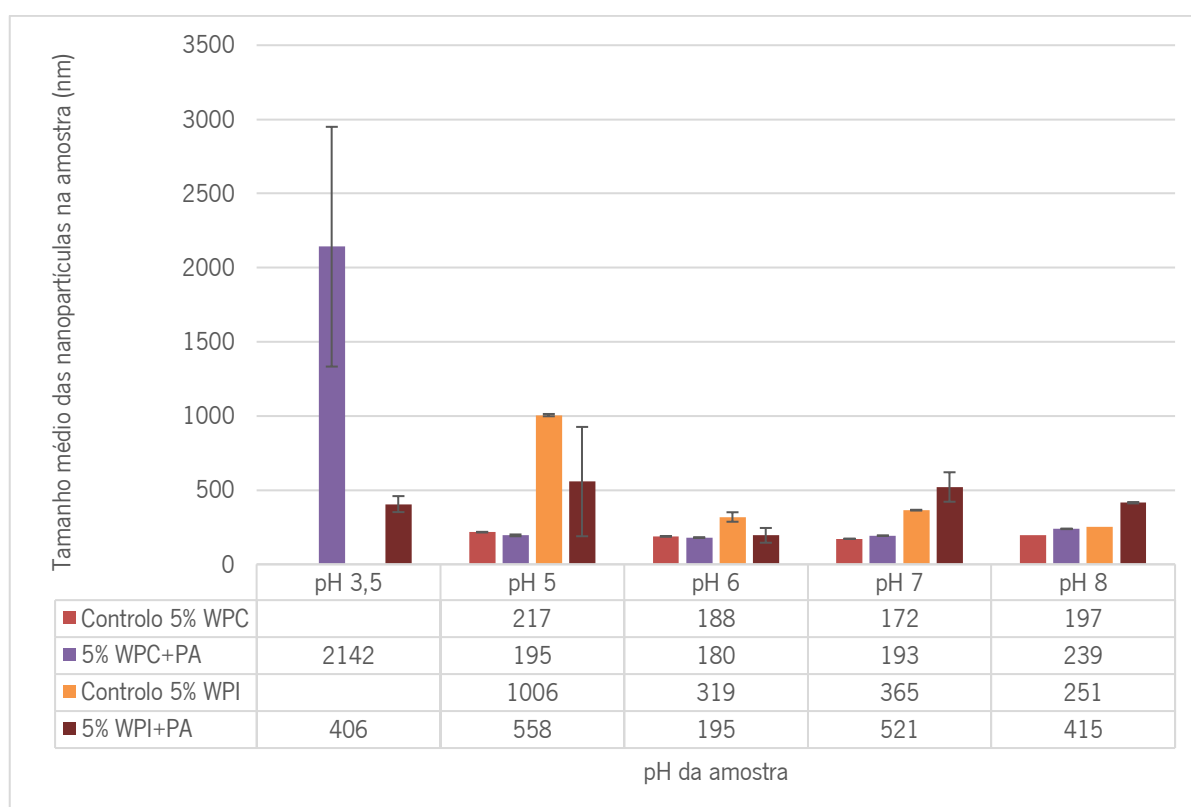


Figura 22 Resultados obtidos a partir de DLS para a análise do tamanho das nanopartículas de WPC ou WPI, com uma concentração de 5% m/m, e incorporação de PA para diferentes valores de pH e respetivos valores de controlo, com respetivas barras de erro.

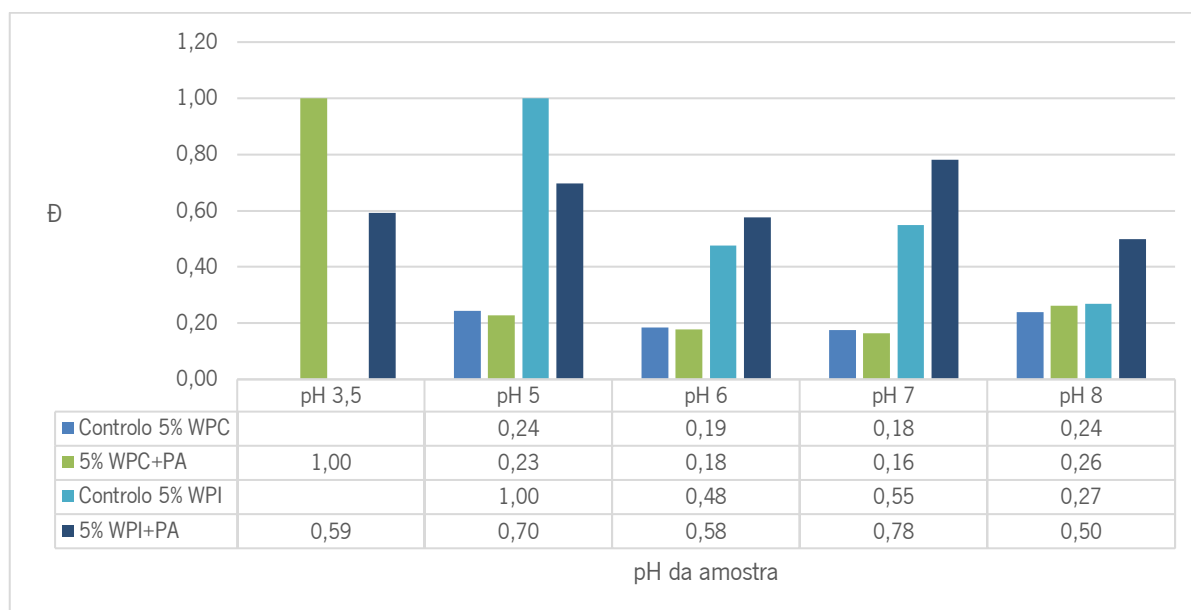


Figura 23 Resultados obtidos a partir de DLS para a análise da $\bar{D}$ das nanopartículas de WPC ou WPI, com uma concentração de 5% m/m, e incorporação de PA para diferentes valores de pH e respetivos valores de controlo.

A partir da análise das figuras 22 e 23 verifica-se que o pH da solução afeta significativamente o tamanho médio das nanopartículas assim como o índice de dispersividade. Para um pH de 3,5 a solução de WPC/PA apresenta um valor de $\bar{D}$ igual a 1. Isto significa que os valores dos tamanhos médios das partículas na amostra são demasiado dispersos, não sendo possível quantificá-lo. Assim o valor de 2142 nm apresentado não tem qualquer significado. Muito provavelmente tal deve-se ao facto de o valor de pH de 3,5 ser um valor muito baixo para esta proteína, que apresenta um valor de pI de 5,5; abaixo deste valor a proteína não é solúvel, e por isso precipita e forma agregados grandes.

Relativamente aos restantes valores de pH estudados, para nanopartículas de WPC, verifica-se que pH 6 e pH 7 apresentam menor tamanho assim como um $\bar{D}$ menor, o que significa que foram os valores de pH em que a amostra se encontra com partículas de menor dimensão, e com uma distribuição de tamanhos mais uniforme. Para pH 5 e 8 a distribuição de tamanhos continua a apresentar valores considerados baixos. Não havendo um valor máximo de $\bar{D}$ para se considerar uma amostra como monodispersa, é comumente aceite que valores abaixo de 0,4 indicam amostras com uma distribuição apertada de tamanhos. Para alguns autores este limite pode mesmo chegar aos 0,7.

Por último, as nanopartículas de WPI apresentam tamanhos entre 195 e 557 nm. Contudo todas as amostras apresentam valores de $\bar{D}$ acima de 0,4 podendo considerar-se que a amostra se encontra demasiado polidispersa, não sendo por isso possível falar em tamanho médio de partículas.

Conclui-se então que relativamente ao tamanho das nanopartículas assim como do índice de dispersividade, o estudo de pH permitiu perceber que para valores muito baixos de pH, apesar de ocorrer formação de partículas estas apresentam uma grande variedade de tamanhos, não existindo então um

tamanho médio de partículas levando a valores de $\bar{D}$ elevados. O mesmo se pode concluir para amostras de WPI, apresentando todos os valores de pH tamanhos de partículas bastante elevados, exceto para pH 5 mas, mesmo este apresenta um valor de $\bar{D}$ acima de 0,5.

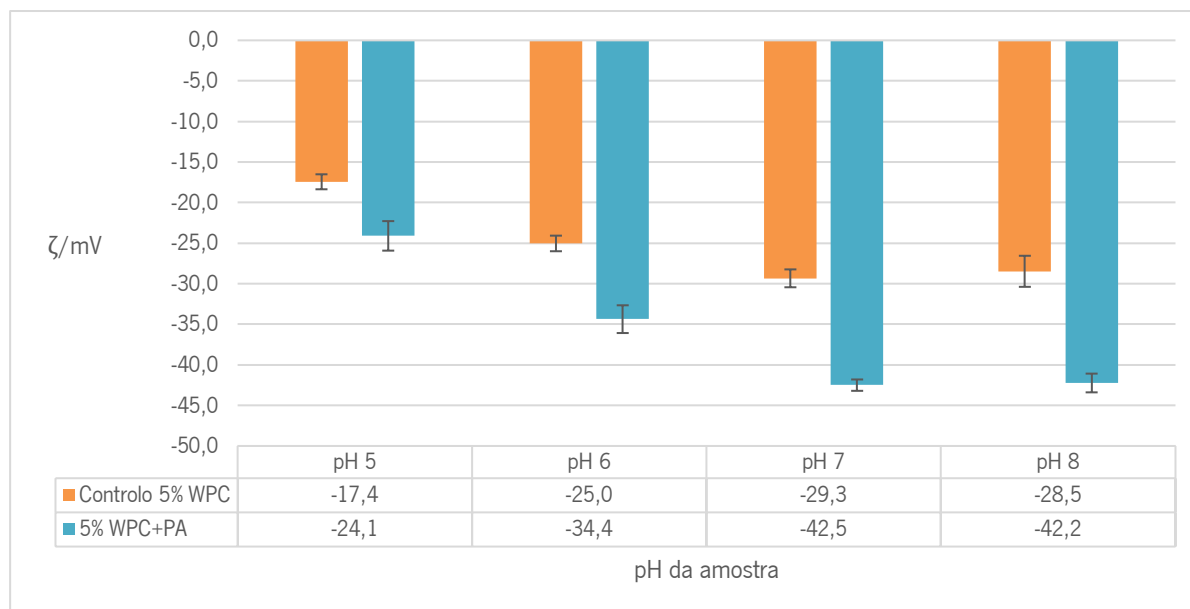


Figura 24 Resultados obtidos a partir de DLS para a análise do Potencial Zeta das nanopartículas de WPC com uma concentração de 5% m/m, e incorporação de PA para diferentes valores de pH e respetivos valores de controlo, com respetivas barras de erro.

Analisando a figura 24 constata-se que o pH da solução tem influência no potencial Zeta das nanopartículas. É de salientar novamente que apenas se realizou medições das amostras que após análise do tamanho do diâmetro das nanopartículas e respetiva $\bar{D}$ se constatou apresentarem populações consideradas monodispersas.

Os valores de potencial Zeta apresentados estão entre -24,1mV e -42,5mV, correspondendo o menor valor ao pH mais baixo, 5, e o maior valor ao pH neutro, 7. Todos os valores são negativos devido à presença de grupos fosfato que conferem uma carga negativa à nanopartícula.

Pela análise da figura 24 é então possível verificar que as nanopartículas mais estáveis são as que se encontram a pH 7 e pH 8 pois são as que apresentam valores de potencial Zeta mais elevados, respetivamente -42,5mV e -42,3mV.

Conclui-se então que os melhores valores de pH para formar nanopartículas são então pH 7 e pH 8 pois apresentam potenciais Zeta elevados o que confere estabilidade à nanopartícula permitindo que não ocorram modificações da mesma ao longo do tempo, como por exemplo aumento do tamanho, e ao mesmo tempo são as soluções que apresentam nanopartículas com um menor tamanho e população monodispersa.

ii. Influência da desnaturação da proteína de soro do leite

Nas figuras 25 e 26 encontram-se representados os valores obtidos para nanopartículas de WPC com incorporação de Ácido Fítico de proteína não desnaturada e desnaturada, sendo estes valores médios pois todas as amostras são medidas em triplicado.

Foram realizadas estas duas amostras para perceber se existia alguma influência da desnaturação da proteína de soro de leite na formação de nanopartículas de WPC com incorporação de Ácido Fítico.

Realizaram-se amostras apenas com WPC e pH 8 pois a partir dos resultados obtidos no ponto i deste capítulo as nanopartículas de WPI apresentavam valores de tamanho médio e Δ muito elevados. Como se pode verificar nas figuras 22 e 23, as partículas obtidas a pH 8 não são as mais pequenas, nem as que apresentam valores de dispersividade menores. No entanto, em ensaios preliminares, verificou-se que estas amostras são as que maximizam a quantidade de fósforo no substrato têxtil funcionalizado, razão pela qual se optou por fazer os ensaios seguintes com as amostras obtidas a pH 8.

Em Anexo A é apresentada a tabela 12 e 14 com todos os resultados obtidos para as duas amostras aqui apresentadas.

A análise das figuras 25 e 26 permite concluir que a desnaturação da proteína de soro do leite leva à formação de uma população muito dispersa de partículas, com um tamanho de cerca de 300 nm e um índice de dispersividade de cerca de 0,8. Este valor de Δ tão elevado significa que a amostra se encontra bastante polidispersa permitindo a conclusão que ocorre formação de partículas, contudo com um tamanho muito variado não existindo assim um tamanho médio.

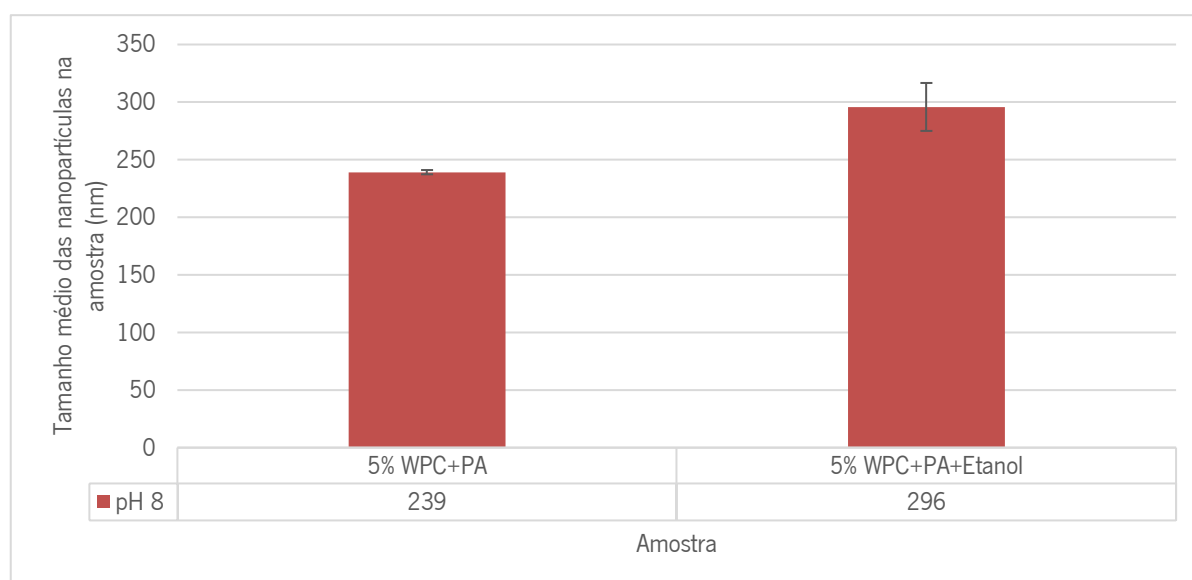


Figura 25 Resultados obtidos a partir de DLS para a análise do tamanho das nanopartículas de WPC, com concentração de 5% m/m, e incorporação de PA para amostras com proteína não desnaturada (5% WPC+PA) e com desnaturada (5% WPC+PA+Etanol) e respetivas barras de erro.

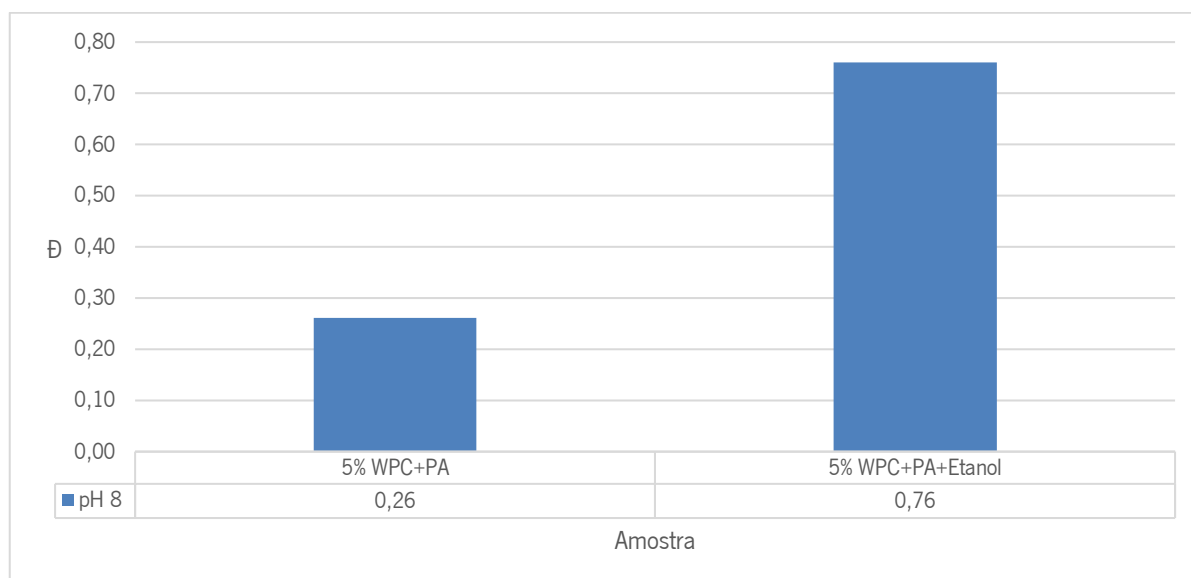


Figura 26 Resultados obtidos a partir de DLS para a análise da $\bar{D}$ das nanopartículas de WPC, com concentração de 5% m/m, e incorporação de PA para amostras com proteína não desnaturada (5% WPC+PA) e com desnaturada (5% WPC+PA+Etanol).

4.1.2 Nanopartículas de WPC com incorporação de Lecitina (Lec)

Neste caso realizou-se a encapsulação de Lecitina em partículas de WPC. Dependendo das condições testadas estas nanopartículas podem apresentar vários valores de tamanho, de $\bar{D}$ e de ζ sendo que nos pontos i, ii e iii serão apresentados todos os resultados obtidos relativamente ao tamanho, $\bar{D}$ e ζ das nanopartículas de WPC com incorporação de Lecitina.

i. Influência da concentração de Lecitina

Nas figuras 27, 28 e 29 encontram-se representados os valores obtidos para nanopartículas de WPC com incorporação de Lecitina para os dois valores de concentração de Lecitina estudados, 25% e 50% em relação à quantidade de WPC presente, sendo estes valores médios pois todas as amostras são medidas em triplicado.

Foram realizadas amostras com estas duas concentrações para perceber se existia alguma influência da concentração de Lecitina na formação de nanopartículas.

Em Anexo B são apresentadas as tabelas 15 e 16 com todos os resultados obtidos para diferentes condições testadas.

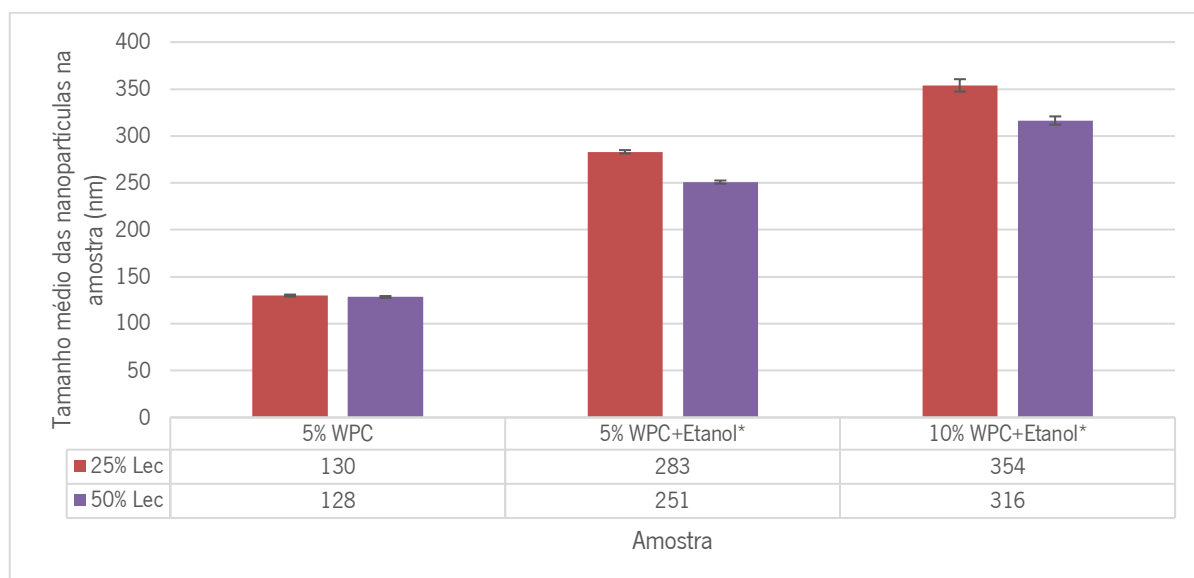


Figura 27 Resultados obtidos a partir de DLS para análise do tamanho das nanopartículas de WPC com incorporação de Lec para as diferentes condições testadas e respectivas barras de erro.

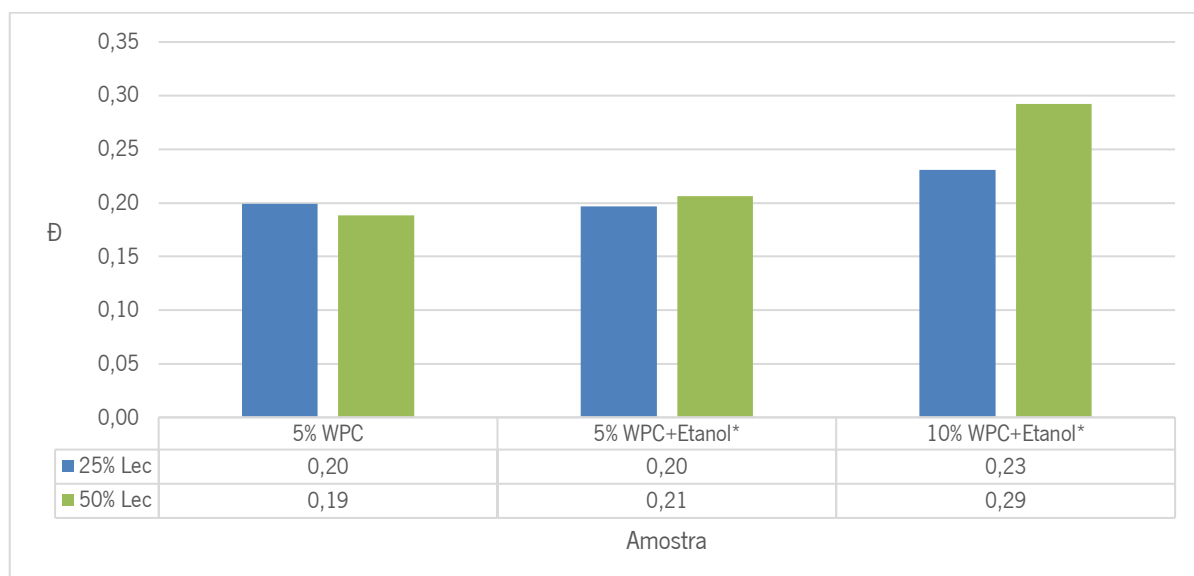


Figura 28 Resultados obtidos a partir de DLS para análise da $\bar{D}$ das nanopartículas de WPC com incorporação de Lec para as diferentes condições testadas.

A partir da análise das figuras 27 e 28 verifica-se que a concentração de Lecitina não apresenta uma grande influência no tamanho médio das nanopartículas para a mesma condição testada assim como para o índice de dispersividade.

Para a condição de 5% WPC e uma concentração de 25% de Lecitina o tamanho médio das nanopartículas é de aproximadamente 130 nm e para uma concentração de 50% aproximadamente 128nm, sendo isto uma mínima variação. Para as restantes condições testadas existe uma maior variação, cerca de 35 nm, pois para a condição 5% WPC+Etanol* para 25% temos um tamanho de 283 nm e para 50% de 251 nm e para a condição 10% WPC+Etanol* para 25% 354 nm e para 50% 315 nm.

Conclui-se então que para uma concentração de 25% Lecitina as nanopartículas são um pouco maiores, comparativamente a uma concentração de 50%.

Em relação ao índice de dispersividade para todas as condições testadas este é menor que 0,3 o que significa que para todas as condições testadas as amostras não se encontram muito polidispersas e as nanopartículas apresentam tamanhos relativamente iguais. Conclui-se que a concentração de Lecitina não tem grande influência no $\bar{D}$ pois este apresenta uma gama de valores entre 0,2 e 0,3, uma diferença mínima.

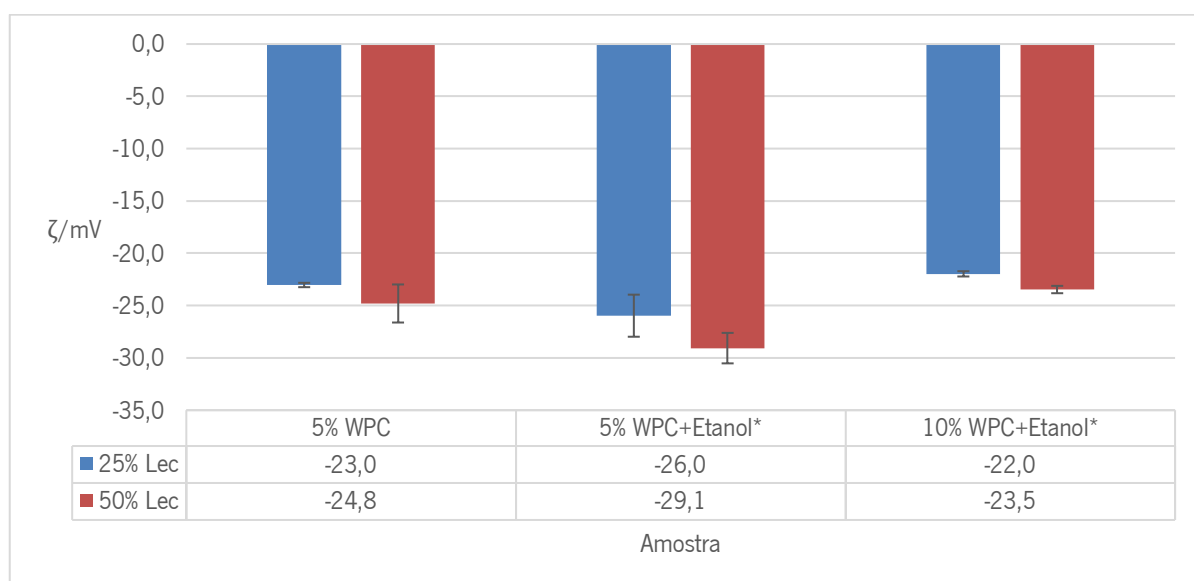


Figura 29 Resultados obtidos a partir de DLS para análise do Potencial Zeta das nanopartículas de WPC com incorporação de Lec para as diferentes condições testadas e respectivas barras de erro

A partir da análise da figura 29 nota-se que para a maior concentração de Lecitina, 50%, para todas as condições testadas, o potencial Zeta é ligeiramente maior do que para a menor concentração de Lecitina, 25%. Todos os valores de potencial Zeta são negativos devido à presença de grupos fosfato que confere carga negativa às nanopartículas e estes valores estão entre -23 mV e -29 mV.

A amostra com as condições de 5% WPC+Etanol* é a amostra que apresenta melhores valores de potencial Zeta, significando que as nanopartículas formadas nestas condições são as amostras mais estáveis tendo valores de potencial Zeta da -26 mV para uma concentração de Lecitina de 25% e de -29 mV para uma concentração de 50% de Lecitina.

É então possível afirmar que a concentração de Lecitina tem influência no potencial Zeta das nanopartículas sendo que o seu aumento provoca um aumento, em módulo, do potencial Zeta que se traduz num aumento de estabilidade das nanopartículas.

ii. Influência da concentração de WPC

A análise das figuras 27 e 28 permite também inferir que a concentração de WPC tem influência tanto no tamanho do diâmetro das nanopartículas como no índice de dispersividade.

Para uma concentração de 5% de WPC as nanopartículas com uma concentração de Lecitina de 25% são maiores comparativamente com as nanopartículas com uma concentração de 50%, sendo que estes valores são 283 nm e 250 nm respetivamente. Já os valores de $\bar{D}$ são aproximadamente iguais sendo de 0,20 para 25% e de 0,21 para 50%.

Relativamente às nanopartículas com 10% de WPC estas são maiores para as duas concentrações de Lecitina estudadas, sendo que apresentam um tamanho de 354 nm e 316 nm para concentrações de 25% e 50% de Lecitina, respetivamente. Os valores de $\bar{D}$ associados a esta concentração de WPC são de 0,23 e 0,29 para 25% e 50% de Lecitina, respetivamente. De salientar que as nanopartículas com 25% de Lecitina apresentam um tamanho relativamente maior para as duas concentrações de WPC comparativamente com a concentração de 50% de Lecitina. Contudo, em relação aos valores de $\bar{D}$ as nanopartículas com 25% de Lecitina apresentam valores menores.

Conclui-se que para uma concentração de WPC mais elevada, neste caso de 10%, as nanopartículas apresentam tamanhos maiores do que para uma concentração mais baixa, de 5%, assim como valores mais elevados de $\bar{D}$.

Ainda relativamente à concentração de WPC, é possível inferir a partir da figura 29 que esta tem influência no potencial Zeta das nanopartículas, sendo que para menores valores de concentração de WPC, os valores de potencial Zeta são maiores e superiores, em módulo, a 25 mV significando que as nanopartículas com esta concentração são mais estáveis do que com concentração mais elevada de WPC.

iii. Influência da desnaturação da proteína de soro do leite

Analisando novamente as figuras 27 e 28 é possível concluir que a desnaturação da proteína de soro do leite provoca um aumento do tamanho médio das nanopartículas tanto para uma concentração de 25% de Lecitina como para uma concentração de 50%. Já relativamente ao índice de dispersividade ocorre um aumento significativo para a concentração de 50% de Lecitina quando se desnatura a proteína, mas uma pequena diminuição para a concentração de 25% de Lecitina.

O tamanho do diâmetro das nanopartículas varia entre 128 nm e 283 nm, sendo que para proteína não desnaturada temos valores de 130 nm e 128 nm para as concentrações de 25% e 50% de Lecitina, respetivamente, e para proteína desnaturada temos valores de 283 nm e 251 nm para as concentrações

de 25% e 50% de Lecitina. Estes valores comprovam o afirmado anteriormente, que a desnaturação da proteína provoca um aumento de tamanho. De salientar também que para a maior concentração de Lecitina os tamanhos das nanopartículas são relativamente menores comparados com os tamanhos de menor concentração de Lecitina.

Os valores de $\overline{D}$ variam apenas entre 0,19 e 0,21 sendo possível concluir que a desnaturação da proteína não tem grande influência na dispersividade da solução. Como todas as amostras apresentam baixos valores de $\overline{D}$ associados conclui-se também que as nanopartículas apresentam uniformidade de tamanhos.

Relativamente ao potencial Zeta das nanopartículas, a figura 29 permite verificar que a desnaturação da proteína de soro do leite provoca um aumento, em módulo, do valor do potencial Zeta das nanopartículas tendo como consequência o aumento da estabilidade das nanopartículas, sendo então uma melhoria a realização da desnaturação.

As nanopartículas formadas com proteína desnaturada apresentam valores de potencial Zeta mais negativos relativamente às nanopartículas formadas com proteína não desnaturada, para as duas concentrações de Lecitina estudadas. As amostras com proteína desnaturada apresentam valores de potencial Zeta de -26 mV e -29 mV para as concentrações de 25% de Lecitina e 50% de Lecitina respetivamente, enquanto que para as amostras com proteína não desnaturada os valores são de -23 mV e -25 mV.

Conclui-se então que a desnaturação da proteína de soro do leite influencia o tamanho médio das nanopartículas, apresentando maior tamanho as nanopartículas com proteína desnaturada, todavia não apresenta grande influência no índice de dispersividade. Esta provoca também um aumento do potencial Zeta das nanopartículas o que significa um aumento da estabilidade das mesmas.

4.2 Avaliação da durabilidade da funcionalização dos tecidos com as nanopartículas de concentrado proteico de soro de leite com incorporação do agente funcional

Após a funcionalização dos tecidos pelo método de impregnação-secagem foi necessário verificar se a ligação existente entre as diferentes soluções de nanopartículas e o substrato têxtil utilizado era ou não permanente. Para tal submeteram-se as amostras a um ciclo de lavagem numa máquina doméstica, e após este ciclo, a avaliação da durabilidade da funcionalização foi realizada recorrendo a um método

interno do CENTI, denominado Acid Orange. Trata-se de um método expedito para detetar proteína à superfície dos tecidos, e que neste caso tem a capacidade de detetar as partículas de WPC.

Os tecidos e a solução no final do processo apresentam tons de cor de laranja diferentes consoante a concentração de proteína presente no tecido. É um método indireto, em que o que analisa é a concentração do corante que fica na solução depois desta ter estado em contacto com a amostra, e geralmente os resultados apresentam-se em valores de diferença de absorvâncias (Δ Abs) entre o controlo e a amostra.

De salientar que apenas se realizou funcionalização dos tecidos com as amostras que apresentaram melhores resultados tanto de tamanho como de potencial Zeta das partículas.

4.2.1 Nanopartículas de WPC com incorporação de Ácido Fítico (PA)

i. Influência do pH

Na figura 30 encontram-se representados os resultados obtidos para os diferentes valores de pH testados para soluções de nanopartículas de WPC com incorporação de Ácido Fítico, sendo estes valores médios pois todas as amostras são medidas em duplicado.

Foram realizadas várias soluções com pH diferente para permitir compreender a influência do pH na formação de nanopartículas tendo-se então realizado um estudo de pH, representado nas figuras 22 e 24, testando-se uma vasta gama de valores de pH, desde ácidos (3,5; 5; 6), passando pelo neutro (7) e um básico (8) sendo que após análise do tamanho médio das nanopartículas e respetivo potencial Zeta se concluiu que apenas as amostras com pH 6, 7 e 8 apresentavam bons resultados para se proceder à funcionalização dos tecidos com as mesmas.

Em Anexo C é apresentada a tabela 17 com todos os resultados obtidos assim como os valores das soluções de controlo sendo as soluções de controlo soluções de WPC sem incorporação de Ácido Fítico com os mesmos valores de pH que estas soluções.

Analisando a figura 30 é possível observar que o pH da solução tem influência na concentração de proteína presente no tecido após funcionalização.

A amostra com o pH mais baixo, pH 6, é a amostra que apresenta maiores valores de delta de absorvância após sofrer um ciclo de lavagem, o que significa que nesta amostra existe uma maior presença de nanopartículas de soro do leite com incorporação de Ácido Fítico e que nesta condição existe uma maior resistência à lavagem.

O valor de pH intermédio, pH 7, apresenta um valor de delta de absorvâncias, após a lavagem, mais baixo que os restantes valores de pH, correspondendo praticamente a cerca de metade, significando que para este valor de pH existe pouca resistência à lavagem.

Relativamente ao último valor de pH estudado, pH 8, este apresenta um delta de absorvâncias muito idêntico ao valor obtido para o menor pH estudado, pH 6.

Conclui-se que o pH tem influência na resistência à lavagem da funcionalização e pH neutro não é o valor de pH mais indicado, mas sim pH 6 ou 8.

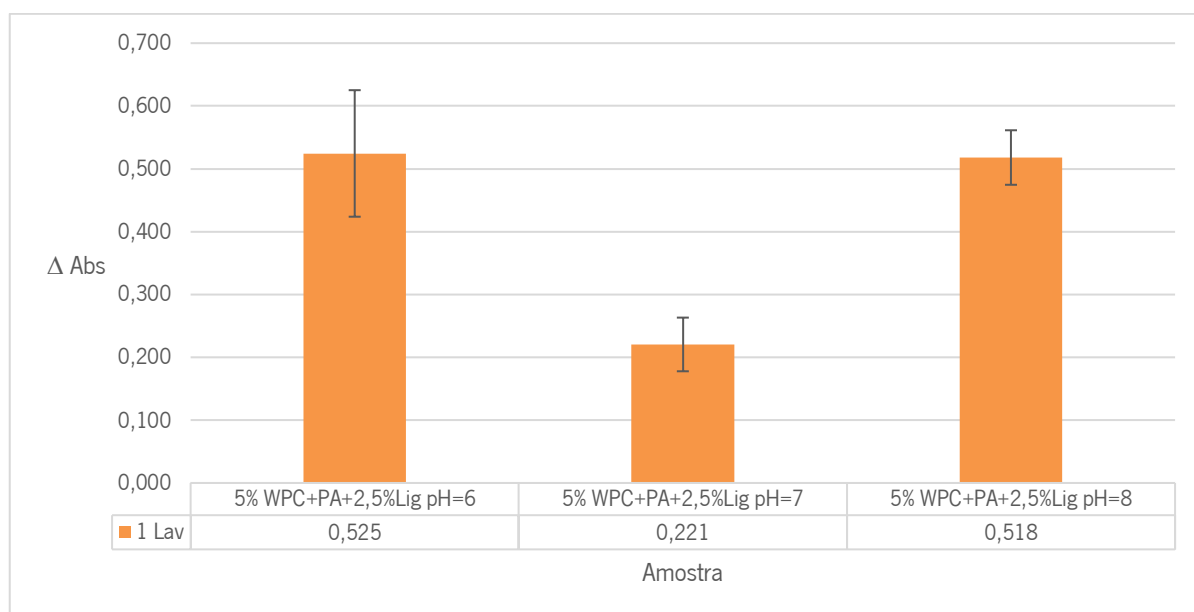


Figura 30 Resultados obtidos a partir de Acid Orange para análise da durabilidade da funcionalização dos tecidos a uma lavagem, com as nanopartículas de WPC com a incorporação de PA, para diferentes valores de pH testados e respetivas barras de erro.

ii. Influência da desnaturação da proteína de soro do leite

Na figura 31 encontram-se representados os valores obtidos para nanopartículas de WPC com incorporação de Ácido Fólico de proteína não desnaturada e desnaturada, sendo estes valores médios pois todas as amostras são medidas em duplicado. São apresentados os valores registados após um ciclo de lavagem.

Foram realizadas estas duas amostras para perceber se existia alguma influência da desnaturação da proteína de soro de leite na durabilidade da funcionalização das nanopartículas de soro do leite com incorporação de Ácido Fólico.

Em Anexo C é apresentada a tabela 17 com todos os resultados obtidos para as duas amostras aqui apresentadas, antes e após os tecidos funcionalizados com as amostras sofrerem um ciclo de lavagem.

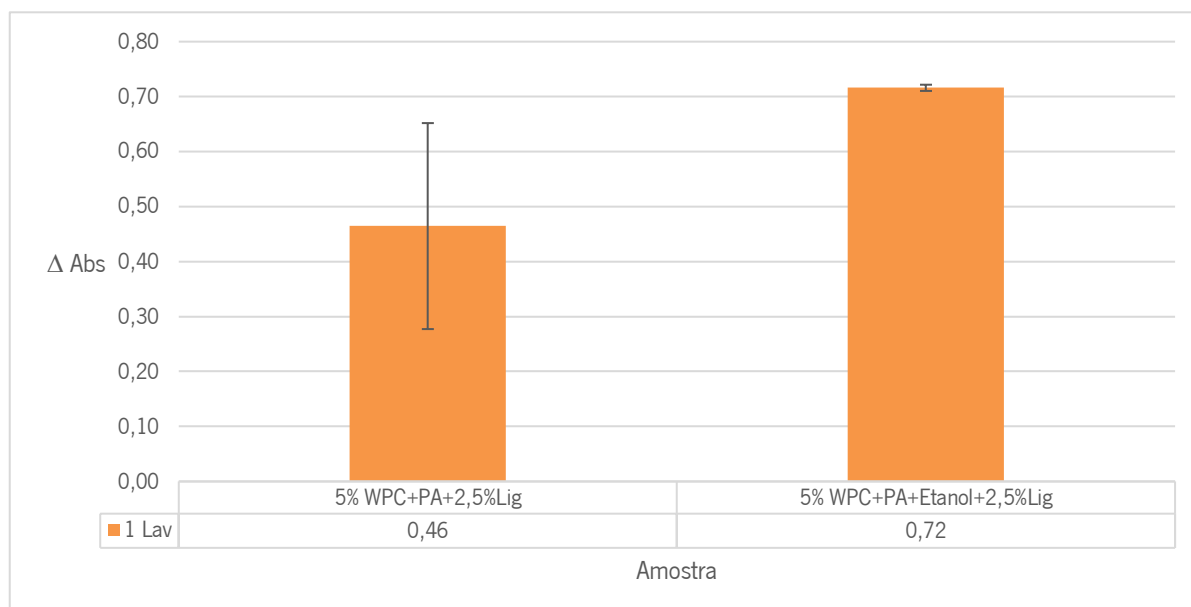


Figura 31 Resultados obtidos a partir de Acid Orange para análise da durabilidade da funcionalização dos tecidos a uma lavagem, com as nanopartículas de WPC com a incorporação de PA, para proteína não desnaturada (5% WPC+PA) e desnaturada (5% WPC+PA+Etanol) e respectivas barras de erro.

A partir da análise da figura 31 é possível notar que a desnaturação da proteína de soro do leite provoca um aumento da resistência à lavagem dos tecidos previamente funcionalizados, isto é, as nanopartículas de soro do leite com incorporação de Ácido Fítico ligam-se melhor ao tecido.

A amostra com proteína desnaturada, 5% WPC+PA, apresenta um valor de delta de absorvância de 0,46 e a amostra de proteína não desnaturada, 5% WPC+PA+Etanol, de 0,72.

A desnaturação da proteína leva a que esta se encontre mais exposta e possa ocorrer uma melhor ligação com o tecido de algodão provocando uma maior resistência às lavagens sendo por isso uma mais valia comparativamente com a amostra de proteína não desnaturada.

4.2.2 Nanopartículas de WPC com incorporação de Lecitina (Lec)

- i. Influência da concentração de Lecitina, de WPC e de ligante e da desnaturação da proteína de soro do leite

Na figura 32 encontram-se representados os valores obtidos para nanopartículas de WPC com incorporação de Lecitina para os dois valores de concentração de Lecitina estudados, 25% e 50% em relação à percentagem de WPC presente, sendo estes valores médios pois todas as amostras são medidas em duplicado. São apresentados os valores registados após um ciclo de lavagem.

Foram realizadas amostras com estas duas concentrações para perceber se existia alguma influência da concentração de Lecitina na durabilidade da funcionalização das nanopartículas de soro do leite com incorporação de Lecitina.

Em Anexo D é apresentada a tabela 18 com todos os resultados obtidos para diferentes condições testadas, antes e após os tecidos funcionalizados com as amostras sofrerem um ciclo de lavagem.

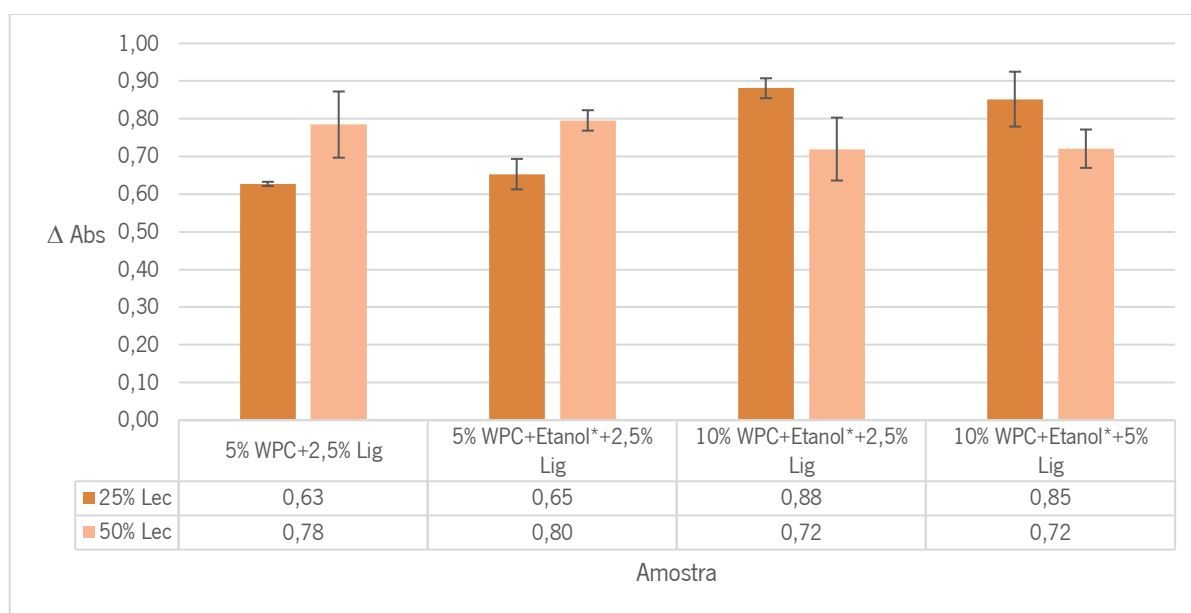


Figura 32 Resultados obtidos a partir de Acid Orange para análise da durabilidade da funcionalização dos tecidos a uma lavagem, com as nanopartículas de WPC com a incorporação de Lec, para as diferentes condições testadas e respetivas barras de erro.

Observando a figura 32 é possível constatar que a concentração de Lecitina tem influência na durabilidade da funcionalização de nanopartículas de soro do leite com incorporação de Lecitina, mas esta influência está intimamente relacionada com outros fatores.

Para valores de WPC mais baixos, 5%, a concentração de Lec tem uma influência positiva na durabilidade do acabamento. Por outro lado, para a maior concentração de WPC, 10%, a concentração de Lecitina apresenta uma influência negativa na durabilidade da funcionalização.

Por outro lado, as amostras com concentração de 50% de Lecitina apresentam valores de deltas de absorvância bastante uniformes para todas as condições testadas, variando entre 0,72 e 0,80, o que significa que para os valores mais elevados de Lecitina, a resistência à lavagem do acabamento é quase independente dos outros fatores.

Analisando a figura 32 é possível inferir que, relativamente à concentração de WPC esta tem influência na durabilidade da funcionalização dos tecidos com as amostras de nanopartículas de soro do leite com incorporação de Lecitina.

Verifica-se que para uma concentração de Lecitina de 25% a amostra apresenta maior resistência à lavagem para uma concentração de WPC de 10%, correspondendo a um valor de delta de absorvância de 0,88. Contudo, o mesmo não se verifica para uma concentração de Lecitina de 50% pois a amostra que apresenta maior resistência à lavagem, nesta condição, é a amostra com uma concentração de WPC de 5%, correspondendo a um valor de delta de absorvância de 0,80. As restantes amostras apresentam os seguintes valores de absorvância: para concentração de 25% de Lecitina e 5% de WPC verifica-se um valor de 0,65 e para uma concentração de 50% de Lecitina e 10% de WPC verifica-se um valor de 0,72.

Já a concentração de ligante utilizado não tem qualquer influência na durabilidade da funcionalização de tecidos com nanopartículas de soro do leite com Lecitina incorporada.

Por último, atesta-se que a desnaturação da proteína de soro do leite também não tem influência na durabilidade da funcionalização de tecidos com nanopartículas de soro do leite com Lecitina incorporada.

Conclui-se então que a concentração de Lecitina presente nas nanopartículas é o fator que tem maior influência na durabilidade da funcionalização sendo que as amostras que apresentam maior durabilidade, isto é, maior resistência a um ciclo de lavagem são amostras com 25% de concentração de Lecitina.

4.3 Determinação do fósforo total presente nos tecidos após funcionalização com as nanopartículas de concentrado proteico de soro de leite com incorporação do agente funcional

Após a funcionalização dos tecidos pelo método de impregnação-secagem foi necessário verificar a presença de fósforo nas amostras das diferentes soluções de nanopartículas de WPC e o substrato têxtil. Todas as amostras sofreram um ciclo de lavagem para se verificar a permanência da quantidade de fósforo após lavagem e procedeu-se à determinação do fósforo total nos tecidos previamente funcionalizados, antes e após o ciclo de lavagem. Seria de prever a existência de fósforo em todos os tecidos, antes e após lavagem, pois todos os tecidos foram funcionalizados com amostras que continham fósforo e os resultados obtidos para a durabilidade da funcionalização também permitiram inferir que existia alguma durabilidade após um ciclo de lavagem.

Para a realização da quantificação de fósforo presente nas amostras de tecido, previamente funcionalizadas, foi necessário adaptar a Norma Portuguesa 1842-1:2008, *Carnes e produtos - Determinação total de fósforo*.

No final de todo o procedimento descrito anteriormente no capítulo Materiais e Métodos mediram-se as absorvâncias no espectrofotómetro UV-visível, a um comprimento de onda de 430nm, de todas as soluções, em duplicado. De salientar que se procedeu sempre à leitura da absorvância duma das soluções padrão aquando da realização de novas leituras de soluções.

Após a realização da medição de absorvâncias foi calculado o valor de percentagem de fósforo presente no tecido, sendo estes cálculos realizados a partir do descrito em Anexo F e apresentados nas figuras dos pontos 4.3.1 e 4.3.2.

De salientar que apenas se realizou funcionalização dos tecidos com as amostras que apresentaram melhores resultados tanto de tamanho de diâmetro como de potencial Zeta e apenas se procedeu à determinação da quantidade de fósforo total das amostras que apresentaram bons resultados na determinação da resistência à lavagem pelo método de Acid Orange.

4.3.1 Nanopartículas de WPC com incorporação de Ácido Fítico (PA)

i. Influência do pH

Na figura 33 encontram-se representados os resultados obtidos para os diferentes valores de pH testados para soluções de nanopartículas de WPC com incorporação de Ácido Fítico, sendo estes valores

médios pois para todas as amostras se realizaram duas soluções e foram medidas as absorvâncias destas soluções em duplicado.

Foram realizadas várias soluções com pH diferente para permitir compreender a influência do pH na formação de nanopartículas tendo-se então realizado um estudo de pH, representado nas figuras 22 e 23, testando-se uma vasta gama de valores de pH, desde ácidos (3,5; 5; 6), passando pelo neutro (7) e um básico (8) sendo que após análise do tamanho médio das nanopartículas e respetivo potencial Zeta assim como da durabilidade da funcionalização pelo método de Acid Orange se concluiu que as amostras com pH 7 e 8 apresentavam os melhores resultados, relativamente a todos os parâmetros, para se proceder à determinação de fósforo total das mesmas.

Em Anexo F é apresentada a tabela 21 com todos os resultados obtidos assim como os valores das amostras controlo que são amostras que sofreram as mesmas condições de funcionalização, mas apenas com ligante, sem adição de soluções de nanopartículas de WPC com incorporação de Ácido Fítico. Os resultados apresentados para as duas amostras aqui representadas são para antes e após os tecidos funcionalizados com as amostras sofrerem um ciclo de lavagem.

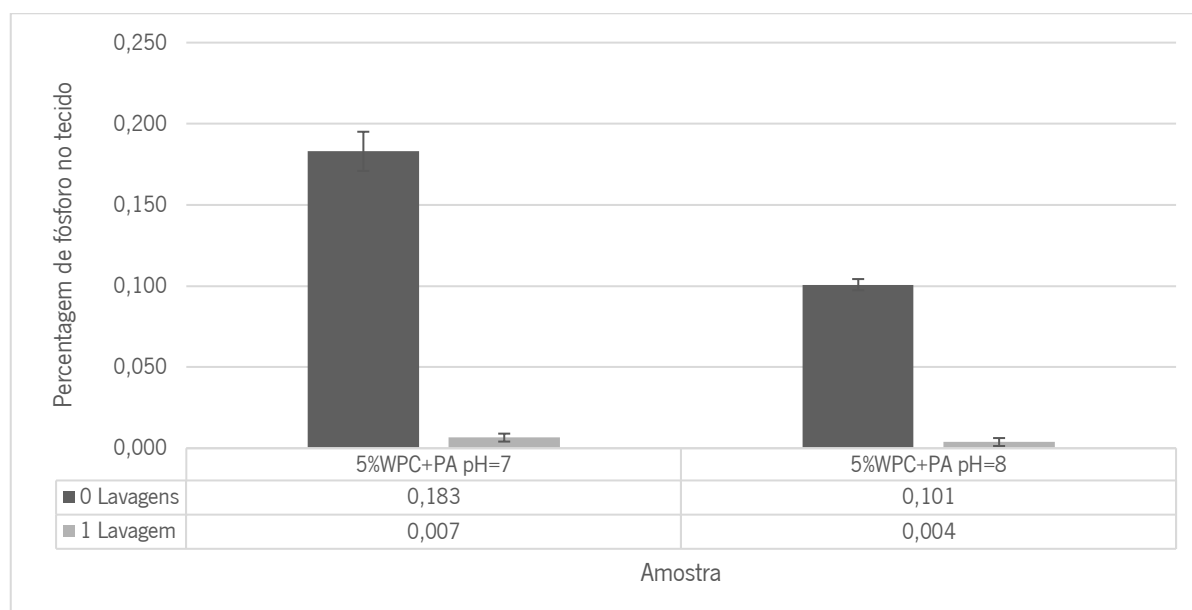


Figura 33 Resultados obtidos a partir da adaptação da Norma Portuguesa 1842-1:2008 para determinação do fósforo total presente nos tecidos após funcionalização com as nanopartículas de WPC com a incorporação de PA, para diferentes valores de pH testados e respetivas barras de erro.

A análise da figura 33 permite inferir que os tecidos funcionalizados com nanopartículas de WPC com incorporação de Ácido Fítico contém fósforo, contudo apenas antes da realização de um ciclo de lavagem.

A amostra com menor pH, 5% WPC+PA pH=7, apresenta uma maior percentagem de fósforo presente comparativamente com a amostra de maior valor de pH, 5% WPC+PA pH=8 antes da lavagem.

As percentagens obtidas antes da lavagem são de 0,183 e 0,101 respetivamente para pH 7 e pH 8, sendo que após a lavagem estas percentagens descem para valores próximos de zero sendo de 0,007 e 0,004 o que comprova que a funcionalização dos tecidos não resiste a um ciclo de lavagem.

Conclui-se que o pH tem influência na quantidade de fósforo presente nos tecidos após funcionalização e que após um ciclo de lavagem praticamente todo o fósforo presente antes da lavagem desaparece.

ii. Influência da desnaturação da proteína de soro do leite

Na figura 34 encontram-se representados os valores obtidos para nanopartículas de WPC com incorporação de Ácido Fítico de proteína não desnaturada e desnaturada, sendo estes valores médios pois para todas as amostras se realizaram duas soluções e foram medidas as absorvâncias destas soluções em duplicado. São apresentados os valores registados antes e após um ciclo de lavagem.

Foram realizadas estas duas amostras para perceber se existia alguma influência da desnaturação da proteína de soro de leite na quantidade de fósforo presente após funcionalização das nanopartículas de soro do leite com incorporação de Ácido Fítico.

Em Anexo F é apresentada a tabela 21 com todos os resultados obtidos para as duas amostras aqui apresentadas, antes e após os tecidos funcionalizados com as amostras sofrerem um ciclo de lavagem.

A figura 34 permite inferir que a desnaturação da proteína de soro do leite provoca um aumento da percentagem de fósforo presente no tecido após funcionalização do mesmo com nanopartículas de soro do leite com incorporação de Ácido Fítico.

Para a amostra de proteína não desnaturada, antes da realização do ciclo de lavagem, o tecido apresenta uma percentagem de fósforo total de 0,101. Contudo após lavagem esta concentração diminui significativamente para um valor muito próximo de zero, o que leva à conclusão que todo o fósforo presente desapareceu durante a lavagem. As partículas preparadas nestas condições apresentaram resistência à lavagem pelo método Acid Orange, o que significa que depois de um ciclo de lavagem a proteína continua ligada ao têxtil, mas o fósforo, maioritariamente PA, não apresenta resistência à lavagem.

Relativamente à amostra de proteína desnaturada, previamente ao ciclo de lavagem o tecido apresenta uma percentagem de fósforo total de 0,200%, sendo quase o dobro da percentagem obtida, nas mesmas condições, para a amostra de proteína não desnaturada. Todavia também esta amostra

após lavagem apresenta uma percentagem de fósforo próxima de zero, uma diminuição de cerca de 98,5% comparativamente com a amostra que não sofreu lavagem, levando à conclusão que mesmo com desnaturação de proteína o fósforo presente nas partículas não resiste às lavagens.

Conclui-se que a desnaturação da proteína de soro do leite tem influência na percentagem de fósforo total presente nos tecidos funcionalizados com nanopartículas de soro do leite com incorporação de Ácido Fítico, mas apenas nos tecidos que não sofreram um ciclo de lavagem o que leva a concluir que as nanopartículas de soro do leite não são a melhor opção para encapsular fósforo e sua aplicação num substrato têxtil, principalmente para tecidos que necessitem de ser submetidos a ciclos de lavagem durante o seu ciclo de vida.

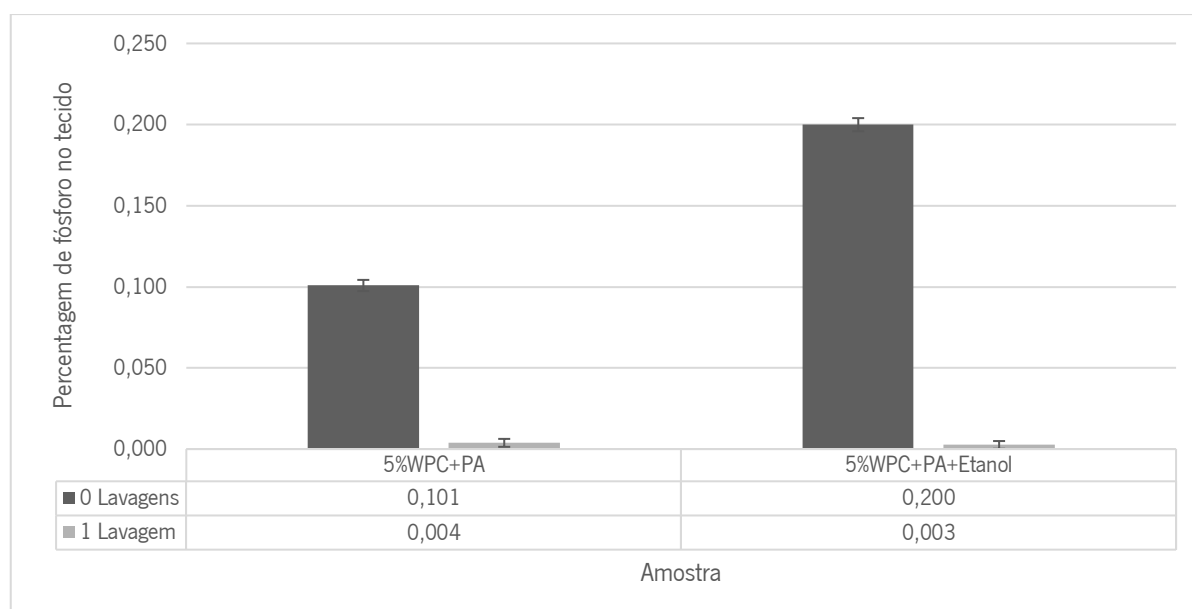


Figura 34 Resultados obtidos a partir da adaptação da Norma Portuguesa 1842-1:2008 para determinação do fósforo total presente nos tecidos após funcionalização com as nanopartículas de WPC com a incorporação de PA, para proteína não desnaturada (5% WPC+PA) e desnaturada (5% WPC+PA+Etanol) e respetivas barras de erro.

4.3.2 Nanopartículas de WPC com incorporação de Lecitina (Lec)

i. Influência da concentração de Lecitina

Nas figuras 35 e 36 encontram-se representados os valores obtidos para nanopartículas de WPC com incorporação de Lecitina para os dois valores de concentração de Lecitina estudados, 25% e 50% em relação à percentagem de WPC presente, sendo estes valores médios pois para todas as amostras se realizaram duas soluções e foram medidas as absorvâncias destas soluções em duplicado. São apresentados os valores registados antes, figura 35, e após um ciclo de lavagem, figura 36.

Foram realizadas amostras com estas duas concentrações para perceber se existia alguma influência da concentração de Lecitina na quantidade de fósforo presente após funcionalização das nanopartículas de soro do leite com incorporação de Lecitina.

Em Anexo G é apresentada a tabela 22 com todos os resultados obtidos para diferentes condições testadas, antes e após os tecidos funcionalizados com as amostras sofrerem um ciclo de lavagem.

A partir da análise das figuras 35 e 36 observou-se que a concentração de Lecitina tem influência na quantidade de fósforo presente no tecido após funcionalização, antes e após sofrer um ciclo de lavagem.

Os valores obtidos para a quantidade de fósforo total das amostras que não sofreram um ciclo de lavagem estão representados na figura 35 que permite retirar que para uma concentração de Lecitina de 50% a quantidade de fósforo presente é maior para todas as amostras apresentado um maior valor a amostra com maior quantidade de concentração de WPC com proteína desnaturada e menor concentração de ligante, com um valor de 0,151%. Seria de esperar maiores valores de percentagem para as amostras com maior concentração de Lecitina pois como a Lecitina contém fósforo uma concentração mais leva desta é diretamente proporcional a uma maior quantidade de fósforo total presente nos tecidos. A amostra que apresenta menor quantidade de fósforo é a que tem uma concentração de 25% de Lecitina, 5% de WPC com proteína desnaturada e uma concentração de ligante de 2,5%.

Relativamente aos valores obtidos de percentagem de fósforo total para as amostras após sofrerem um ciclo de lavagem estes encontram-se representados na figura 36 permitindo averiguar que estas amostras apresentam alguma resistência à lavagem pois ainda apresentam alguma quantidade de fósforo presente. A amostra que apresenta uma maior percentagem de fósforo total é a amostra com 50% de Lecitina, 10% de WPC com proteína desnaturada e 5% de ligante.

Concluiu-se que tanto antes como após um ciclo de lavagem para maiores concentrações de Lecitina existe uma maior quantidade de fósforo total presente nos tecidos após funcionalização com nanopartículas de soro do leite com incorporação de Lecitina, para as várias condições testadas.

ii. Influência da concentração de WPC

Observando novamente as figuras 35 e 36 é possível confirmar que a concentração de WPC tem influência na percentagem de fósforo presente nos tecidos após funcionalização.

Na figura 35 é possível observar que para uma maior concentração de WPC, 10%, existe uma maior percentagem de fósforo presente nos tecidos, tanto para uma concentração de 25% como de 50% de Lecitina.

Relativamente aos valores representados na figura 36, estes correspondem aos resultados obtidos após 1 ciclo de lavagem, sendo a sua análise análoga aos valores obtidos antes da lavagem, isto é, a amostra que apresenta maior concentração de fósforo é a amostra com maior concentração de WPC e de Lecitina, correspondendo a um valor de 0,048%, o que leva à conclusão que após lavagem a quantidade de fósforo diminuiu cerca de 68% comparativamente com o tecido sem lavagem.

Concluiu-se assim que a concentração de WPC presente na amostra tem influência na percentagem de fósforo presente, antes e após um ciclo de lavagem.

iii. Influência da desnaturação da proteína de soro do leite

As figuras 35 e 36 permitem também verificar que a desnaturação da proteína de soro do leite tem influência na percentagem de fósforo total presente nos tecidos após funcionalização com nanopartículas de soro do leite com incorporação de Lecitina.

A figura 35 apresenta os valores obtidos para os tecidos funcionalizados sem sofrerem um ciclo de lavagem. Analisando estes resultados é possível observar que a desnaturação da proteína de soro do leite leva a uma ligeira diminuição da percentagem de fósforo total presente nos tecidos, quer para a concentração de 25% quer para a de 50% de Lecitina, tendo valores respetivos de 0,043% e 0,072% para proteína não desnaturada e de 0,034% e 0,058% para proteína desnaturada. Estes resultados indicam que para tecidos que não sofram ciclos de lavagem é preferível usar nanopartículas com proteína não desnaturada.

A figura 36 apresenta os valores obtidos para os tecidos funcionalizados após sofrerem um ciclo de lavagem e o mesmo se verifica comparativamente com os tecidos antes da lavagem, maiores valores de percentagem de fósforo para os tecidos funcionalizados com proteína não desnaturada.

Conclui-se então que a desnaturação da proteína de soro do leite provoca uma diminuição da percentagem de fósforo total presente, antes e após os tecidos funcionalizados sofrerem um ciclo de lavagem.

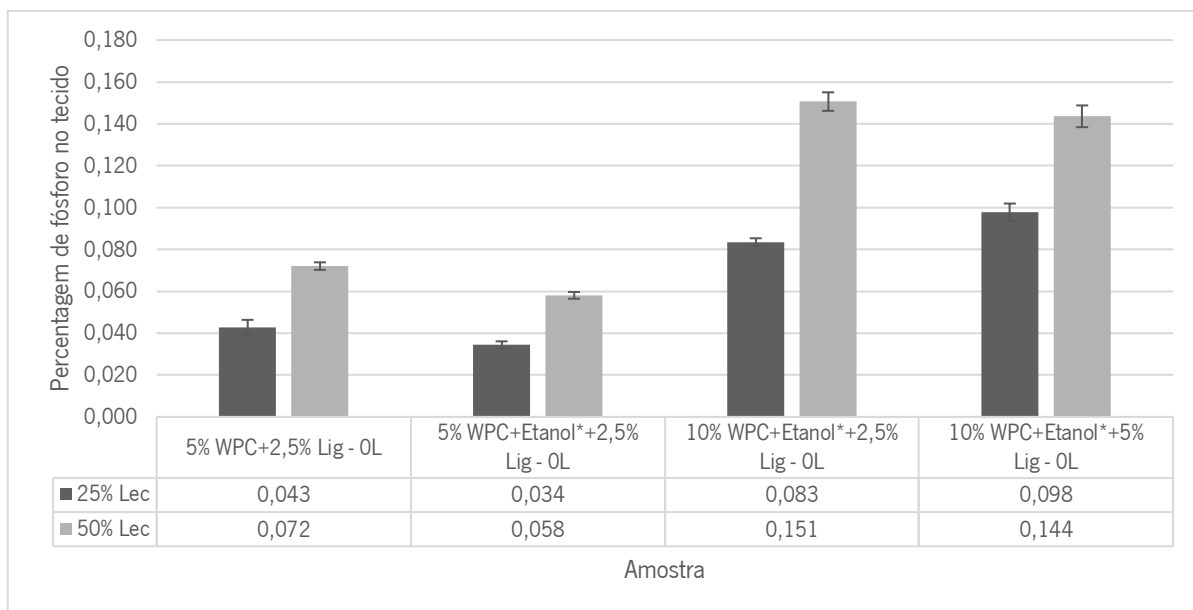


Figura 35 Resultados obtidos a partir da adaptação da Norma Portuguesa 1842-1:2008 para determinação do fósforo total presente nos tecidos após funcionalização com as nanopartículas de WPC com a incorporação de Lec, para diferentes condições testadas e sem lavagem e respetivas barras de erro.

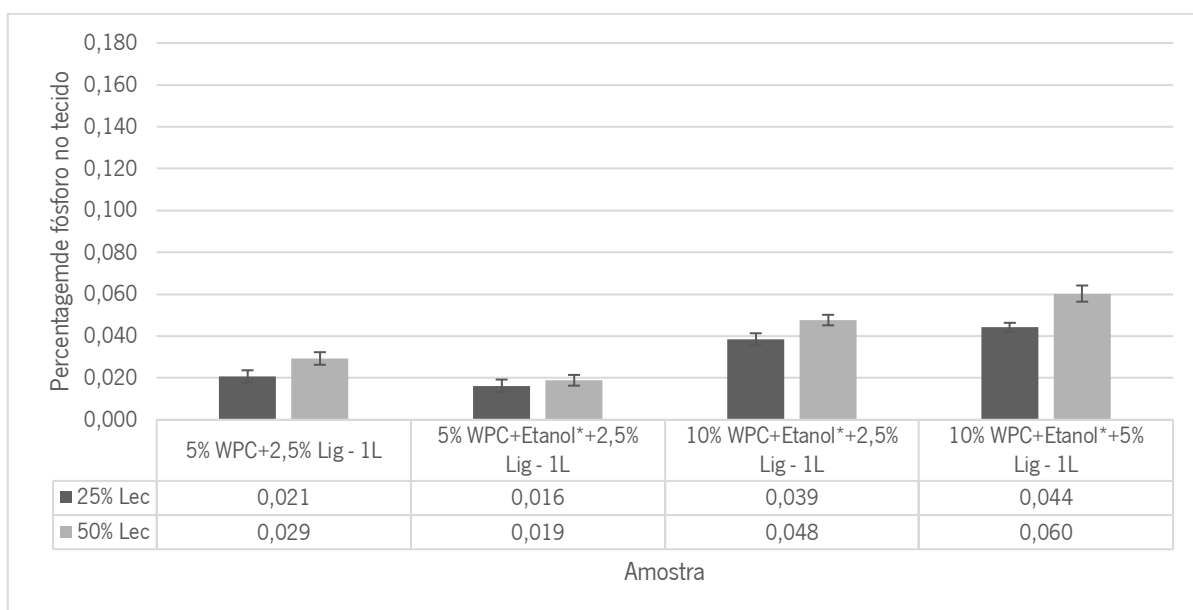


Figura 36 Resultados obtidos a partir da adaptação da Norma Portuguesa 1842-1:2008 para determinação do fósforo total presente nos tecidos após funcionalização com as nanopartículas de WPC com a incorporação de Lec, para diferentes condições testadas e após 1 lavagem e respetivas barras de erro.

iv. Influência da concentração de ligante

Analisando novamente as figuras 35 e 36 afigura-se que a percentagem de ligante utilizada tem influência na percentagem de fósforo total presente nos tecidos após serem funcionalizados com nanopartículas de soro do leite com incorporação de Lecitina, principalmente depois de um ciclo de lavagem.

Após a realização de um ciclo de lavagem, figura 36, para um maior valor de concentração de ligante existe uma maior percentagem de fósforo total presente nos tecidos, para as duas concentrações de Lecitina estudadas. Não deixa de ser curioso notar que nos ensaios de Acid Orange a concentração de ligante não apresentou qualquer efeito na resistência à lavagem da funcionalização, o que leva a concluir que a concentração de ligante não é relevante para a ligação da proteína ao têxtil, mas que tem, um efeito positivo na ligação da Lecitina ao mesmo, já que nestas amostras a Lecitina é a principal responsável pela quantidade de fósforo presente.

Concluiu-se que o aumento da concentração de ligante leva a um aumento da percentagem de fósforo total presente nos tecidos após funcionalização com nanopartículas com 10% de WPC, com proteína desnaturada e concentrações de 25% ou 50% de Lecitina.

4.4 Teste da chama nos tecidos após funcionalização com as nanopartículas de concentrado proteico de soro de leite com incorporação do agente funcional

Embora todos os compostos de fósforo não demonstrem serem tóxicos (Rosace *et al.*, 2018), o desenvolvimento de novos compostos à base de fósforo com propriedades de retardança à chama tem vindo a demonstrar que estes são menos tóxicos que os compostos baseados em halogéneos. Sob a ação de uma chama, estes compostos, normalmente ácidos à base de fósforo, transformam-se em ácidos polifosfóricos não voláteis que ao reagir com o substrato têxtil em decomposição, devido à elevada desidratação e esterificação, aumentam a quantidade de carvão formado que age como uma barreira e protege o substrato têxtil tratado (Rosace *et al.*, 2018).

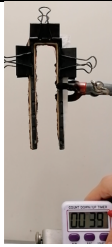
Existem vários tipos de retardantes à chama que se dividem principalmente em duas classes: inorgânicos e orgânicos sendo que os orgânicos podem ser reativos ou não reativos (Ribeiro *et al.*, 2013), sendo que os compostos estudados ao longo deste projeto são compostos orgânicos não reativos, como dito anteriormente no capítulo 2.4.4 do Estado de Arte. Os compostos estudados foram nanopartículas de concentrado proteico com incorporação de um agente funcional rico em fósforo, neste caso, Ácido Fítico ou Lecitina.

A medição das propriedades de propagação da chama de amostras de tecido orientadas verticalmente foi realizada a partir da adaptação da Norma Portuguesa EN ISO 6941:2005, *Têxteis, Comportamento ao fogo, Medição das propriedades de propagação da chama de provetes orientados verticalmente*.

Os resultados obtidos para a medição das propriedades de propagação da chama nas amostras de algodão funcionalizadas com nanopartículas de soro do leite com incorporação do agente funcional são apresentados ao longo deste capítulo. São também apresentados os resultados obtidos, no teste da chama, para um branco (tecido 100% algodão), controlo (tecido funcionalizado apenas com ligante) e 5%WPC (tecido funcionalizado apenas com ligante e nanopartículas de soro do leite), na tabela 8.

Por último é de salientar que apenas se realizou o teste da chama para os tecidos que apresentaram bons resultados de resistência à lavagem no teste de Acid Orange e boas percentagens de fósforo total presente.

Tabela 8 Resultados obtidos a partir da adaptação da Norma Portuguesa EN ISO 6941:2005, para medição das propriedades de propagação da chama para o branco, controlo e 5%WPC, este último antes e após 1 ciclo de lavagem

Amostra	Ciclos de lavagem	Tempo de combustão (s)	Formação de cinzas?	Resultado final
BRANCO	0	38	Não	
CONTROLO	0	36	Não	
5%WPC	0	40	Não	
	1	39	Não	

Os resultados apresentados na tabela 8 demonstram que os tecidos não funcionalizado não apresentam qualquer retardança à chama. Esta conclusão é baseada na não formação de cinzas em nenhuma das condições testadas, tendo ocorrido a combustão de todo o tecido.

Relativamente aos tempos de combustão estes são todos muito próximos, entre 36 e 40 segundos, correspondendo este último tempo à amostra funcionalizada com nanopartículas de soro do leite sem sofrer lavagem, sendo este resultado de esperar, pois como mencionada em Estado de Arte, o soro de leite tem alguma quantidade de fósforo, causando uma pequena retardança à chama.

4.4.1 Nanopartículas de WPC com incorporação de Ácido Fítico (PA)

Na tabela 9 encontram-se representados os valores obtidos para nanopartículas de WPC com incorporação de Ácido Fítico para todas as condições testadas: dois valores de pH da solução, 7 e 8, dois valores de concentração de WPC, 5% e 10%, dois valores de concentração e Lecitina, 25% e 50% e proteína não desnaturada e desnaturada.

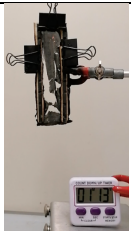
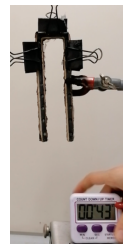
Foram realizadas amostras para perceber a influência destas várias condições na retardança à chama em tecidos de algodão.

Analisando a tabela 9 observa-se que os tecidos funcionalizados com as amostras de nanopartículas de soro do leite com incorporação de Ácido Fítico, antes de sofrerem um ciclo de lavagem, apresentam alguma retardança à chama levando à formação de cinzas, e até mesmo ao não consumo total do tecido quando sujeito à chama.

Estes resultados comprovam os resultados obtidos anteriormente na determinação da quantidade de fósforo presente, em que os tecidos que apresentam maior percentagem de fósforo são os tecidos que apresentam uma maior formação de cinza. Os tecidos após sofrerem um ciclo de lavagem são consumidos na totalidade, contudo tanto para a amostra com 5% de WPC, Ácido Fítico e pH=7 como para a amostra com 5% de WPC, Ácido Fítico e proteína desnaturada, o tempo de combustão da amostra é maior, o que significa que apesar de amostra ser totalmente consumida pela chama e não formar cinzas, este processo de consumo demora mais tempo, comprovando que a pequena quantidade fósforo detetada tem um efeito no teste da chama.

Concluiu-se que para tecidos que sofram ciclos de lavagem as nanopartículas de soro do leite com incorporação de Ácido Fítico não são a melhor opção para proporcionar aos tecidos propriedades de retardança à chama. Contudo para os tecidos que não sofram ciclos de lavagem estas partículas podem ser uma opção promissora.

Tabela 9 Resultados obtidos a partir da adaptação da Norma Portuguesa EN ISO 6941:2005, para medição das propriedades de propagação da chama para os tecidos funcionalizados com nanopartículas de soro do leite com incorporação de Ácido Fítico, para todas as condições testadas antes e após 1 ciclo de lavagem

Amostra	Ciclos de lavagem	Tempo de combustão (s)	Formação de cinzas?	Resultado final
5%WPC+PA pH=7	0	36	Sim	
	1	40	Não	
5%WPC+PA pH=8	0	73	Sim	
	1	45	Não	
5%WPC+PA+ Etanol	0	28	Sim	
	1	43	Não	

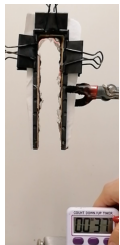
4.4.2 Nanopartículas de WPC com incorporação de Lecitina (Lec)

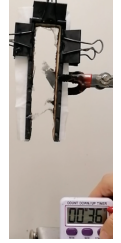
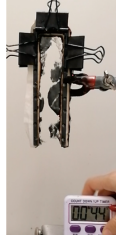
Na tabela 10 encontram-se representados os valores obtidos para nanopartículas de WPC com incorporação de Lecitina para todas as condições testadas: os dois valores de concentração de WPC, 5% e 10%, os dois valores de concentração de Lecitina, 25% e 50%, proteína não desnaturada e desnaturada e as duas concentrações de ligante, 2,5% e 5%.

Foram realizadas amostras para perceber a influência destas várias condições na retardança à chama em tecidos de algodão.

Tabela 10 Resultados obtidos a partir da adaptação da Norma Portuguesa EN ISO 6941:2005, para medição das propriedades de propagação da chama para os tecidos funcionalizados com nanopartículas de soro do leite com incorporação de Ácido Fólico, para todas as condições testadas antes e após 1 ciclo de lavagem

Concentração de Lecitina	Amostra	Ciclos de lavagem	Tempo de combustão (s)	Formação de cinzas?	Resultado final
25% Lecitina	5%WPC	0	35	Sim	
		1	38	Não	
	5%WPC+Etanol*+ 2,5%Lig	0	35	Sim	
		1	39	Não	

	0	31	Sim	
	1	37	Não	
10%WPC+Etanol* +2,5%Lig	0	35	Sim	
	1	33	Sim	
50% Lecitina	0	33	Sim	
	1	52	Não	
5%WPC+Etanol*+ 2,5%Lig	0	32	Sim	

	1	40	Não	
10%WPC+Etanol* +2,5%Lig	0	29	Sim	
	1	36	Sim	
10%WPC+Etanol* +5%Lig	0	29	Sim	
	1	44	Sim	

A partir da análise da tabela 10 observa-se que os tecidos funcionalizados com as amostras de nanopartículas de soro do leite com incorporação de Lecitina, antes de sofrerem um ciclo de lavagem, apresentam alguma retardança à chama, levando à formação de cinzas e apenas à combustão parcial do tecido. Para além disso, existem amostras que mesmo após sofrerem um ciclo de lavagem apresentam propriedades de retardança à chama, quer para a concentração mais baixa de Lecitina, 25%, quer para a mais alta, 50%.

Para a menor concentração de Lecitina, 25%, as amostras antes da lavagem, apresentam boas propriedades de retardança à chama, com formação de cinzas e combustão parcial do tecido

funcionalizado, sendo que a amostra com 10% de WPC, com proteína desnaturada e uma concentração de ligante de 5% apresenta também propriedades de retardança à chama após a um ciclo de lavagem. Estes resultados demonstram que para uma maior concentração de proteína de soro do leite desnaturada e uma maior concentração de ligante, o fósforo presente nos tecidos, que apresenta percentagens mais elevadas nos tecidos, como apresentado no capítulo 4.4 “Determinação do fósforo total presente nos tecidos após funcionalização com as nanopartículas de concentrado proteico de soro de leite com incorporação do agente funcional”, confere ao tecido maiores propriedades de retardança à chama.

Relativamente à maior concentração de Lecitina estudada, 50%, existem duas condições que apresentam boas propriedades de retardança à chama apenas antes da lavagem, sendo estas as amostras com uma concentração de WPC de 5%, tanto com proteína de soro do leite não desnaturada como com proteína desnaturada e uma concentração de ligante de 2,5%. Já as restantes amostras com uma concentração de WPC de 10%, proteína desnaturada e concentrações de ligante de 2,5% e 5% apresentam propriedades de retardança à chama antes e após a realização de um ciclo de lavagem, comprovando também os resultados obtidos no capítulo 4.4 “Determinação do fósforo total presente nos tecidos após funcionalização com as nanopartículas de concentrado proteico de soro de leite com incorporação do agente funcional”, pois estes eram os tecidos que apresentavam maior percentagem de fósforo total.

Concluiu-se assim que as amostras de nanopartículas de soro do leite com incorporação de Lecitina que conferem maiores propriedades de retardança à chama são as amostras com maior concentração de WPC, Lecitina, ligante e com proteína desnaturada, comprovando que quanto maior a quantidade de fósforo presente nos tecidos maior é a retardança à chama dos mesmos.

5. CONCLUSÕES FINAIS

Ao longo de todo o projeto são várias as conclusões retiradas, mas a conclusão principal é que as nanopartículas de soro do leite com a incorporação de agentes funcionais ricos em fósforo, como o Ácido fítico e Lecitina, conferem propriedades de retardança à chama a tecidos 100% algodão.

Quanto ao tamanho médio assim como o seu respetivo índice de dispersividade para as nanopartículas de soro do leite com incorporação de Ácido Fítico o estudo de pH permitiu perceber que para valores muito baixos de pH, apesar de ocorrer formação de partículas estas apresentam uma grande variedade de tamanhos, não se podendo falar então de um tamanho médio de partículas, levando a valores de $\bar{D}$ elevados. O mesmo se pode concluir para amostras de WPI, apresentando todos os valores de pH tamanhos de partículas bastante elevados, exceto para pH 5, mas mesmo este apresenta um valor de $\bar{D}$ acima de 0,5.

A partir do potencial Zeta destas nanopartículas foi possível inferir que os melhores valores de pH para formar nanopartículas são então pH 7 e pH 8 pois apresentam potenciais Zeta elevados, o que confere estabilidade à nanopartícula permitindo que não ocorram modificações da mesma ao longo do tempo, como por exemplo aumento do tamanho, e ao mesmo tempo são as soluções que apresentam nanopartículas com um menor tamanho e população monodispersa.

Foi também possível concluir que a desnaturação da proteína de soro do leite leva a que não ocorra formação de nanopartículas, mas sim apenas de partículas com um tamanho de cerca de 300 nm e um índice de dispersividade de cerca de 0,8. Este valor de $\bar{D}$ tão elevado significa que a amostra se encontra bastante polidispersa permitindo a conclusão que ocorre formação de partículas, contudo com um tamanho muito variado não existindo assim um tamanho médio.

As nanopartículas de soro do leite com incorporação de Lecitina, para uma concentração de 25% Lecitina são um pouco maiores comparativamente a uma concentração de 50%. Concluiu-se que a concentração de Lecitina não tem grande influência no $\bar{D}$ pois esta apresenta uma gama de valores entre 0,2 e 0,3 e tem também influência no potencial Zeta das nanopartículas sendo que o seu aumento provoca um aumento, em módulo, do potencial Zeta que se traduz num aumento de estabilidade das nanopartículas. Para uma concentração de WPC mais elevada, neste caso de 10%, as nanopartículas apresentam tamanhos maiores do que para uma concentração mais baixa, de 5%, assim como valores de $\bar{D}$ e a desnaturação da proteína de soro do leite influencia o tamanho das nanopartículas, apresentando maior diâmetro as nanopartículas com proteína desnaturada. Todavia a desnaturação da proteína não apresenta grande influência no índice de dispersividade, mas provoca um aumento do

potencial Zeta das nanopartículas o que significa um aumento da estabilidade das mesmas. Ainda relativamente à concentração de WPC, foi possível inferir que esta tem influência no potencial Zeta das nanopartículas, sendo que para menores valores de concentração de WPC, os valores de potencial Zeta são maiores e superiores, em módulo, a 25 mV significando que as nanopartículas com esta concentração são mais estáveis do que com concentração mais elevada de WPC.

Através da realização do método Acid Orange foi possível determinar durabilidade da funcionalização dos tecidos. Concluiu-se, para as nanopartículas de soro do leite com incorporação de Ácido Fólico, o pH tem influência na resistência à lavagem da funcionalização e pH neutro não é o valor de pH mais indicado, mas sim pH 6 ou 8. Desnaturação prévia da proteína leva também a uma maior resistência.

Relativamente às nanopartículas de soro do leite com incorporação de Lecitina a concentração de Lecitina presente nas nanopartículas é o fator que tem maior influência na durabilidade da funcionalização sendo que as amostras que apresentam maior durabilidade, isto é, maior resistência a um ciclo de lavagem, são amostras com 25% de concentração de Lecitina e que a desnaturação da proteína de soro do leite, tal como a concentração de ligante, não tem influência na durabilidade da funcionalização de tecidos com nanopartículas de soro do leite com Lecitina incorporada.

A determinação do fósforo total presente nos tecidos permitiu concluir para as nanopartículas de soro do leite com incorporação de Ácido Fólico, que o pH tem influência na quantidade de fósforo presente nos tecidos após funcionalização e que após um ciclo de lavagem praticamente todo o fósforo presente antes da lavagem desaparece. A desnaturação da proteína de soro do leite tem influência também na percentagem de fósforo total presente, mas apenas nos tecidos que não sofreram um ciclo de lavagem o que leva a concluir que as nanopartículas de soro do leite não são a melhor opção para encapsular fósforo e sua aplicação num substrato têxtil, principalmente para tecidos que necessitem de ser submetidos a ciclos de lavagem durante o seu ciclo de vida.

Relativamente às nanopartículas de soro do leite com incorporação de Lecitina concluiu-se que tanto antes como após um ciclo de lavagem para maiores concentrações de Lecitina existe uma maior quantidade de fósforo total presente nos tecidos para as várias condições testadas. A concentração de WPC presente na amostra tem também influência na percentagem de fósforo presente, antes e após um ciclo de lavagem, e para maiores concentrações de WPC e Lecitina existe maior quantidade de fósforo. Relativamente à desnaturação da proteína de soro do leite esta provoca uma diminuição da percentagem de fósforo total presente, antes e após os tecidos funcionalizados com nanopartículas com 5% de WPC e 25% ou 50% de Lecitina e 2,5% de ligante sofrerem um ciclo de lavagem. Por último relativamente a este assunto, auferiu-se que o aumento da concentração de ligante leva a um aumento da percentagem de

fósforo total presente nos tecidos após funcionalização com nanopartículas com 10% de WPC, com proteína desnaturada e concentrações de 25% ou 50% de Lecitina.

A medição das propriedades de propagação da chama de amostras de tecido orientadas verticalmente levou à conclusão para nanopartículas de soro do leite com incorporação de Ácido Fólico que estas não são a melhor opção para proporcionar aos tecidos propriedades de retardança à chama. Contudo para os tecidos que não sofram ciclos de lavagem estas partículas podem ser uma opção promissora.

Já relativamente as amostras de nanopartículas de soro do leite com incorporação de Lecitina concluiu-se que as amostras que conferem maiores propriedades de retardança à chama são as amostras com maior concentração de WPC, Lecitina, ligante e com proteína desnaturada, comprovando que quanto maior a quantidade de fósforo presente nos tecidos maior é o potencial de retardança à chama dos mesmos.

BIBLIOGRAFIA

- Alongi, J., Carletto, R. A., Bosco, F., Carosio, F., Di Blasio, A., Cuttica, F., Malucelli, G. (2014). Caseins and hydrophobins as novel green flame retardants for cotton fabrics. *Polymer Degradation and Stability*, 99(1), 111–117.
- ANILACT. (2018a). “Leite – Produto Nacional De Excelência”. Consultado a 26 de março, 2019, em www.anilact.pt/info/actual/sector/item/1854-leite-produto-nacional-de-excelencia
- ANILACT. (2018b). Produção de leite mantém volume em 2017. Consultado a 26 de março, 2019, em www.anilact.pt/info/actual/sector/item/2329-producao-de-leite-mantem-volume-em-2017
- ATP. (2018). Associação Têxtil e Vestuário de Portugal. Consultado a 3 de junho, 2019, em www.atp.pt/gca/index.php?id=18
- Azevedo, B. M. de B. de. (2015). Ultrafiltração de Concentrados de Soro de Leite de Mistura para Fabrico de Requeijão, 80.
- Bosco, F., Carletto, R. A., Alongi, J., Marmo, L., Di Blasio, A., & Malucelli, G. (2013). Thermal stability and flame resistance of cotton fabrics treated with whey proteins. *Carbohydrate Polymers*, 94(1), 372–377.
- Broadbent, A. D. (2001). Basic principles of textile coloration. Society of Dyers & Colourists.
- Castro, M., & Araújo, M. de. (1986). Manual de Engenharia Têxtil, vol. II. *Gulbenkian, Lisbon*.
- CITEVE. (2012). Indústria Têxtil e do Vestuário: Roadmap para a Inovação 2012-2020. *Inatec (Intelligence em Tecnologias e Materiais Avançados)*, 56.
- Eljarrat, E., & Barceló, D. (2011). *Brominated flame retardants* (Vol. 16). Springer Science & Business Media.
- Fletcher, K. (2013). *Sustainable fashion and textiles: design journeys*. Routledge.
- Gonçalves, J. (2013). Estudo da influência de nanotubos de carbono nas propriedades de revestimentos de poliuretano. Dissertação de Mestrado integrado em Engenharia de Materiais, Universidade do Minho, <http://hdl.handle.net/1822/37834>.
- Gouveia, L. R. F. (2016). Produtos lácteos fermentados à base de soro de leite de ovino. Relatório de estágio, Escola Superior Agrária de Coimbra.
- Gutarowska, B., & Michalski, A. (2012). Microbial degradation of woven fabrics and protection against biodegradation. In *Woven fabrics*. IntechOpen.
- Hielscher – Tecnologia de Ultra-Som. (2019). Consultado a 5 de fevereiro, 2019, em www.hielscher.com/pt/ultrasonic-homogenizers-for-liquid-processing-3.htm
- Joshi, M., & Adak, B. (2018). *Advances in Nanotechnology Based Functional, Smart and Intelligent*

- Textiles: A Review. Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology.* Elsevier Ltd.
<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803581-8.10471-0>
- Magalhães, A. P. S. A. de. (2015). *Atividade antimicrobiana em têxteis*. Faculdade de Farmácia Universidade do Porto, Portugal. Consultado em <https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/81097/2/36960.pdf>
- Malvern Instruments. (2019). Consultado a 2 de fevereiro, 2019, em www.malvernpanalytical.com/br/products/technology/light-scattering/dynamic-light-scattering
- Mertins, O., Sebben, M., Schneider, P. H., Pohlmann, A. R., & Silveira, N. P. da. (2008). Caracterização da pureza de fosfatidilcolina da soja através de RMN de ¹H e de ³¹P. *Química Nova. São Paulo. Vol. 31, n. 7 (2008), p. 1856-1859.*
- Milk, N. D. R. Y. (2019). Production of Dairy products in the U.S.A.
- Miranda, R. M. dos S. (2018). Formulação de uma bebida à base de soro de leite com péptidos bioativos. Dissertação de Mestrado em Engenharia Alimentar, Instituto Superior de Agronomia, Universidade de Lisboa, <http://hdl.handle.net/10400.5/15863>.
- Miyada, F. H., Sanches, R. A., Mantovani, W., & Ramos, J. B. (2009). Tratamento Anti-Chama em Materiais Têxteis. Universidade de São Paulo.
- Montazer, M., & Harifi, T. (2018). Nanoencapsulation techniques for textile finishing. *Nanofinishing of Textile Materials*, 295–310. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-101214-7.00019-4>
- Oatway, L., Vasanthan, T., & Helm, J. H. (2001). Phytic acid. *Food Reviews International*, 17(4), 419-431.
- Park, Y.W., Haenlein, G.F.W. (2013). Milk and Dairy Products in Human Nutrition: Production, Composition and Health. John Wiley & Sons.
- Paula, J. C. J., Carvalho, A. F. de, & Furtado, M. M. (2009). Princípios básicos de fabricação de queijo: do histórico à saga. *Revista Do Instituto de Laticínios Cândido Tostes*, 64(367/368), 19–25.
- Pei, Y., Wan, J., You, M., McClements, D. J., Li, Y., & Li, B. (2019). Impact of whey protein complexation with phytic acid on its emulsification and stabilization properties. *Food Hydrocolloids*, 87, 90–96.
- Ribeiro, L. M., Ladchumananandasivam, R., Galvão, A. O., & Belarmino, D. D. (2013). Flamabilidade e retardança de chama do compósito: poliéster insaturado reforçado com fibra de abacaxi (PALF). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Laboratório de Engenharia Têxtil, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- Rosace, G., Castellano, A., Trovato, V., Iacono, G., & Malucelli, G. (2018). Thermal and flame retardant behaviour of cotton fabrics treated with a novel nitrogen-containing carboxyl-functionalized

- organophosphorus system. *Carbohydrate Polymers*, 196, 348–358.
- Scholfield, C. R. (1981). Composition of soybean lecithin. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 58(10), 889–892.
- Silva, M. V, Rodrigues, A. M., Cardoso, V. V, Ferreira, E., Benoliel, M. J., & Almeida, C. M. (2014). Retardantes de chama bromados: Éteres difenílicos polibromados (PBDEs). *Acta Farmacêutica Portuguesa*, 3(1), 67–78.
- Sinclair, R. (2014). *Textiles and fashion: materials, design and technology*. Elsevier.
- Stoppa, M., & Chiolerio, A. (2014). Wearable electronics and smart textiles: a critical review. *Sensors*, 14(7), 11957–11992.
- Troficolor Têxteis. Processos Têxteis. (2013).
- Uso do soro de leite na indústria de laticínios. (2019). Consultado a 2 de fevereiro, 2019, em <https://cienciadoleite.com.br/noticia/3095/uso-do-soro-de-leite-na-industria-de-laticinios>
- Van Nieuwenhuyzen, W. (1976). Lecithin production and properties. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 53(6 Part2), 425–427.
- Yadav, J. S. S., Yan, S., Pilli, S., Kumar, L., Tyagi, R. D., & Surampalli, R. Y. (2015). Cheese whey: A potential resource to transform into bioprotein, functional/nutritional proteins and bioactive peptides. *Biotechnology Advances*, 33(6), 756–774.

ANEXO A – TAMANHO, ÍNDICE DE DISPERSIVIDADE (θ) E POTENCIAL ZETA (ζ) DAS NANOPARTÍCULAS DE CONCENTRADO PROTEICO DE SORO DE LEITE COM INCORPORAÇÃO DE ÁCIDO FÍTICO

Ao longo do projeto foram vários os estudos realizados até chegar a um bom resultado. De seguida são apresentados todos os resultados obtidos ao longo do projeto para o tamanho, índice de dispersividade (θ) e potencial Zeta (ζ) das nanopartículas de soro do leite com incorporação de Ácido Fítico.

A tabela 11 apresenta os valores obtidos para os controlos realizados para o estudo de pH das amostras de nanopartículas de soro do leite com incorporação de Ácido Fítico, isto é, nanopartículas apenas com o acerto de pH sem incorporação de Ácido Fítico.

Tabela 11 Valores de tamanho do diâmetro e respetivo índice de dispersividade (θ) obtidos a partir de DLS das nanopartículas de soro do leite apenas com acerto de pH, sem incorporação de Ácido Fítico

Nome da amostra	pH	Tamanho do diâmetro (nm)	Tamanho médio	θ	θ média
5% WPC Controlo	5	218,8	216,8	0,235	0,243
		212,8		0,239	
		218,8		0,256	
	6	186,6	188,3	0,197	0,186
		187,6		0,161	
		190,8		0,199	
	7	171,8	172,2	0,196	0,175
		172,0		0,159	
		172,8		0,17	
	8	195,2	196,7	0,263	0,238
		197,0		0,246	
		197,9		0,206	
5% WPI Controlo	5	1002	1005,9	1,000	1,000
		1049		1,000	
		966,8		1,000	
	6	325,0	319,1	0,48	0,475
		310,3		0,45	
		321,9		0,496	
	7	393,0	365,1	0,598	0,549
		372,1		0,57	
		330,2		0,479	
	8	251,5	250,6	0,244	0,269
		252,7		0,281	
		247,7		0,282	

A tabela 12 apresenta os valores obtidos a partir de DLS para todas as amostras de nanopartículas de soro do leite com incorporação de Ácido Fólico.

Tabela 12 Valores de tamanho do diâmetro e respetivo índice de dispersividade ($\mathfrak{D}$) obtidos a partir de DLS das nanopartículas de soro do leite com incorporação de Ácido Fólico de todas as amostras

Nome da amostra	pH	Tamanho do diâmetro (nm)	Tamanho médio	$\mathfrak{D}$	$\mathfrak{D}$ média
5% WPC+PA	3,5	2713,0	2141,5	1,000	1,000
		1570,0		1,000	
	5	202,3	195,3	0,323	0,229
		192,1		0,193	
		191,4		0,17	
	6	180,3	180,3	0,217	0,177
		180,4		0,164	
		180,1		0,150	
	7	194,2	193,2	0,197	0,164
		191,1		0,149	
		194,3		0,147	
	8	238,3	239,2	0,259	0,261
		237,9		0,262	
		241,3		0,263	
5% WPI+PA	3,5	462,8	406,0	0,696	0,592
		399,5		0,573	
		355,6		0,508	
	5	976,7	557,8	1,000	0,698
		413,4		0,642	
		283,3		0,452	
	6	371,3	195,3	0,619	0,575
		381,7		0,624	
		290,7		0,483	
	7	627,9	521,3	0,949	0,782
		504,7		0,757	
		431,2		0,641	
	8	419,3	415,3	0,509	0,499
		416,2		0,534	
		410,3		0,454	
5% WPI+PA+ETANOL	8	303,2	295,8	0,786	0,760
		311,9		0,714	
		272,3		0,781	

São agora apresentados todos os resultados obtidos ao longo do projeto para o potencial Zeta das nanopartículas de soro do leite com incorporação de Ácido Fólico. De salientar que apenas se mediu o

potencial Zeta das amostras que apresentavam um bom resultado no tamanho do diâmetro e σ das nanopartículas de soro do leite com Ácido Fítico incorporado.

A tabela 13 apresenta os valores obtidos para os controlos realizados para o estudo de pH das amostras de nanopartículas de soro do leite com incorporação de Ácido Fítico, isto é, nanopartículas apenas com o acerto de pH sem incorporação de Ácido Fítico.

Tabela 13 Valores potencial Zeta obtidos a partir de DLS das nanopartículas de soro do leite apenas com acerto de pH, sem incorporação de Ácido Fítico

Nome da amostra	pH	Potencial Zeta (mV)	Potencial Zeta médio
5% WPC Controlo	5	-16,9	-17,4
		-18,5	
		-16,9	
	6	-25,9	-25,0
		-24,0	
		-25,2	
	7	-30,4	-29,3
		-29,4	
		-28,2	
	8	-26,7	-28,5
		-28,2	
		-30,5	

A tabela 14 apresenta os valores obtidos a partir de DLS para todas as amostras de nanopartículas de soro do leite com incorporação de Ácido Fítico.

Tabela 14 Valores de potencial Zeta obtidos a partir de DLS das nanopartículas de soro do leite com incorporação de Ácido Fítico de todas as amostras

Nome da amostra	pH	Potencial Zeta (mV)	Potencial Zeta médio
5% WPC+PA	5	-25,1	-24,1
		-25,2	
		-22	
	6	-32,4	-34,4
		-35,5	
		-35,2	
	7	-42,5	-42,5
		-41,8	
		-43,2	
	8	-40,9	-42,2
		-42,9	
		-42,9	

ANEXO B – TAMANHO, ÍNDICE DE DISPERSIVIDADE (Đ) E POTENCIAL ZETA (ζ) DAS NANOPARTÍCULAS DE CONCENTRADO PROTEICO DE SORO DE LEITE COM INCORPORAÇÃO DE LECITINA

Ao longo do projeto foram vários os estudos realizados até chegar a um bom resultado. De seguida são apresentados todos os resultados obtidos ao longo do projeto para o tamanho, índice de dispersividade (Đ) e potencial Zeta (ζ) das nanopartículas de soro do leite com incorporação de Lecitina.

A tabela 15 apresenta os valores obtidos a partir de DLS para todas as amostras de nanopartículas de soro do leite com incorporação de Lecitina.

Tabela 15 Valores de tamanho do diâmetro e respetivo índice de dispersividade (Đ) obtidos a partir de DLS das nanopartículas de soro do leite com incorporação de Lecitina de todas as amostras

Concentração de Lecitina	Nome da amostra	Tamanho do diâmetro (nm)	Tamanho médio	Đ	Đ média
25% Lecitina	5% WPC	130,6	129,9	0,199	0,199
		128,7		0,209	
		130,4		0,189	
	5% WPC+ Etanol*	282,9	283,1	0,199	0,197
		285,0		0,199	
		281,4		0,193	
	10% WPC+ Etanol*	352,6	353,9	0,232	0,231
		348,0		0,219	
		361,0		0,241	
50% Lecitina	5% WPC	129,5	128,4	0,182	0,189
		128,1		0,198	
		127,6		0,186	
	5% WPC+ Etanol*	250,3	250,8	0,225	0,206
		249,4		0,193	
		252,7		0,201	
	10% WPC+ Etanol*	321,4	316,4	0,281	0,292
		314,8		0,294	
		313,1		0,302	

São agora apresentados todos os resultados obtidos ao longo do projeto para o potencial Zeta de nanopartículas de soro do leite com incorporação de Lecitina.

A tabela 16 apresenta os valores obtidos a partir de DLS para todas as amostras de nanopartículas de soro do leite com incorporação de Lecitina.

Tabela 16 Valores de potencial Zeta obtidos a partir de DLS das nanopartículas de soro do leite com incorporação de Lecitina de todas as amostras

Concentração de Lecitina	Nome da amostra	Potencial Zeta (mV)	Potencial Zeta médio
25% Lecitina	5% WPC	-22,8	-23,0
		-23,2	
		-23,1	
	5% WPC+ Etanol*	-24,3	-26,0
		-25,4	
		-28,2	
	10% WPC+ Etanol*	-22,0	-22,0
		-22,2	
		-21,7	
50% Lecitina	5% WPC	-22,7	-24,8
		-25,9	
		-25,8	
	5% WPC+ Etanol*	-30,6	-29,1
		-28,9	
		-27,7	
	10% WPC+ Etanol*	-23,1	-23,5
		-23,8	
		-23,5	

ANEXO C – DURABILIDADE DA FUNCIONALIZAÇÃO DOS TECIDOS COM AS NANOPARTÍCULAS DE CONCENTRADO PROTEICO DE SORO DE LEITE COM INCORPORAÇÃO DO ÁCIDO FÍTICO

Neste anexo são apresentados todos os resultados obtidos ao longo do projeto para a durabilidade da funcionalização dos tecidos com as nanopartículas de soro do leite com incorporação de Ácido Fítico.

De salientar que apenas se realizou o método Acid Orange das amostras que apresentavam um bom resultado no tamanho do diâmetro, de $\bar{D}$ e de potencial Zeta das nanopartículas de soro do leite com Ácido Fítico incorporado.

A tabela 17 apresenta as absorvâncias obtidas através de espectroscopia ultravioleta-visível com um comprimento de onda de 484 nm para todas as amostras de nanopartículas de soro do leite com incorporação de Ácido Fítico. Os valores de ΔAbs e σ foram calculados de acordo com a equação 1 e 2, respetivamente.

$$\Delta Abs = MédiaAbs_{controlo} - MédiaAbs_{amostra} \quad \text{Equação 1}$$

$$\sigma = \sqrt{Desvio\ padrão_{controlo}^2 + Desvio\ padrão_{amostra}^2} \quad \text{Equação 2}$$

Tabela 17 Valores de absorvâncias obtidos através de espectroscopia ultravioleta-visível com um comprimento de onda de 484 nm para todas as amostras de nanopartículas de soro do leite com incorporação de Ácido Fítico após realização do método Acid Orange

Nome da amostra	Ciclos de Lavagem	Abs	Média Abs	Desvio padrão	Δ Abs	σ
Controlo	0	1,499	1,487	0,018	—	—
		1,474				
	1	1,512	1,522	0,014	—	—
		1,532				
5% WPC+PA pH=6	0	1,178	1,167	0,016	0,320	0,024
		1,156				
	1	0,927	0,998	0,100	0,525	0,101
		1,068				
5% WPC+PA pH=7	0	1,267	1,279	0,017	0,208	0,025
		1,291				
	1	1,273	1,302	0,040	0,221	0,043
		1,330				
5% WPC+PA pH=8	0	1,374	1,346	0,040	0,141	0,043
		1,318				
	1	0,975	1,004	0,041	0,518	0,043
		1,033				
5% WPC+PA+Etanol	0	1,289	1,296	0,010	0,287	0,001
		1,303				
	1	0,851	0,849	0,003	0,716	0,006
		0,847				

ANEXO D – DURABILIDADE DA FUNCIONALIZAÇÃO DOS TECIDOS COM AS NANOPARTÍCULAS DE CONCENTRADO PROTEICO DE SORO DE LEITE COM INCORPORAÇÃO DE LECITINA

Neste anexo são apresentados todos os resultados obtidos ao longo do projeto para a durabilidade da funcionalização dos tecidos de nanopartículas de soro do leite com incorporação de Lecitina.

A tabela 18 apresenta as absorvâncias obtidas através de espectroscopia ultravioleta-visível com um comprimento de onda de 484 nm para todas as amostras de nanopartículas de soro do leite com incorporação de Lecitina. Como estes valores são tratados sempre da mesma maneira, como demonstrado no Anexo C, serão apresentados apenas os resultados obtidos após o tratamento dos dados.

Tabela 18 Valores de absorvâncias obtidos através de espectroscopia ultravioleta-visível com um comprimento de onda de 484 nm para todas as amostras de nanopartículas de soro do leite com incorporação de Ácido Fólico após realização do método Acid Orange

Concentração de Lecitina	Nome da amostra	Ciclos de lavagem	ΔAbs	σ
25% Lecitina	5% WPC	0	0,592	0,001
		1	0,627	0,006
	5% WPC+ Etanol*+2,5%Lig	0	0,599	0,011
		1	0,653	0,040
	10% WPC+ Etanol*+2,5%Lig	0	0,775	0,044
		1	0,881	0,026
	10% WPC+ Etanol*+5%Lig	0	0,745	0,046
		1	0,852	0,073
50% Lecitina	5% WPC	0	0,694	0,029
		1	0,785	0,088
	5% WPC+ Etanol*+2,5%Lig	0	0,604	0,012
		1	0,796	0,027
	10% WPC+ Etanol*+2,5%Lig	0	0,630	0,020
		1	0,720	0,084
	10% WPC+ Etanol*+5%Lig	0	0,732	0,034
		1	0,721	0,051

ANEXO E – DETERMINAÇÃO DO FÓSFORO TOTAL PRESENTE NOS TECIDOS APÓS FUNCIONALIZAÇÃO COM AS NANOPARTÍCULAS DE CONCENTRADO PROTEICO DE SORO DE LEITE COM INCORPORAÇÃO DE AGENTE FUNCIONAL – CURVAS DE CALIBRAÇÃO

Neste anexo são apresentados valores das absorvâncias medidas e respectivas curvas de calibração para concentrações de fósforo conhecidas de modo a posteriormente determinar as percentagens de fósforo total presente nos tecidos.

Realizaram-se duas curvas de calibração, uma com as concentrações de 10µg, 20µg, 30µg, 40µg, 50µg e 60µg de pentóxido de fósforo por mililitro e outra com a concentração de 5µg, 10µg, 15µg, 20µg, 25µg e 30µg de pentóxido de fósforo por mililitro. Esta última foi necessária para se ter uma maior sensibilidade para valores de baixa concentração de fósforo.

Estabeleceu-se a curva de calibração marcando os valores das absorvâncias medidas, corrigidas com o valor do ensaio em branco, contra as concentrações das soluções padrão de fosfato, obtendo os valores apresentados nas tabelas 19 e 20, para as primeiras e segundas concentrações respetivamente. As curvas de calibração assim como respetivas retas encontram-se representadas nas figuras 37 e 38.

As leituras das absorvâncias de cada solução foram obtidas através de espectroscopia ultravioleta-visível a um comprimento de onda de 430nm ± 2nm.

Os valores de ΔAbs foram calculados de acordo com a equação 3.

$$\Delta Abs = MédiaAbs_{amostra} - MédiaAbs_{branco} \quad \text{Equação 3}$$

Tabela 19 Valores das absorvâncias medidas, através de espectroscopia ultravioleta-visível a um comprimento de onda de 430nm $\pm$ 2nm, corrigidas com o valor do ensaio em branco, contra as concentrações das soluções padrão de fosfato

Concentração da amostra ($\mu\text{g/mL}$)	Abs	Média Abs	ΔAbs
0 (Branco)	0,043	0,043	0
	0,042		
10	0,233	0,235	0,193
	0,237		
20	0,346	0,347	0,304
	0,347		
30	0,586	0,589	0,547
	0,592		
40	0,739	0,740	0,698
	0,741		
50	0,955	0,965	0,923
	0,975		
60	1,045	1,045	1,003
	1,045		

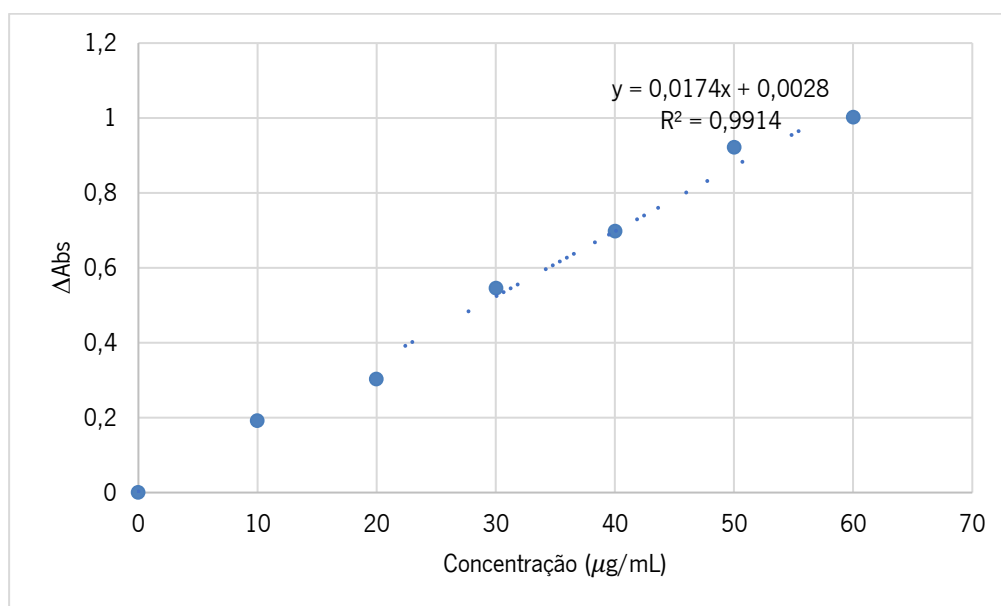


Figura 37 Curva de calibração obtida a partir dos valores das absorvâncias medidas, através de espectroscopia ultravioleta-visível a um comprimento de onda de 430nm $\pm$ 2nm, corrigidas com o valor do ensaio em branco, contra as concentrações das soluções padrão de fosfato.

Tabela 20 Valores das absorvâncias medidas, através de espectroscopia ultravioleta-visível a um comprimento de onda de 430nm $\pm$ 2nm, corrigidas com o valor do ensaio em branco, contra as concentrações das soluções padrão de fosfato

Concentração da amostra ($\mu\text{g/mL}$)	Abs	Média Abs	ΔAbs
0 (Branco)	0,047	0,047	0
	0,047		
5	0,151	0,152	0,105
	0,152		
10	0,243	0,243	0,196
	0,243		
15	0,341	0,339	0,292
	0,337		
20	0,424	0,424	0,377
	0,424		
25	0,519	0,519	0,472
	0,519		
30	0,625	0,625	0,578
	0,624		

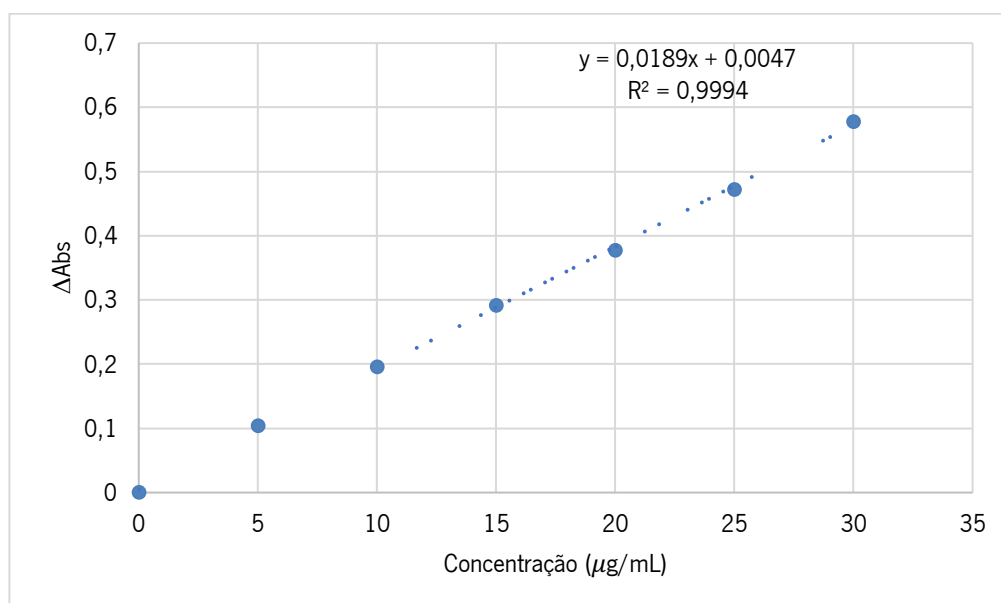


Figura 38 Curva de calibração obtida a partir dos valores das absorvâncias medidas, através de espectroscopia ultravioleta-visível a um comprimento de onda de 430nm $\pm$ 2nm, corrigidas com o valor do ensaio em branco, contra as concentrações das soluções padrão de fosfato.

ANEXO F – DETERMINAÇÃO DO FÓSFORO TOTAL PRESENTE NOS TECIDOS APÓS FUNCIONALIZAÇÃO COM AS NANOPARTÍCULAS DE CONCENTRADO PROTEICO DE SORO DE LEITE COM INCORPORAÇÃO DE ÁCIDO FÍTICO

Neste anexo são apresentados todos os resultados obtidos ao longo do projeto para a percentagem de fósforo total presente nos tecidos após funcionalização com nanopartículas de soro do leite com incorporação de Ácido Fítico.

Os resultados aqui representados foram obtidos a partir da adaptação da Norma Portuguesa 1842-1:2008, *Carnes e produtos - Determinação total de fósforo*. No final de todo o procedimento descrito anteriormente no capítulo Materiais e Métodos mediram-se as absorvâncias no espectrofotómetro UV-visível, a um comprimento de onda de $430\text{nm} \pm 2\text{nm}$, de todas as soluções, em duplicado.

Após obtenção das absorvâncias para cada amostra os resultados foram tratados da seguinte forma:

1. Após obter as absorvâncias de todas as amostras, sendo que todas as amostras foram realizadas em duplicado e posteriormente as absorvâncias medidas em duplicado, calculou-se a média das mesmas.
2. A partir da média das absorvâncias calculou-se a concentração de fósforo a que corresponde usando a reta obtida na curva de calibração de menores concentrações, de fósforo, $y = 0,0189x + 0,0047$, em ordem a x.
3. Como as cinzas obtidas após incineração dos tecidos foram submetidas a várias diluições foi necessário calcular as concentrações intermédias até chegar a concentração final, isto é, após obter a concentração de fósforo na amostra, como descrito no ponto 2, esta é multiplicada por 50 e posteriormente dividida por 10.
4. Após se obter o valor da concentração de fósforo na solução intermédia, determina-se a massa de fósforo nas cinzas, M de P nas cinzas, a partir da equação 4.

$$M \text{ de P nas cinzas} = \frac{C. \text{sol. intermédia} \times 100}{1000} \quad \text{Equação 4}$$

5. A massa obtida no ponto 4 é posteriormente corrigida com a massa correspondente ao controlo, M.
6. Por último, determina-se a percentagem total de fósforo presente no tecido, %P no tecido, a partir da equação 5.

$$\%P \text{ no tecido} = \frac{M \div 1000}{\text{massa do tecido}} \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

Tabela 21 Valores obtidos a partir da adaptação da Norma Portuguesa 1842-1:2008 para determinação do fósforo total presente nos tecidos após funcionalização com nanopartículas de soro do leite com incorporação de Ácido Fítico para todas as amostras

Nome da amostra	Ciclos de lavagem	Massa de fósforo nas cinzas (mg)	% de fósforo total no tecido	σ
Controlo 2,5%Lig	0	1,704	0,000	0,000
	1	1,572	0,000	0,000
5% WPC+PA+2,5%Lig pH=7	0	12,004	0,183	0,012
	1	1,942	0,007	0,002
5% WPC+PA+2,5%Lig pH=8	0	7,405	0,101	0,003
	1	1,783	0,004	0,002
5% WPC+PA+Etanol+2,5Lig	0	13,014	0,200	0,004
	1	1,717	0,003	0,002

ANEXO G – DETERMINAÇÃO DO FÓSFORO TOTAL PRESENTE NOS TECIDOS APÓS FUNCIONALIZAÇÃO COM AS NANOPARTÍCULAS DE CONCENTRADO PROTEICO DE SORO DE LEITE COM INCORPORAÇÃO DE LECITINA

Neste anexo são apresentados todos os resultados obtidos ao longo do projeto para a percentagem de fósforo total presente nos tecidos após funcionalização com nanopartículas de soro do leite com incorporação de Lecitina.

Os resultados aqui representados foram obtidos a partir da adaptação da Norma Portuguesa 1842-1:2008, *Carnes e produtos - Determinação total de fósforo*. No final de todo o procedimento descrito anteriormente no capítulo Materiais e Métodos mediram-se as absorvâncias no espectrofotómetro UV-visível, a um comprimento de onda de $430\text{nm} \pm 2\text{nm}$, de todas as soluções, em duplicado.

Após obtenção das absorvâncias para cada amostra os resultados foram tratados de acordo com o descrito anteriormente no Anexo F de modo a obter os resultados apresentados na tabela 22.

Tabela 22 Valores obtidos a partir da adaptação da Norma Portuguesa 1842-1:2008 para determinação do fósforo total presente nos tecidos após funcionalização com nanopartículas de soro do leite com incorporação de Lecitina, para todas as amostras

Concentração de Lecitina	Nome da amostra	Ciclos de lavagem	Massa de fósforo nas cinzas (mg)	% de fósforo total no tecido	σ
	Controlo 5%Lig	0	1,175	0,000	0,000
		1	1,267	0,000	0,000
25% Lecitina	5% WPC+2,5%Lig	0	4,105	0,043	0,004
		1	2,736	0,021	0,003
	5% WPC+ Etanol*+2,5%Lig	0	3,880	0,034	0,002
		1	2,564	0,016	0,003
	10% WPC+ Etanol*+2,5%Lig	0	7,127	0,083	0,002
		1	3,986	0,039	0,003
	10% WPC+ Etanol*+5%Lig	0	7,537	0,098	0,004
		1	4,138	0,044	0,002
50% Lecitina	5% WPC	0	5,765	0,072	0,002
		1	3,225	0,029	0,003
	5% WPC+ Etanol*+2,5%Lig	0	5,527	0,058	0,002
		1	2,742	0,019	0,003
	10% WPC+ Etanol*+2,5%Lig	0	11,810	0,151	0,004
		1	4,733	0,048	0,003
	10% WPC+ Etanol*+5%Lig	0	9,998	0,144	0,005
		1	5,342	0,060	0,004