

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: **2015.07.05**

(30) Prioridade(s):

(43) Data de publicação do pedido: **2017.01.05**

(45) Data e BPI da concessão: **2020.10.28**
214/2020

(73) Titular(es):

UNIVERSIDADE DO MINHO

LARGO DO PAÇO 4704-553 BRAGA

PT

(72) Inventor(es):

CARLOS JOSÉ MACEDO TAVARES

JULIANA FILIPA GOUVEIA MARQUES

PT

PT

(74) Mandatário:

ANABELA TEIXEIRA DE CARVALHO

EDIFÍCIO NET - RUA DE SALAZARES, N.º 842 4149-002
PORTO

PT

(54) Epígrafe: **MICRO OU NANOCÁPSULAS COM PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS PARA LIBERTAÇÃO CONTROLADA DE AGENTES DIFUSORES E RESPECTIVO MÉTODO DE OBTENÇÃO**

(57) Resumo:

A PRESENTE DIVULGAÇÃO INSERE-SE NO DOMÍNIO DE PRODUÇÃO DE REVESTIMENTOS FUNCIONAIS PARA A LIBERTAÇÃO CONTROLADA DE AGENTES VOLÁTEIS. MAIS ESPECIFICAMENTE, CONSISTE EM CÁPSULAS, EM PARTICULAR MICROCÁPSULAS OU NANOCÁPSULAS FUNCIONALIZADAS QUIMICAMENTE COM NANO MATERIAIS FOTOCATALÍTICOS NA SUPERFÍCIE INTERNA OU EXTERNA DA PAREDE DA CÁPSULA, QUE POR AÇÃO SOLAR OU LUZ ARTIFICIAL COM O MESMO ESPECTRO DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA, LIBERTAM O AGENTE DIFUSOR/AGENTE ATIVO, SENDO ESTE UM VAPOR, LÍQUIDO OU SÓLIDO. A PRESENTE DIVULGAÇÃO DIZ ASSIM RESPEITO A UMA CÁPSULA PARA TRANSPORTAR UM AGENTE ATIVO COM PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS, COM UM DIÂMETRO EXTERNO ENTRE 0.1-500 MICRÓMETROS, EM QUE A CÁPSULA É FORMADA POR UMA PAREDE E UM NÚCLEO PARA ALOJAR O AGENTE DIFUSOR. A PRESENTE DIVULGAÇÃO TAMBÉM DIZ RESPEITO A UM MÉTODO DE OBTENÇÃO DAS CÁPSULAS AGORA DIVULGADAS. AS APLICAÇÕES VISAM A ÁREA FARMACÊUTICA, BIOTECNOLOGIA, ENGENHARIA CIVIL, SANITÁRIA, AGROQUÍMICA, AUTOMÓVEL E ALIMENTAR.

R E S U M O

MICRO OU NANOCÁPSULAS COM PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS PARA LIBERTAÇÃO CONTROLADA DE AGENTES DIFUSORES E RESPECTIVO MÉTODO DE OBTENÇÃO

A presente divulgação insere-se no domínio de produção de revestimentos funcionais para a libertação controlada de agentes voláteis. Mais especificamente, consiste em cápsulas, em particular microcápsulas ou nanocápsulas funcionalizadas quimicamente com nano materiais fotocatalíticos na superfície interna ou externa da parede da cápsula, que por ação solar ou luz artificial com o mesmo espectro de radiação eletromagnética, libertam o agente difusor/agente ativo, sendo este um vapor, líquido ou sólido. A presente divulgação diz assim respeito a uma cápsula para transportar um agente ativo com propriedades fotocatalíticas, com um diâmetro externo entre 0.1-500 μm , em que a cápsula é formada por uma parede e um núcleo para alojar o agente difusor. A presente divulgação também diz respeito a um método de obtenção das cápsulas agora divulgadas. As aplicações visam a área farmacêutica, biotecnologia, engenharia civil, sanitária, agroquímica, automóvel e alimentar.

D E S C R I Ç Ã O

MICRO OU NANOCÁPSULAS COM PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS PARA LIBERTAÇÃO CONTROLADA DE AGENTES DIFUSORES E RESPECTIVO MÉTODO DE OBTENÇÃO

Domínio técnico

[0001] A presente divulgação insere-se no domínio de produção de revestimentos funcionais para a libertação controlada de agentes voláteis. Mais especificamente, consiste em cápsulas, em particular microcápsulas ou nanocápsulas funcionalizadas quimicamente com nano materiais fotocatalíticos na superfície interna ou externa da parede da cápsula, que por ação solar ou luz artificial com o mesmo espectro de radiação eletromagnética, liberta o agente difusor/agente ativo, sendo este um vapor, líquido ou sólido.

[0002] As aplicações visam a área farmacêutica, biotecnologia, engenharia civil, sanitária, agroquímica, automóvel e alimentar.

Estado da técnica

[0003] A presente divulgação consiste numa tecnologia de materiais heteroestruturados com a capacidade de difundir por ativação solar determinados agentes encapsulados em microcápsulas ou nanocápsulas funcionalizadas com nano materiais fotocatalíticos. Os nano materiais fotocatalíticos podem ser nano estruturas, como nanotubos, nanopartículas, nanofibras ou pontos quânticos, dependendo da funcionalidade

pretendida. Os agentes ou produtos a libertar podem estar encapsulados nas microcápsulas ou nanocápsulas poliméricas, numa fase sólida, líquida ou vapor. Por ativação solar, ou por outra radiação com propriedades semelhantes, preferencialmente incorporando radiação ultravioleta, os nano materiais fotocatalíticos, que são semicondutores com um hiato de energia entre 2,8 a 3,4 eV, vão absorver essa radiação e promover transições eletrónicas entre a banda de valência e a de condução, que subsequentemente originam mecanismos de oxidação/redução (redox). Estes mecanismos redox iniciam a degradação ou rutura da parede da microcápsula promovendo assim a difusão do agente que estiver encapsulado. Já existem no mercado vários tipos de microcápsulas que libertam determinados agentes por difusão direta através da parede de microcápsulas porosas ou por ação mecânica: fricção, fissura, esmagamento. Contudo, em suportes estáticos onde os mecanismos de ação mecânica não estejam disponíveis, esta tecnologia resolve esse problema ao ativar a difusão dos agentes por ativação de luz.

[0004] Encontram-se referidas na literatura alguns exemplos de tecnologias que utilizam microcápsulas, porém de uma forma bastante distinta.

[0005] O documento WO2009/062516 descreve painéis com revestimento constituído por várias camadas de nanopartículas depositadas sobre uma superfície. Acrescenta também que uma dessas camadas pode ser de nanopartículas fotocatalíticas ou poderá ter também camadas com partículas que possuem propriedades antimicrobianas ou desodorizantes. Mais especificamente, refere-se a uma superfície autolimpante para soalhos ou painéis de madeira que consiste essencialmente na dispersão de nanopartículas fotocatalíticas numa matriz

polimérica ligante, por exemplo uma resina ou um verniz, que poderá ser aplicada, por exemplo, sobre o soalho. Quando as nanopartículas estiverem em contacto com humidade, vão transformar essa água numa película hidrofílica (molha a superfície) que, por exemplo, por repulsão eletrostática, fará com que a sujidade fique à superfície dessa película de água e seja facilmente removida. Esta tecnologia facilita a limpeza e faz com que essa película de água seja removível (seca) com mais facilidade.

[0006] Os documentos de patente EP1531667 B2 e US6077522 A reportam microcápsulas porosas contendo um material biologicamente ativo que é sensível à luz ultravioleta. Estas cápsulas são preparadas para conter um protetor de radiação ultravioleta para o material biologicamente ativo, selecionado a partir de dióxido de titânio, óxido de zinco e suas misturas, suspenso e completamente disperso no líquido, e um dispersante que serve para dispersar o protetor de radiação ultravioleta no líquido orgânico, e para o manter no referido líquido, mas que não permite que seja extraído por difusão, por exemplo para a água. Este processo não está relacionado com efeito de libertação controlada de uma substância pela ação direta da luz ou por processos fotocatalíticos induzidas por materiais fotocatalíticos que estão fisicamente ligados a microcápsulas contendo um agente volátil para ser espalhado.

[0007] O documento de patente US2009010977 A1 descreve a síntese de nanocápsulas com permetrina, sem qualquer nano material ou princípio. Relata o uso de energia solar apenas para verificar o nível de atividade prolongada de nanocápsulas que quebram sob fricção (acionamento mecânico).

[0008] O documento de patente WO2007/051198 descreve o processo de síntese de microcápsulas que difundem lentamente determinados agentes por utilizarem na sua formação polímeros fotossensíveis. A estrutura da parede da microcápsula é funcionalizada com catalisadores que iniciam a sua degradação por um processo de sensibilização solar, sem depender de nano materiais fotocatalíticos, como é o caso da presente tecnologia. A presença dos nano materiais fotocatalíticos faz com que a libertação seja mais eficiente e controlada de uma melhor forma através da exposição solar.

[0009] A invenção subjacente ao documento de patente GB1513614 A relaciona-se com uma composição de adjuvante microencapsulado, destinado a ser libertado para o solo por um processo de difusão a partir de dentro de uma microcápsula polimérica porosa, auxiliado pela drenagem de água. Isto é apropriado para os produtos agroquímicos, produtos farmacêuticos, tintas e corantes, como um componente ativo contido no interior de um invólucro de parede da microcápsula. A porosidade da parede da microcápsula é concebida para proporcionar a libertação lentamente. Este processo não está relacionado com fotocátalise, nem com o efeito de libertação controlada de uma substância pela ação direta da luz ou por processos fotocatalíticos induzidas por materiais fotocatalíticos que estão fisicamente ligados a microcápsulas contendo um agente para ser difundido. Daí que não podem ser usados, por exemplo, em suportes estáticos com exposição solar.

[0010] O documento JP6228882 A reporta sobre uma estrutura têxtil à prova de insetos com desprendimento lento de um inseticida. O inseticida ou é encapsulado em microcápsulas porosas ou é adsorvido na malha têxtil, não tendo um efeito que

possa ser ativado e controlado por exposição de luz. Esta tecnologia não utiliza o princípio da fotocatalise, nem o efeito de libertação controlada de uma substância pela ação direta da luz.

[0011] Os documentos EP0376385 A2 e US7786027 descrevem processos para a síntese de microcápsulas contendo um detergente/amaciador, porém sem aludir a um processo fotocatalítico ou por ativação solar. O detergente/amaciador é difundido através da porosidade aberta intrínseca da microcápsula.

[0012] O documento JP2004188325 A refere a utilização de micropartículas porosas para degradação de amónia. Não se trata de microcápsulas funcionalizadas com nano materiais fotocatalíticos para difundir um determinado agente; simplesmente de uma micropartícula porosa que tem na superfície uma dispersão de partículas fotocatalíticas. A referida partícula serve unicamente como suporte para que essas partículas quando estiverem em contacto com a amónia a decomponham. As micropartículas são porosas e, como tal, não possibilitam a libertação controlada de qualquer agente interno.

[0013] O documento WO2009048186 A1 refere nanopartículas de dióxido de titânio envoltas num núcleo metálico. Esse núcleo não é uma microcápsula; apenas um suporte. Não há nenhum mecanismo de libertação controlada a partir desse núcleo. O núcleo promove uma maior área de superfície à partícula de modo que possa desenvolver processos redox para descontaminar os poluentes.

[0014] O documento WO2004022841 A1 refere um sistema em que, numa das situações particulares, nanopartículas fotocatalíticas

estão dispersas numa subcamada ligante de um verniz, por exemplo para aplicações em soalhos. Numa situação particular, também poderá haver uma dispersão de microcápsulas nessa subcamada desse verniz, contendo um agente desodorizante, contudo sem ligação aparente entre as microcápsulas e nanopartículas. O objetivo é produzir uma superfície hidrofílica que permita uma melhor limpeza da sua superfície e libertar um agente desodorizante ou um agente antibacteriano por ação mecânica. Não refere a libertação de qualquer substância por ativação solar. Contudo, refere que, por ação mecânica as cápsulas, ou simplesmente o agente em si que se encontra alojado em micro fissuras previamente geradas, pode ser difundido após a camada superficial ser riscada, pisada, esmagada, ou sofrer outro tipo de ação mecânica que possibilite a libertação do produto. Após o esgotamento do princípio ativo, o material não pode ser regenerado.

[0015] O documento WO2011012935 relata um revestimento heteroestruturado em camadas caracterizado por ser compreendido por um substrato; material fotocatalítico na forma de filme fino sólido; nano ou microcápsulas poliméricas com um agente difusor encapsulado. Esta tecnologia pressupõe a existência de um material base fotocatalítico, previamente depositado no suporte, que em contacto com a parede da microcápsula inicie o processo redox para libertar o agente difusor. Esta tecnologia distingue-se da presente dado que na presente o referido suporte ou substrato fotocatalítico não é necessário, dado que a parede da microcápsula é funcionalizada com os materiais fotocatalíticos no processo da sua síntese. Adicionalmente, as microcápsulas são de origem diferente. A regeneração da superfície ativa implica que seja previamente depositado na superfície um revestimento fotocatalítico, para que depois

possa ser regerado, por exemplo, através da sua pulverização com um aerossol contendo microcápsulas com um determinado agente volátil.

[0016] A presente tecnologia traz vantagens relativamente às outras referenciadas na literatura dado que pode ser aplicada em suportes estáticos não tratados, simplesmente por fixação no suporte, que pode ser vestuário, tenda, rede mosquiteira, cortinas, toldos, ou qualquer outro suporte ou estrutura com exposição direta solar ou de radiação ultravioleta equivalente, através de uma pulverização, ou deposição, do sistema de microcápsulas funcionalizadas com os nano materiais fotocatalíticos e determinados agentes encapsulados. Para que o agente difusor seja libertado, de uma forma controlada, não necessita de uma iniciação mecânica que quebre a parede da microcápsula, dado que essa ativação será realizada unicamente por mecanismos de oxidação/redução associados ao processo intrínseco da fotocatalise dos nano materiais que estão funcionalizados na parede externa da microcápsula.

[0017] Estes factos são apresentados para ilustrar o problema que se resolve pela presente divulgação.

Descrição geral

[0018] A presente divulgação caracteriza-se por utilizar micro e nano materiais funcionais, potenciadores de promover a libertação controlada de um agente difusor.

[0019] A presente divulgação descreve nanocápsulas e microcápsulas que compreendem, de preferência, diâmetros entre 100 - 1000 nm e 1 - 500 μm , respetivamente, e que por ação solar ou luz artificial com o mesmo espectro de radiação

eletromagnética é promovida uma reação redox que resulta na dissociação ou ruptura da parede da cápsula e subsequente libertação do agente difusor que pode ser sólido, líquido ou vapor. Esta tecnologia aproveita o efeito fotocatalítico e semiconductor já estabelecido do dióxido de titânio para ser utilizado como superfície ativa, promotora da libertação controlada de um determinado agente difusor do interior das micro ou nanocápsulas poliméricas; sejam eles inseticidas, larvicidas, repelentes, pesticidas, fitonutrientes, fragrâncias, aditivos para tintas ou vernizes, ou desodorizantes, entre outros.

[0020] Nesta solução, nano materiais à base de dióxido de titânio, como nanopartículas com um diâmetro entre 5 e 50 nm, nanofibras com uma gama de comprimentos entre 10 - 500 nm, nanotubos com diâmetros entre 5 - 100 nm e comprimentos entre 20 nm - 1 μ m, ou outro nano material com características fotocatalíticas, encontram-se funcionalizados quimicamente com a superfície da parede das micro ou nanocápsulas, que compreendem no seu interior o agente difusor num volume útil entre 10^{-25} a 10^{-5} ml, de preferência 10^{-15} a 10^{-5} ml. Opcionalmente, as nanopartículas de dióxido de titânio, ou seus derivados, podem estar na parte interna ou externa da parede da cápsula, ou em ambas, ou na própria microestrutura da parede das micro ou nanocápsulas.

[0021] Desta forma, nanocápsulas são todas as cápsulas que compreendem um diâmetro entre 0.1 - 1 μ m. As microcápsulas são todas as cápsulas que compreendem um diâmetro entre 1 - 500 μ m.

[0022] Define-se como nano material uma nanopartícula, nanotubo ou nanofibra que compreende na sua composição

agregados de células unitárias de um ou mais compostos fotocatalíticos com tamanho inferior a 1 micrómetro.

[0023] Os compostos fotocatalíticos são semicondutores que absorvem energia e originam reações de oxidação-redução responsáveis pela degradação ou rutura da microcápsula ou nanocápsula e subsequente libertação de um agente ativo.

[0024] Agente ativo é um composto colocado no núcleo da cápsula, no estado líquido, sólido ou gasoso e cuja libertação é feita por degradação ou rutura da microcápsula ou nanocápsula.

[0025] A radiação solar ao iluminar a superfície semicondutora do material fotocatalítico irá desencadear mecanismos de oxidação-redução que degradarão ou abrirão os poros de nano ou microcápsulas poliméricas contendo o agente difusor, promovendo a sua libertação controlada e potenciando o efeito desejado. Para o auxílio na incorporação de nano materiais de dióxido de titânio na superfície das microcápsulas ou nanocápsulas poliméricas podem ser utilizados compostos externos com afinidade química para ambos. Devido à afinidade do TiO_2 com grupos reativos hidroxilo ($-\text{OH}$), podem ser utilizados compostos que apresentem este grupo reativo na sua estrutura, nomeadamente poliéteres como o polietilenoglicol, óxido de polietileno e óxido de polipropileno. Podem ainda ser utilizados polióis capazes de aumentar a densidade de ligações de hidrogénio e assim promover a ligação entre as microcápsulas ou nanocápsulas e os nano materiais à base de dióxido de titânio. Podem ser utilizados compostos intrínsecos às microcápsulas ou nanocápsulas, nomeadamente aminas ($-\text{NH}_2$). Este grupo de compostos é um dos monómeros constituintes da parede de microcápsulas obtidas por polimerização interfacial e quando

utilizado em excesso durante a síntese faz com que os grupos -NH₂ não utilizados para a formação da parede fiquem disponíveis para se ligarem à estrutura do TiO₂, permitindo um revestimento homogêneo das microcápsulas com os nano materiais, como, por exemplo, as nanopartículas de TiO₂.

[0026] Para pH superiores ao seu ponto isoelétrico (pH=6), as nanopartículas com compostos fotocatalíticos, em particular de dióxido de titânio, apresentam carga negativa, devido à acumulação de eletrões na sua superfície. A incorporação durante a síntese de compostos catiónicos na parede das microcápsulas permite a ligação química entre as nanopartículas e as microcápsulas, devido à atração eletrónica entre os dois compostos. Exemplos de compostos catiónicos (carregados positivamente) que podem ser usados são os sais quaternários de amónio, como o hidróxido de tetrametilamónio, cloreto de cetrimónio, brometo de cetrimónio e cloreto de benzalcónio.

[0027] Esta tecnologia caracteriza-se por poder ser aplicada em suportes estáticos não tratados, simplesmente por fixação no suporte através de uma pulverização, ou deposição com ou sem intermediação de tensioativos catiónicos ou aniónicos, dependendo da atração eletroestática entre as superfícies, do sistema de microcápsulas funcionalizadas com os nano materiais fotocatalíticos e determinados agentes encapsulados.

[0028] Para a ligação das microcápsulas ou nanocápsulas aos diferentes suportes podem ser utilizados compostos acrílicos como o ácido acrílico, acrilato de etilo, acrilato de metilo, hidroxietil acrilato e hidroxietilo metacrilato. Podem ainda ser utilizados látex sintéticos como o estireno-butadieno, assim como derivados de celulose. O acetato de polivinilo é também um dos polímeros mais utilizados como ligação a suportes

de madeira. A utilização de tensoativos é efetuada maioritariamente com sais catiónicos quaternários de amónio, como o hidróxido de tetrametilamónio, cloreto de cetrimónio, brometo de cetrimónio e cloreto de benzalcónio.

[0029] Numa realização, o suporte pode consistir em vestuário, tenda, rede mosquiteira, cortinas, toldos, superfícies vidradas, superfícies envernizadas ou pintadas, ou em painéis metálicos, cerâmicos ou poliméricos, madeiras, ou qualquer outro suporte ou estrutura com exposição direta solar ou de radiação ultravioleta equivalente. Para que o agente difusor seja libertado não necessita de uma iniciação mecânica que quebre a parede da microcápsula ou nanocápsula, dado que essa ativação será realizada única e exclusivamente por mecanismos de oxidação-redução associados ao processo intrínseco da fotocatalise dos nano materiais que estão funcionalizados na parede externa da micro ou nanocápsula.

[0030] Numa realização, a síntese dos nano materiais fotocatalíticos é realizado através de um processo químico hidrotermal em autoclave a partir de um determinado precursor. As microcápsulas ou nanocápsulas são sintetizadas posteriormente através de um processo de polimerização interfacial ou pela técnica de inversão de fase, onde são adicionados os nano materiais fotocatalíticos e o agente ativo.

[0031] A presente divulgação diz respeito a cápsulas para transportar um agente ativo com propriedades fotocatalíticas, com um diâmetro externo entre 0.05-500 μm , de preferência 1-500 μm ,

em que a cápsula é formada por uma parede e um núcleo para alojar o agente difusor, em que a parede da cápsula é compreendida por um filme polimérico selecionado da lista

constituída por polimetilmetacilato, melamina-formaldeído, poliuretano, poliestireno, polisulfona, acetato de celulose, e suas misturas;

em que o filme polimérico compreende nano materiais, tais como nanopartículas, nanotubos ou nanofibras, funcionalizados quimicamente com um composto fotocatalítico selecionado de uma lista: TiO_2 , WO_3 , WS_2 , Nb_2O_5 , MoO , MoS_2 , V_2O_5 , MgF_2 , Cu_2O , NaBiO_3 , NaTaO_3 , SiO_2 , RuO_2 , BiVO_4 , Bi_2WO_6 , $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, $\text{NiO-K}_4\text{NB}_6\text{O}_{17}$, SrTiO_3 , Sr_2NbO_7 , Sr_2TaO_7 , BaTiO_3 , $\text{BaTaTi}_2\text{O}_5$, ZnO , ZrO_2 , SnO_2 , ZnS , CaBi_2O_4 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Bi_2O_6 , Bi_2S_3 , CdS , CdSe , e suas misturas;

e o agente ativo/agente difusor se encontra no núcleo em estado líquido, sólido ou gasoso;

em que a distribuição dos nano materiais fotocatalíticos na superfície da cápsula é de 0.1 - 5% m/v total cápsula;

em que os nano materiais fotocatalíticos estão funcionalizados quimicamente na superfície externa da parede da cápsula.

Devido a sua elevada resistência mecânica estas capsulas estão especialmente adaptadas para o transporte de agente ativo/agente difusor no estado sólido ou líquido.

[0032] Numa forma de realização, a distribuição dos nano materiais fotocatalíticos na superfície da cápsula é de 0.1 - 5% m/v total cápsula (inclui o núcleo).

[0033] Numa forma de realização, a parede da cápsula está compreendida entre 55-80 % m/v parede cápsula de um filme polimérico e 20-45 % m/ v parede cápsula parede de nano materiais fotocatalíticos.

[0034] Numa forma de realização, os nano materiais fotocatalíticos estão dispersos - funcionalizados quimicamente - na superfície externa da parede da cápsula, ou na superfície interna da parede da cápsula ou ligadas à parede da cápsula.

[0035] Numa forma de realização, o filme polimérico pode ser selecionado da lista constituída por: poliamida, polisulfona, polimetilmetacrilato, poliuretano, ou suas misturas.

[0036] Numa forma de realização, as cápsulas compreendem um filme polimérico de poliamida e nano materiais dispersos que compreendem um material fotocatalítico selecionado de uma lista: TiO_2 , WO_3 , SrTiO_3 , ZnO , ou suas misturas.

[0037] Numa forma de realização, as cápsulas compreendem um filme polimérico de polimetilmetacrilato e nano materiais dispersos que compreendem um material fotocatalítico selecionado de uma lista: TiO_2 , WO_3 , SrTiO_3 , ZnO , ou suas misturas.

[0038] Numa forma de realização, as cápsulas compreendem um filme polimérico de poliuretano e nano materiais dispersos que compreendem um material fotocatalítico selecionado de uma lista: TiO_2 , WO_3 , SrTiO_3 , ZnO , ou suas misturas.

[0039] Numa forma de realização, as cápsulas compreendem um filme polimérico de polisulfona e nano materiais dispersos que compreendem um material fotocatalítico selecionado de uma lista: TiO_2 , WO_3 , SrTiO_3 , ZnO , ou suas misturas.

[0040] Numa forma de realização, o diâmetro da cápsula varia entre 0.1 - 500 μm .

[0041] Numa forma de realização, os nanomaterias em forma de nanopartículas têm um diâmetro entre 5 e 50 nm; os nanomaterias em forma de nanofibras têm uma gama de comprimentos entre 10 -

500 nm; os nanomaterias em forma de nanotubos têm diâmetros entre 5 - 100 nm e comprimentos entre 20 nm - 1 μ m.

[0042] Numa forma de realização, a espessura da parede da cápsula varia entre 0.05 - 25 μ m; em particular 0.2-10 μ m.

[0043] Numa forma de realização, a parede da cápsula é formada uma pluralidade de camadas.

[0044] Numa forma de realização, o volume do agente ativo varia entre 10^{-25} - 10^{-5} ml, em particular 10^{-15} - 10^{-10} ml.

[0045] Numa forma de realização, o agente ativo pode ser um repelente de insetos, um inseticida, um agente terapêutico, um agente de radioterapia um agente desodorizante, uma essência natural, uma fragrância, um agente hidratante, um componente de um verniz ou tinta, um agroquímico.

[0046] Numa forma de realização, as cápsulas podem ainda compreender pelo menos um tensioativo, um emulsificante, um ligante, ou suas misturas.

[0047] Numa forma de realização, o tensioativo é selecionado da seguinte lista: hidróxido de tetrametilamónio, cloreto de cetrimónio, brometo de cetrimónio e cloreto de benzalcónio.

[0048] Numa forma de realização, o agente ativo pode ser hidrofóbico.

[0049] Numa forma de realização, as cápsulas podem ser obteníveis por polimerização interfacial.

[0050] A presente divulgação também diz respeito a artigos que compreendem pelo menos uma cápsula descrita anteriormente, em particular estes artigos podem ser têxteis, fibras, vidro, madeira, metal, tendas, redes mosquiteiras, resinas, tintas,

cortinados detergentes, amaciadores, cremes, espumas ou suspensões coloidais.

[0051] A presente divulgação diz também respeito a um processo de obtenção das cápsulas descritas anteriormente e que pode compreender os seguintes passos:

preparar uma solução orgânica que compreende 5 - 30 % (m/v) de um composto reativo selecionado da seguinte lista 2,4-tolueno diisocinato, 2,4-difenilmetano diisocianato, 1,6 hexametileno diisocianato;

preparar uma solução orgânica que compreende 70 - 95 % (m/v) de um agente ativo hidrofóbico;

agitar a solução orgânica, em particular durante 1 - 2 min;

preparar uma solução aquosa que compreende um emulsificante, um agente coloidal ou suas misturas, num caso particular em que o emulsificante é a goma-arábica 15-20% (m/v), Tween 20 1-3 % (v/v) ou suas misturas e em que o agente coloidal é ácido polivinílico 1-3% (m/v);

formar uma emulsão óleo/água com as soluções anteriores, de preferência sob agitação mecânica a 400 - 1200 rpm durante 3-8 min;

adicionar à emulsão um monômero hidrofílico selecionado da seguinte lista: etilenodiamina, dietilenotriamina, hexametilenodiamina, p-fenilenodiamina, 1,4 butanodiol, 1,6 hexanodiol, etilenoglicol ou polietilenoglicol numa gama de concentrações compreendida entre 0.2 e 1 mol/dm³;

agitar a emulsão, de preferência a 400 - 800 rpm durante 10 - 60 min, de preferência 40 min;

recolher as nano ou microcápsulas obtidas, em particular por centrifugação ou filtração à temperatura ambiente,

dispersar as nano ou microcápsulas recolhidas em soluções aquosas que compreendem 10 - 20 % v/v de aminas, polióis, poliéters, ou suas misturas;

adicionar à suspensão de nano ou microcápsulas obtida um nano material, tal como uma nanopartícula, nanotubo ou nanofibra que compreende um material fotocatalítico em que os nano material é selecionado da seguinte lista: TiO_2 , WO_3 , WS_2 , Nb_2O_5 , MoO , MoS_2 , V_2O_5 , MgF_2 , Cu_2O , NaBiO_3 , NaTaO_3 , SiO_2 , RuO_2 , BiVO_4 , Bi_2WO_6 , $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, $\text{NiO-K}_4\text{NB}_6\text{O}_{17}$, SrTiO_3 , Sr_2NbO_7 , Sr_2TaO_7 , BaTiO_3 , $\text{BaTaTi}_2\text{O}_5$, ZnO , ZrO_2 , SnO_2 , ZnS , CaBi_2O_4 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Bi_2O_6 , Bi_2S_3 , CdS , CdSe , ou suas misturas.

[0052] Numa forma de realização, a razão de concentrações de monómero hidrofílico e hidrofóbico de 3:1, 4:1 ou 5:1.

[0053] Numa forma de realização, a percentagem usada de goma-arábica é 15 - 20% m/v.

[0054] Numa forma de realização, a percentagem usada de Tween 20 é 1 - 2 % v/v.

[0055] Numa forma de realização, a percentagem usada de ácido polivinílico é 1 - 3% m/v.

[0056] Numa forma de realização, as cápsulas que compreendem um agente ativo hidrofílico encapsulado no seu interior.

[0057] Numa forma de realização, as cápsulas são obtidas através da técnica de inversão de fase.

[0058] Numa forma de realização, o processo de obtenção das cápsulas descritas anteriormente compreende os seguintes passos:

preparar uma solução orgânica que compreende 10 - 20 % m/v de um polímero selecionado da seguinte lista: polisulfona, acetato de celulose, polimetrilacrilato e poliacrilonitrilo,

preparar uma solução orgânica que compreende 80 - 90 % v/v de um solvente volátil selecionado da seguinte lista: diclorometano, N,N-dimetilformamida, acetona e clorofórmio,

agitar a solução orgânica, em particular durante 23 h;

preparar uma solução aquosa que compreende agente difusor hidrofílico;

formar uma emulsão água/óleo com as soluções anteriores, de preferência sob agitação mecânica a 400 - 1200 rpm durante 2-8 h;

imersão da emulsão num banho contendo um não solvente, em particular água,

recolher as nano ou microcápsulas obtidas, em particular por centrifugação ou filtração à temperatura ambiente,

dispersar as nano ou microcápsulas recolhidas em soluções aquosas que compreendem 10 - 20 % v/v de aminas, polióis, poliéters, ou suas misturas;

adicionar à suspensão de nano ou microcápsulas um nano material, tal como uma nanopartícula, nanotubo ou nanofibra que compreende um material fotocatalítico em que os nano material é selecionado da seguinte lista: TiO_2 , WO_3 , WS_2 , Nb_2O_5 , MoO , MoS_2 , V_2O_5 , MgF_2 , Cu_2O , NaBiO_3 , NaTaO_3 , SiO_2 , RuO_2 , BiVO_4 , Bi_2WO_6 , $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, $\text{NiO-K}_4\text{NB}_6\text{O}_{17}$, SrTiO_3 , Sr_2NbO_7 , Sr_2TaO_7 , BaTiO_3 , $\text{BaTaTi}_2\text{O}_5$, ZnO , ZrO_2 , SnO_2 , ZnS , CaBi_2O_4 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Bi_2O_6 , Bi_2S_3 , CdS , CdSe , ou suas misturas.

[0059] Processo de acordo com a reivindicação anterior em que o passo de dispersão da nano ou microcápsulas é feito por dispersão numa solução aquosa que compreende um ou mais tensioativos.

[0060] Numa forma de realização, o passo de adicionar o nanomaterial fotocatalítico é feito com um pH básico, em particular entre 9-11.

[0061] Numa forma de realização, o poliol é selecionado da seguinte lista: 1,4 butanodiol, etilenoglicol, 1,6 butanodiol, ou suas misturas.

[0062] Numa forma de realização poliéter é selecionado da seguinte lista: polietilenoglicol, óxido de polietileno, óxido de polipropileno, ou suas misturas.

Processo de elaboração das microcápsulas ou nanocápsulas:

[0063] Em termos gerais, o processo inicia-se através de reações de polimerização ou precipitação que leva à formação de microcápsulas ou nanocápsulas, que podem ser à base de poliamida ou de poliuretano, entre outros polímeros tais como parileno, poli(p-xilileno), poli(ácido láctico), poli(ϵ -caprolactona), derivados de poli-oxietilenados, ftalocianina, polisulfona, poliestireno, acetato de celulose, polímeros acrílicos, colagénio ou o quitosano, que encapsulam o agente difusor que se pretende libertar, que pode estar no estado líquido, sólido ou gasoso. De seguida os nano materiais fotocatalíticos, isto é nano partículas, nanotubos ou nanofibras, à base de TiO_2 , ou outro tipo de nano materiais com atividade fotocatalítica demonstrada, tais como à base de WO_3 , WS_2 , Nb_2O_5 , MoO , MoS_2 , V_2O_5 , MgF_2 , Cu_2O , NaBiO_3 , NaTaO_3 , SiO_2 , RuO_2 , BiVO_4 , Bi_2WO_6 , $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, $\text{NiO-K}_4\text{NB}_6\text{O}_{17}$, SrTiO_3 , Sr_2NbO_7 ,

Sr_2TaO_7 , BaTiO_3 , $\text{BaTaTi}_2\text{O}_5$, ZnO , ZrO_2 , SnO_2 , ZnS , CaBi_2O_4 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Bi_2O_6 , Bi_2S_3 , CdS , ou CdSe , sintetizados através de um processo de síntese hidrotermal em autoclave, são adicionadas à solução das microcápsulas ou nanocápsulas, sob o efeito de homogeneização mecânica. Após o processo estar terminado, obtém-se microcápsulas ou nanocápsulas que, através de ativação solar, os mecanismos de oxidação-redução (redox) iniciados pelos nano materiais fotocatalíticos levam à degradação ou rutura da parede da microcápsula ou nanocápsula, promovendo a difusão do agente específico que foi encapsulado.

[0064] Mais especificamente, para a microencapsulação de agentes difusores hidrofóbicos utiliza-se a técnica de polimerização interfacial, baseada na reação interfacial entre diferentes monómeros solubilizados em fases distintas. A primeira etapa do processo de microencapsulação é a emulsificação, em que um dos monómeros contendo o agente difusor é solubilizado numa fase dispersa aquosa. Numa realização, antes da etapa de emulsão prepara-se a solução orgânica contendo 0.1 a 5 ml de agente difusor e 0.25 a 8 ml de monómero orgânico, sob agitação em vórtice durante 1 a 2 min. Vários monómeros orgânicos são utilizados para promover a formação da parede da microcápsula ou nanocápsula, dependendo do tipo de polímero que é pretendido. Para revestimentos de poliamida, são utilizados cloretos de acilo como o cloreto de sebacoilo, cloreto de teraftaloilo, cloreto de benzoilo. No caso do poliuretano são utilizados os monómeros 2,4-tolueno diisocianato, 2,4-difenilmetano diisocianato e o 1,6-hexametileno diisocianato. O próximo passo do processo é a formação de uma emulsão óleo-em-água (O/A) para a utilização de óleos como agentes difusores. Sob agitação mecânica (400-1200 rpm), a solução orgânica é dispersa na fase aquosa contendo um

emulsificante (goma arábica 15-20% e tween 20 1-2%) ou um agente coloidal (álcool polivinílico 1-3%). Para assegurar a sua estabilidade a emulsão é agitada durante um período de tempo entre 3 a 8 min. O tamanho das microcápsulas ou nanocápsulas finais está diretamente ligado ao tamanho das gotículas da emulsão, resultado da rutura da fase oleosa por ação da tensão superficial e colisões intermoleculares causadas pela agitação mecânica.

[0065] Na última fase do processo, adiciona-se uma solução aquosa contendo o monómero hidrofílico, numa gama de concentração entre 0.2 e 1 mol/dm³. Para revestimentos, os monómeros hidrofílicos utilizados são aminas de cadeia linear como a etilenodiamina, dietilenotriamina e hexametilendiamina ou cíclicas como a p-fenilenodiamina. Para revestimentos de poliuretano, os monómeros hidrofílicos utilizados são polióis como o 1,4 butanodiol, 1,6 hexanodiol, etilenoglicol ou polietilenoglicol. A adição destes monómeros à emulsão desencadeia as reações de polimerização entre o monómero orgânico e o monómero hidrofílico, resultando num revestimento polimérico na interface das gotículas de óleo já emulsionadas, dando origem à parede das microcápsulas ou nanocápsulas. A suspensão de microcápsulas ou nanocápsulas formadas é mantida a agitar por um período de tempo máximo de 40 minutos, para a maturação e estabilização do revestimento polimérico em redor da microcápsula. A velocidade de agitação durante o processo varia entre 400 e 800 rpm. As microcápsulas ou nanocápsulas finais são ainda sujeitas a um processo de lavagem com ciclohexano ou água para a remoção do excesso de solventes. Numa realização, para a incorporação das nanopartículas, nanotubos ou nanofibras, à base de TiO₂ na superfície das microcápsulas ou nanocápsulas durante o processo de síntese são

utilizados monómeros com afinidade química para este tipo de materiais, nomeadamente aminas. Utilizando uma concentração em excesso de monómero hidrofílico relativamente ao monómero hidrofóbico, os grupos reativos OH vão estar disponíveis quimicamente para a reação de polimerização com o monómero orgânico e também para se ligar quimicamente ao dióxido de titânio. Para este procedimento são utilizadas razões de concentração de monómero hidrofílico e hidrofóbico de 3:1, 4:1 ou 5:1. Para que a adsorção química das nanopartículas de TiO_2 seja eficiente é necessário que o pH da suspensão das microcápsulas seja básico, entre valores de 9-11.

[0066] Numa realização, para a microencapsulação de compostos ativos hidrofílicos recorre-se à técnica de inversão de fase. A precipitação das microcápsulas ou microesferas pode ser induzida através de um processo de imersão ou por evaporação do solvente. Para ambos os processos, a primeira etapa consiste na preparação de uma emulsão primária água em óleo (A/O). Uma solução aquosa contendo o agente ativo é adicionada a uma solução polimérica e emulsionada com agitação mecânica por um período de tempo entre 2 a 8 horas, formando a emulsão A/O (Figura 2). Antes da etapa de emulsificação prepara-se a solução polimérica, dissolvendo o polímero num solvente adequado sob agitação magnética durante 2-3 h. Diferentes polímeros podem ser utilizados como a polisulfona, acetato de celulose, polimetrilacrilato e poliacrilonitrilo. A concentração do polímero em solução deve ser 10 a 20 % (m/V). O solvente utilizado deve ser capaz de solubilizar o polímero, apresentar baixa solubilidade em água, volatilidade elevada e baixa toxicidade. Entre os solventes mais comuns podem ser destacados o diclorometano, N,N-dimetilformamida, acetona e clorofórmio. A precipitação das microcápsulas pode ocorrer

através da imersão da emulsão primária num banho contendo um não solvente representado no esquema da Figura 2 por b1 ou através da técnica de evaporação do solvente representado por b2. No primeiro caso as microcápsulas finais são obtidas através da dispersão da emulsão primária A/O sob forma de microgotículas num banho de água. O revestimento polimérico do agente ativo ocorre através de um rápido processo de gelatinização (5-10 s), baseado em processos de difusão entre o solvente e o não solvente, levando à separação e precipitação do polímero em redor do agente ativo.

[0067] Para além da técnica de imersão, a formação das microcápsulas pode ser induzida por evaporação do solvente da solução polimérica (Figura 2 b2). Tal como no processo anterior, a primeira fase da microencapsulação consiste na dispersão homogênea do agente ativo na solução de polímero e do solvente volátil, gerando uma emulsão água em óleo primária (A/O). Esta emulsão é então adicionada a uma solução aquosa contendo um ou mais emulsificantes para formar uma dupla emulsão água em óleo em água (A/O/A). Entre os emulsificantes mais utilizados podemos destacar o Tween 20 (1-2 %) ou ácido polivinílico (1-3%). A dupla emulsão A/O/A gerada é agitada mecanicamente de forma vigorosa até que a evaporação do solvente volátil seja completa, conduzindo à precipitação do polímero e formação das cápsulas.

[0068] Esta técnica pode ser utilizada para a microencapsulação de compostos ativos sólidos, apresentando como principal diferença o tempo de agitação da solução contendo o polímero, o solvente e o agente ativo. Neste caso, a mistura deve ser agitada entre 12 e 24 h para assegurar que o revestimento polimérico do sólido é homogêneo.

[0069] Para ambos os processos, as microcápsulas podem ser recolhidas por centrifugação ou filtração e secas à temperatura ambiente.

[0070] Após a síntese e lavagem das microcápsulas obtidas pelas diferentes técnicas procede-se ao revestimento com os nano materiais à base de dióxido de titânio fotocatalítico. Para o caso de nanopartículas de TiO_2 , estas são dispersas em solução aquosa de pH superior a 9, com recurso a ultrassons durante 30 min. Após este período de tempo, as nanopartículas fotocatalíticas são adicionadas à suspensão de microcápsulas sob agitação mecânica, utilizando uma haste do tipo hélice e a uma velocidade de 400 rpm. A mistura permanece a agitar durante 30 min e depois é recolhida. As microcápsulas resultantes contendo nanopartículas de dióxido de titânio adsorvidas na sua superfície ficam em dispersão aquosa ou são filtradas e secas no forno a 40 °C.

[0071] O processo de revestimento das micro ou nanocápsulas com nano materiais à base de dióxido de titânio, como por exemplo as nanopartículas, pode também ser obtido por recurso a compostos externos que possuam afinidade com as nanopartículas, nomeadamente compostos com grupos reativos -OH. Exemplo deste tipo de compostos são o polietilenoglicol, óxido de polietileno, óxido de polipropileno. Podem ainda ser utilizados extensores de cadeia como o 1,4-butanodiol, etilenoglicol ou 1,6-hexanodiol, para aumentar a densidade de ligações de hidrogénio na parede das micro ou nano cápsulas. Para este tipo de processo, os nano materiais de dióxido de titânio são solubilizadas nos solventes apresentados e incorporadas nas micro ou nanocápsulas após a sua produção e lavagem.

Breve descrição das figuras

[0072] Para uma mais fácil compreensão da solução juntam-se em anexo as figuras, as quais, representam realizações preferenciais da solução agora divulgada que, contudo, não pretendem limitar o objeto do presente pedido.

[0073] **Figura 1:** Esquema representativo da produção do sistema para libertação controlada de agentes difusores hidrofóbicos por ativação solar, em amostras de microcápsulas com filme de poliuretano funcionalizadas quimicamente com nano materiais fotocatalíticos, em que:

(a) PREPARAÇÃO EMULSÃO

- 1- Fase Orgânica: monómero hidrofóbico (pe. 4,4-difenilmetano diisocianato) + agente ativo
- 2- Fase Aquosa: solução aquosa com emulsificante (p.e. PVA, Tween 20)
- 3- Emulsificação: 3 a 5 min
- 4- Gotícula do agente ativo
- 5- Formação da pré-membrana polimérica

(b) PRECIPITAÇÃO DO POLÍMERO E MICROENCAPSULAÇÃO

- 6- Adição do monómero hidrofílico (p.e. 1,4-butanodiol) à emulsão
- 7- Agitação mecânica
- 8- Reações de condensação entre os monómeros reativos
- 9- Parede polimérica
- 10- Microcápsula polimérica contendo o agente ativo

(c) LIBERTAÇÃO CONTROLADA DO AGENTE ATIVO

- 11- Revestimento das microcápsulas com nanopartículas de TiO_2

- 12- Nanopartículas de TiO_2
- 13- Irradiação UV
- 14- Reações de oxidação-redução na superfície da parede da microcápsula funcionalizada com TiO_2
- 15- Ruptura da parede polimérica da microcápsula
- 16- Liberação do agente ativo do interior da microcápsula

[0074] **Figura 2:** Esquema representativo da produção do sistema para liberação controlada de agentes difusores hidrofílicos por ativação solar, em amostras de microcápsulas com filme de polimetilmetacrilato ou polisulfona funcionalizadas quimicamente com nano materiais fotocatalítico, em que:

(a) PREPARAÇÃO DA EMULSÃO PRIMÁRIA

- 1- Fase Aquosa: solução aquosa do agente ativo hidrofílico
- 2- Fase Orgânica: solução polimérica (pe. Polimetilmetacrilato ou polisulfona) contendo um solvente volátil
- 3- Emulsificação
- 4- Emulsão primária água em óleo
- 5- Gotícula do agente ativo hidrofílico

(b1) PRECIPITAÇÃO DO POLÍMERO POR IMERSÃO E MICROENCAPSULAÇÃO

- 6- Imersão da emulsão primária num banho de precipitação contendo um não - solvente
- 7- Solução de um não-solvente (pe. água)
- 8- Difusão do solvente para o banho e do não-solvente para a solução polimérica
- 9- Precipitação do polímero
- 10- Parede polimérica

11- Microcápsula polimérica contendo o agente ativo

(b2) PRECIPITAÇÃO DO POLÍMERO POR EVAPORAÇÃO DO SOLVENTE E MICROENCAPSULAÇÃO

12- Dispersão da emulsão primária numa solução aquosa contendo um ou mais emulsificantes

13- Dupla Emulsão água em óleo em água

14- Evaporação do solvente

15- Precipitação do polímero

16- Matriz polimérica

(c) LIBERTAÇÃO CONTROLADA DO AGENTE ATIVO

17- Revestimento das microcápsulas com nanopartículas de TiO_2

18- Nanopartículas de TiO_2

19- Irradiação UV

20- Reações de oxidação-redução na superfície da parede da microcápsula funcionalizada com TiO_2

21- Ruptura da parede polimérica da microcápsula

22- Liberação do agente ativo do interior da microcápsula

[0075] **Figura 3:** Gráfico ilustrativo da avaliação da liberação controlada, por cromatografia gasosa com espectrometria de massa, de amostras de microcápsulas carregadas com uma fragrância de pinho (por exemplo), com e sem nanopartículas de TiO_2 funcionalizadas quimicamente na parede externa da microcápsula. Verifica-se que quando as microcápsulas estão funcionalizadas com as nanopartículas fotocatalíticas a liberação de moléculas da essência de pinho (acetato de bornil/isoborneol) que adsorvem na fibra de PDMS é muito maior.

[0076] **Figura 4:** Micrografia exemplo de microcápsulas fotocatalíticas da presente divulgação carregadas com um agente difusor.

Descrição detalhada

[0077] Um exemplo de nano materiais fotocatalíticos são as nanopartículas à base de TiO_2 . Estes materiais são sintetizados utilizando um processo de sol-gel hidrotermal em autoclave. Uma solução coloidal é preparada com água e 2-propanol (10:1). Como exemplo, mistura-se à temperatura ambiente e sob agitação em vórtice num homogeneizador 125 μl de 2-propanol e 1125 μl de água a pH 2.40 (ajustado com uma solução de HCl 0.1 M). Opcionalmente, as nanopartículas à base de TiO_2 podem ser preparadas com trietilamina de modo a serem dopadas com azoto, para efeitos de aumentar o hiato energético e eficiência de absorção de luz solar. Sob agitação magnética forte entre 400 - 600 rpm e à temperatura ambiente adiciona-se 1000 μl de isopropóxido de titânio (precursor fonte de átomos de titânio) a um volume de 1250 μl de solução coloidal. No caso de síntese de partículas dopadas adiciona-se à suspensão branca resultante 3000 μl de trietilamina. A amina é a responsável pela dopagem do TiO_2 com azoto. Para que a dopagem das partículas de TiO_2 com azoto ocorra, é necessário deixar a reação sob agitação magnética durante 2 dias. Após este período de tempo adiciona-se à suspensão 10 ml de água e 10 ml de 2-propanol e coloca-se a mistura num autoclave a 200 °C durante 2h. Após arrefecimento à temperatura ambiente, procede-se à lavagem das partículas. Para tal, utiliza-se um solvente orgânico (2-propanol) que permita a precipitação das partículas após centrifugação. O processo de lavagem é repetido várias vezes, de modo a garantir

que todos os solventes por reagir sejam eliminados. As partículas coletadas são secas num forno a 80 °C durante 8 h. Opcionalmente, de forma a afinar o tamanho das cristalites das nano partículas entre 5 e 50 nm colocam-se as partículas num forno de para efetuar o tratamento térmico a 635 °C e garantir a formação das fases alotrópicas cristalinas do material, neste caso a anatase, preferencialmente, e o rutilo, que demonstram ter fotoatividade catalítica. Após todo este processo, procede-se à caracterização do material: avaliando a atividade fotocatalítica num fotoreator, na presença de um poluente simulador; realizando difração de raios-X para determinar as fases cristalinas que se desenvolveram (anatase, rutilo); realizando dispersão de luz dinâmica para avaliar o tamanho e a distribuição de tamanhos das nanopartículas; avaliação da morfologia das partículas através de microscopia eletrónica de varrimento.

[0078] Um exemplo de microcápsulas poliméricas obtidas por polimerização interfacial são as microcápsulas com revestimento de poliuretano. Numa primeira fase do processo prepara-se a solução orgânica misturando 5 ml de agente ativo difusor e 5 ml de monómero orgânico (4,4-difenilmetano diisocianato) num solvente orgânico (diclorometano) sob agitação em vórtice com um homogeneizador, em particular durante 2 min. Numa segunda fase, a solução orgânica previamente preparada é adicionada gota-a-gota a uma solução aquosa de 2% de PVA (álcool polivinílico), sob agitação mecânica com uma haste tipo cowles, a uma velocidade de 1000 rpm. Este polímero é utilizado como agente emulsificante que permite a dispersão das gotículas de óleo da solução orgânica na fase aquosa. A emulsão formada é deixada a agitar durante 3 min.

[0079] Após esta etapa, a velocidade de agitação é reduzida para 600 rpm e adiciona-se uma solução aquosa de 1,4-butanodiol, em particular com uma concentração 0.32 mol/dm^3 e a uma velocidade de 0.6 ml/min. A adição do monómero hidrofílico desencadeia as reações de polimerização entre o monómero orgânico e o monómero hidrofílico, resultando num filme polimérico de poliuretano na interface das gotículas de óleo já emulsionadas, dando origem à parede das microcápsulas. Após a adição estar completa deixa-se a solução a agitar por mais 30 min para assegurar que o processo de polimerização é finalizado na totalidade. Este processo encontra-se descrito na Figura 1.

[0080] De modo a remover excessos de solventes, é necessário proceder à lavagem das cápsulas com água e ciclohexano. O processo é realizado por filtração em vácuo, utilizando uma membrana de policarbonato de porosidade $2 \text{ }\mu\text{m}$. As microcápsulas são coletadas e dispersas novamente em água.

[0081] Um exemplo de microcápsulas poliméricas obtidas pela técnica de inversão de fase são as microcápsulas de polisulfona contendo no seu interior agentes difusores sólidos com propriedades hidrofílicas. Numa primeira fase do processo prepara-se a solução polimérica constituinte da parede das cápsulas finais, dissolvendo 1.5 g de polisulfona em 10 ml de N,N-dimetilformamida, sob agitação magnética durante 2h. Após dissolução completa é adicionado à solução polimérica 0.5 g do agente difusor sólido. A suspensão é deixada a agitar magneticamente por um período de tempo nunca inferior a 12h, para assegurar que o revestimento polimérico do sólido é homogéneo. Com recurso a uma pistola de ar comprimido, a suspensão polimérica contendo o agente difusor é dispersa sob a forma de microgotículas num banho de água (200 ml) à

temperatura ambiente. O processo de precipitação é imediato e as microcápsulas formadas são recolhidas por centrifugação ou filtração e secas à temperatura ambiente. De modo a remover excessos de solventes, é necessário proceder à lavagem das cápsulas com água. O processo é realizado por filtração em vácuo, utilizando uma membrana de polycarbonato de porosidade 2 μm . O tamanho, distribuição, morfologia das microcápsulas está diretamente ligados a parâmetros como a quantidade de agente ativo, concentração do emulsificante, concentração do polímero, velocidade de agitação, temperatura e pressão.

[0082] Após a síntese e lavagem das microcápsulas obtidas pelas diferentes técnicas procede-se à sua funcionalização química com os nano materiais à base de dióxido de titânio fotocatalítico. Para o caso de nanopartículas de TiO_2 , estas são dispersas em solução aquosa de pH superior a 9, com recurso a ultrassons durante 30 min. Após este período de tempo, as nanopartículas fotocatalíticas são adicionadas à uma suspensão de microcápsulas sob agitação mecânica, utilizando uma haste do tipo hélice e a uma velocidade de 400 rpm. A mistura permanece a agitar durante 30 min e depois é recolhida. As microcápsulas resultantes contendo nanopartículas de dióxido de titânio funcionalizadas quimicamente na sua superfície ficam em dispersão aquosa ou são filtradas e secas no forno a 40 °C.

[0083] Para avaliar o sucesso da microencapsulação do agente difusor utilizam-se as técnicas analíticas de termogravimetria (TGA) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

[0084] Na análise por FTIR são avaliados o agente difusor puro, a parede de polimérica e as microcápsulas previamente secas a 40 °C durante 6 h. Num almofariz mistura-se o pó de KBr (grau

espectroscópico) juntamente com o agente difusor puro, parede de polimérica seca ou microcápsulas secas (1 %). O pó resultante é colocado num molde com 1 cm de diâmetro e levado a uma prensa hidráulica para formar a pastilha translúcida utilizada para a análise. Para a preparação das amostras, as microcápsulas são esmagadas e lavadas várias vezes com água e etanol. A estrutura química do agente difusor, parede polimérica e microcápsulas resultantes é caracterizada por FTIR numa gama de comprimentos de onda que varia entre 400 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} . Numa primeira análise é avaliado o espectro obtido para determinar as ligações químicas características do agente difusor. A presença das bandas de absorção características do agente difusor no espectro obtido para as microcápsulas permite concluir que o agente difusor é encapsulado com sucesso no interior das microcápsulas. Como exemplo, a análise da parede de poliuretano permite determinar se o processo de polimerização foi completo na totalidade, através da presença das bandas de absorção características das ligações uretano N-H entre $3300\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$, ligações C=O entre $1730\text{--}1715\text{ cm}^{-1}$ e ligações N=C=O entre $1640\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$. Para as análises termogravimétricas, colocam-se 10-20 mg das microcápsulas previamente secas a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 6h, num cadinho de teflon ou platina. A amostra é aquecida numa rampa de temperatura entre 60 e $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob atmosfera de argón e a uma velocidade de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A percentagem de agente difusor encapsulado no interior das microcápsulas resultantes é determinada pelo valor de perda de massa associada à temperatura de ebulição ou degradação do agente difusor; a perda de massa relativa à degradação da parede polimérica das microcápsulas ocorre para temperaturas superiores a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

[0085] Para as análises termogravimétricas, colocam-se 10-20 mg das microcápsulas previamente secas a 40 °C durante 6h, num cadinho de teflon ou platina. A amostra é aquecida numa rampa de temperatura entre 60 e 600 °C sob atmosfera de árgon e a uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min. A percentagem de agente difusor encapsulado no interior das microcápsulas resultantes é determinada pelo valor de perda de massa associada à temperatura de ebulição ou degradação do agente difusor; no caso do dodecano (exemplo de agente difusor) entre 190 - 220 °C. A perda de massa relativa à degradação da parede polimérica das microcápsulas ocorre para temperaturas superiores a 300 °C.

[0086] Para uma análise quantitativa do agente difusor encapsulado no interior da microcápsula é utilizada a técnica de cromatografia gasosa acoplada a espetrometria de massa. As análises são realizadas num cromatógrafo equipado com uma coluna e um detetor do tipo armadilha iónica (*ion trap*) com uma energia de ionização de 70 eV. Utiliza-se como técnica de extração e pré-concentração o método de microextração em fase sólida (SPME) no modo *headspace*.

[0087] Para quantificar a libertação do agente difusor é necessário analisar amostras de microcápsulas poliméricas, carregadas com um agente difusor, na presença e ausência de nanopartículas de dióxido de titânio adsorvidas na superfície da parede, sob irradiação UV (5 mW/cm²) e no escuro.

[0088] Para a preparação das amostras a analisar por cromatografia gasosa, colocam-se as microcápsulas no interior de um vial hermético durante 2 h, sob irradiação UV e no escuro. Após este período de tempo é injetada uma fibra polimérica de PDMS (polidimetilsiloxano) com 10 mm de comprimento no interior do vial sem entrar em contato direto

com a amostra de microcápsulas mas apenas com a fase vapor, adsorvendo os analitos voláteis da amostra. Imediatamente após a extração, a fibra é recolhida e injetada no cromatógrafo gasoso. Os analitos coletados são separados e detetados pelo equipamento. O agente difusor é identificado através da análise dos cromatogramas e espectros de massa obtidos para cada amostra. A sua concentração é determinada através de uma regressão linear obtida para a curva de calibração relacionando a área calculada pela integração dos picos do cromatograma e a massa do composto. A curva de calibração é obtida injetando-se padrões contendo massas conhecidas do agente difusor.

[0089] Ainda que na presente solução se tenham somente representado e descrito realizações particulares da solução, o perito na matéria saberá introduzir modificações e substituir umas características técnicas por outras equivalentes, dependendo dos requisitos de cada situação, sem sair do âmbito de proteção definido pelas reivindicações anexas.

[0090] As realizações apresentadas são combináveis entre si. As seguintes reivindicações definem adicionalmente realizações preferenciais.

R E I V I N D I C A Ç Õ E S

1. Cápsulas para transportar um agente ativo com propriedades fotocatalíticas, com um diâmetro externo entre 0.1-500 μm , em que a cápsula é formada por uma parede e um núcleo para alojar o agente difusor

em que a parede da cápsula é compreendida por um filme polimérico selecionado da lista constituída por polimetilmetacrilato, melamina-formaldeído, poliuretano, polisulfona, acetato de celulose, e suas misturas;

em que o filme polimérico compreende na superfície externa nano materiais, tais como nanopartículas, nanotubos ou nanofibras, quimicamente funcionalizado com um composto fotocatalítico selecionado de uma lista: TiO_2 , WO_3 , WS_2 , Nb_2O_5 , MoO , MoS_2 , V_2O_5 , MgF_2 , Cu_2O , NaBiO_3 , NaTaO_3 , SiO_2 , RuO_2 , BiVO_4 , Bi_2WO_6 , $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, NiO , $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, SrTiO_3 , Sr_2NbO_7 , Sr_2TaO_7 , BaTiO_3 , $\text{BaTaTi}_2\text{O}_5$, ZnO , ZrO_2 , SnO_2 , ZnS , CaBi_2O_4 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Bi_2O_6 , Bi_2S_3 , CdS , CdSe , e suas misturas;

e o núcleo compreende pelo menos um agente ativo em estado líquido, sólido ou gasoso;

em que a distribuição dos nano materiais fotocatalíticos na superfície da cápsula é de 0.1 - 5% m/v total cápsula;

em que os nano materiais fotocatalíticos estão funcionalizados quimicamente na superfície externa da parede da cápsula.

2. Cápsulas de acordo com a reivindicação anterior em que a parede da cápsula é uma distribuição de filme polimérico compreendido entre 55-80 % m/v total parede e de nanomateriais fotocatalíticos compreendido entre 20-45% m/v total parede.

3. Cápsulas de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores em que o filme polimérico selecionado da lista constituída por: polimetilmetacrilato, polisulfona, poliuretano, ou suas misturas.

4. Cápsulas de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores em que as cápsulas compreendem um filme polimérico de polimetilmetacrilato e nano materiais funcionalizados quimicamente na sua superfície externa que compreendem um material fotocatalítico selecionado de uma lista: TiO_2 , WO_3 , SrTiO_3 , ZnO , ou suas misturas.

5. Cápsulas de acordo com as reivindicações anteriores em que as cápsulas compreendem um filme polimérico de poliuretano e nano materiais funcionalizados quimicamente na sua superfície externa que compreendem um material fotocatalítico selecionado de uma lista: TiO_2 , WO_3 , SrTiO_3 , ZnO , ou suas misturas.

6. Cápsulas de acordo com as reivindicações anteriores em que as cápsulas compreendem um filme polimérico de polisulfona e nano materiais funcionalizados quimicamente na sua superfície externa que compreendem um material fotocatalítico selecionado de uma lista: TiO_2 , WO_3 , SrTiO_3 , ZnO , ou suas misturas.

7. Cápsulas de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores em que o diâmetro da cápsula varia entre 0.1 - 500 μm .
8. Cápsulas de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores em que os nanomaterias em forma de nanopartículas têm um diâmetro entre 5 e 50 nm.
9. Cápsulas de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores em que os nanomaterias em forma de nanofibras têm uma gama de comprimentos entre 10 - 500 nm.
10. Cápsulas de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores em que os nanomaterias em forma de nanotubos têm diâmetros entre 5 - 100 nm e comprimentos entre 20 nm - 1 μm .
11. Cápsulas de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores em que a espessura da parede da cápsula varia entre 0.05 - 25 μm ; em particular 0.2-10 μm .
12. Cápsulas de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores em que a parede da cápsula é formada uma pluralidade de camadas.
13. Cápsulas de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores em que o volume do agente ativo varia entre 10^{-25} - 10^{-5} ml, em particular 10^{-15} - 10^{-10} ml.
14. Cápsulas de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores em que o agente ativo é um repelente de insetos, um inseticida, um agente terapêutico, um agente de radioterapia um agente desodorizante, uma essência natural,

uma fragrância, um agente hidratante, um componente de um verniz ou tinta, um agroquímico.

15. Cápsulas de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores que compreende ainda pelo menos um tensioativo, um emulsificante, um ligante, ou suas misturas.

16. Cápsulas de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores em que o tensioativo é selecionado da seguinte lista: hidróxido de tetrametilamónio, cloreto de cetrimónio, brometo de cetrimónio e cloreto de benzalcónio.

17. Artigos que compreendem pelo menos uma cápsula descrita nas reivindicações anteriores.

18. Artigos de acordo com as reivindicações anteriores em que os artigos são têxteis, fibras, vidro, madeira, metal, tendas, redes mosquiteiras, resinas, tintas, cortinados detergentes, amaciadores, cremes, espumas ou suspensões coloidais.

19. Processo de obtenção das cápsulas para transportar um agente ativo com propriedades fotocatalíticas descritas em qualquer uma das reivindicações 1-16 que compreende os seguintes passos:

preparar uma solução orgânica que compreende 5 - 30 % (m/v) de um composto reativo selecionado da seguinte lista: 2,4-tolueno diisocinato, 2,4-difenilmetano diisocianato, 1,6 hexametileno diisocianato ou 10-20 % (m/v) de um polímero selecionado da seguinte lista: polisulfona, polimetilmetacrilato, acetato de celulose, melamina-formaldeído, poliuretano e suas misturas;

preparar uma solução orgânica que compreende um solvente volátil selecionado da seguinte lista: diclorometano, N-N-dimetilformamida, acetona e clorofórmio;

70 - 95 % (m/v) de um agente ativo hidrofóbico;

agitar a solução orgânica, em particular durante 1 - 2 min;

preparar uma solução aquosa que compreende um emulsificante, um agente coloidal ou suas misturas, em particular que o emulsificante é de 15-20 % (m/v) de goma-arábica de 1-3 % (v/v) de Tween 20 ou suas misturas e em que o agente coloidal é de 1-3 % (m/v) ácido polivinílico ;

adicionar o agente ativo difusor na solução orgânica ou aquosa;

formar uma emulsão óleo/água com as soluções anteriores, de preferência sob agitação mecânica a 400 - 1200 rpm durante 3-8 min;

para a encapsulação de agentes ativos hidrofóbicos utilizando os monómeros reativos 2,4-tolueno diisocinato, 2,4-difenilmetano diisocianato, 1,6 hexametileno diisocianato, adicionar à emulsão um monómero hidrofílico selecionado da seguinte lista: etilenodiamina, dietilenotriamina, hexametilenodiamina, p-fenilenodiamina, 1,4 butanodiol, 1,6 hexanodiol, etilenoglicol ou polietilenoglicol numa gama de concentrações compreendida entre 0.2 e 1 mol/dm³;

para a encapsulação de agentes ativos hidrofílicos utilizando polisulfona, polimetilmetacrilato, melamina-formaldeído, poliuretano e acetato de celulose

adicionar a emulsão a um banho de precipitação seguido de evaporação do solvente;
agitar a emulsão, de preferência a 400 - 800 rpm durante 10 - 60 min, de preferência 40 min;
recolher as nano ou microcápsulas obtidas, em particular por centrifugação ou filtração à temperatura ambiente,
dispersar as nano ou microcápsulas recolhidas em soluções aquosas que compreendem 10 - 20 % v/v de aminas, polióis, poliéters, ou suas misturas;
adicionar à suspensão de nano ou microcápsulas obtida um nano material, tal como uma nanopartícula, nanotubo ou nanofibra que compreende um material fotocatalítico em que os nano material é selecionado da seguinte lista: TiO_2 , WO_3 , WS_2 , Nb_2O_5 , MoO , MoS_2 , V_2O_5 , MgF_2 , Cu_2O , NaBiO_3 , NaTaO_3 , SiO_2 , RuO_2 , BiVO_4 , Bi_2WO_6 , $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, $\text{NiO-K}_4\text{NB}_6\text{O}_{17}$, SrTiO_3 , Sr_2NbO_7 , Sr_2TaO_7 , BaTiO_3 , $\text{BaTaTi}_2\text{O}_5$, ZnO , ZrO_2 , SnO_2 , ZnS , CaBi_2O_4 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Bi_2O_6 , Bi_2S_3 , CdS , CdSe , ou suas misturas.

20. Processo de acordo com a reivindicação anterior em que o passo de dispersão da nano ou microcápsulas é feito por dispersão numa solução aquosa que compreende um ou mais tensioativos.

21. Processo de acordo com as reivindicações 19-20 em que a adição do nanomaterial fotocatalítico é feita com um pH básico, em particular entre 9-11.

22. Processo de acordo com as reivindicações 19-21 em que o poliol é selecionado da seguinte lista: 1,4 butanodiol, etilenoglicol, 1,6 butanodiol, ou suas misturas.

23. Processo de acordo com as reivindicações 19-22 em que o poliéter é selecionado da seguinte lista: polietilenoglicol, óxido de polietileno, óxido de polipropileno, ou suas misturas.

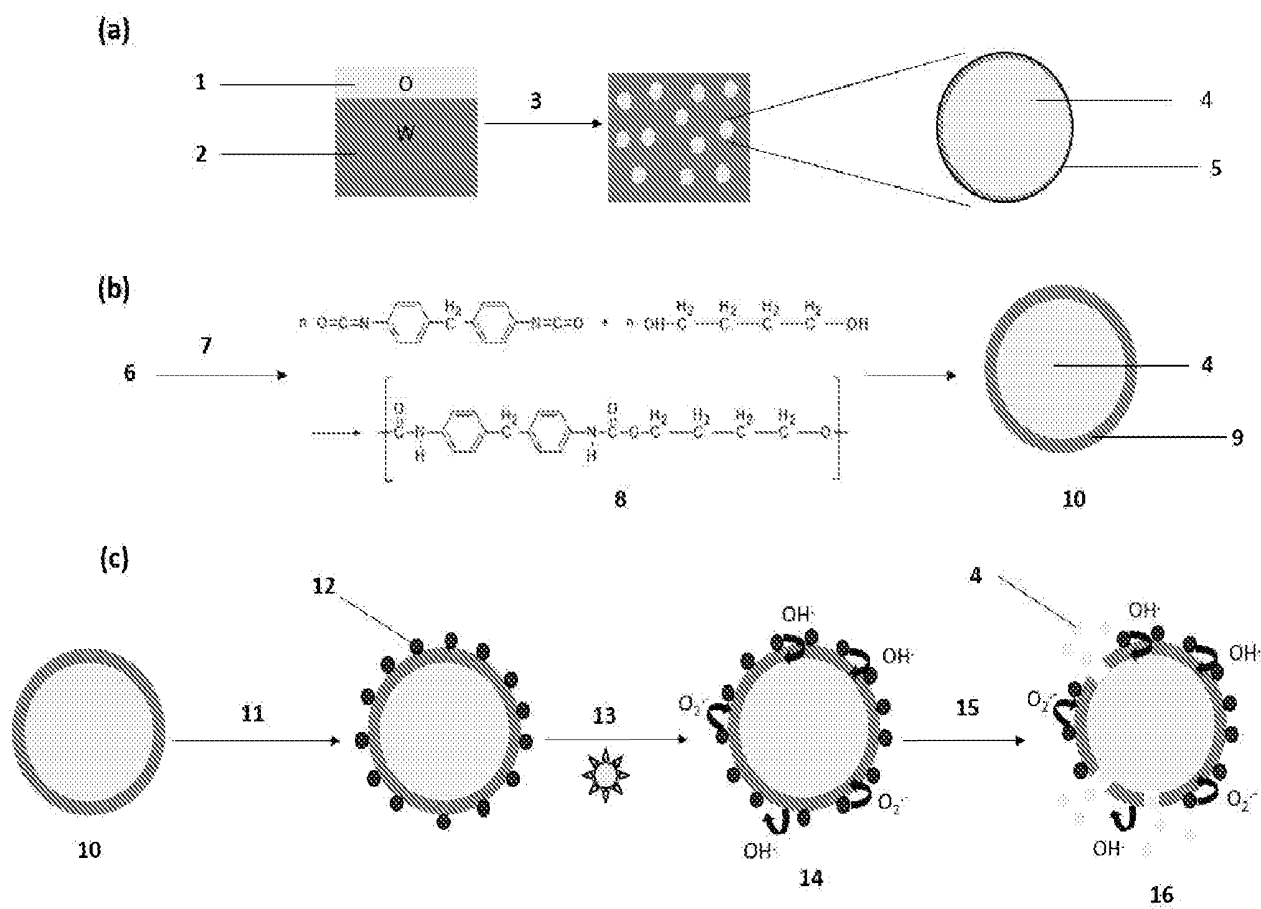


Fig. 1

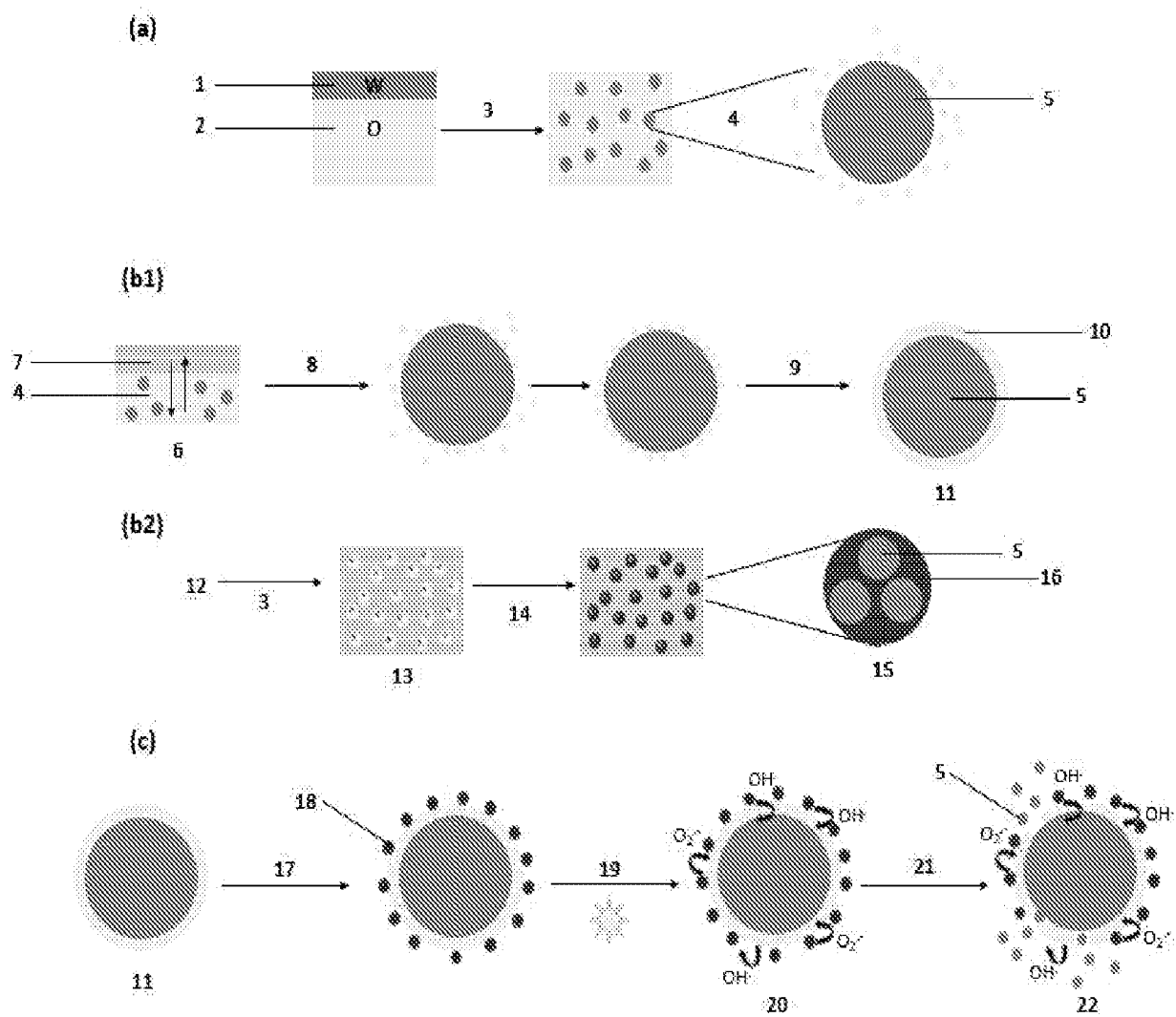


Fig. 2

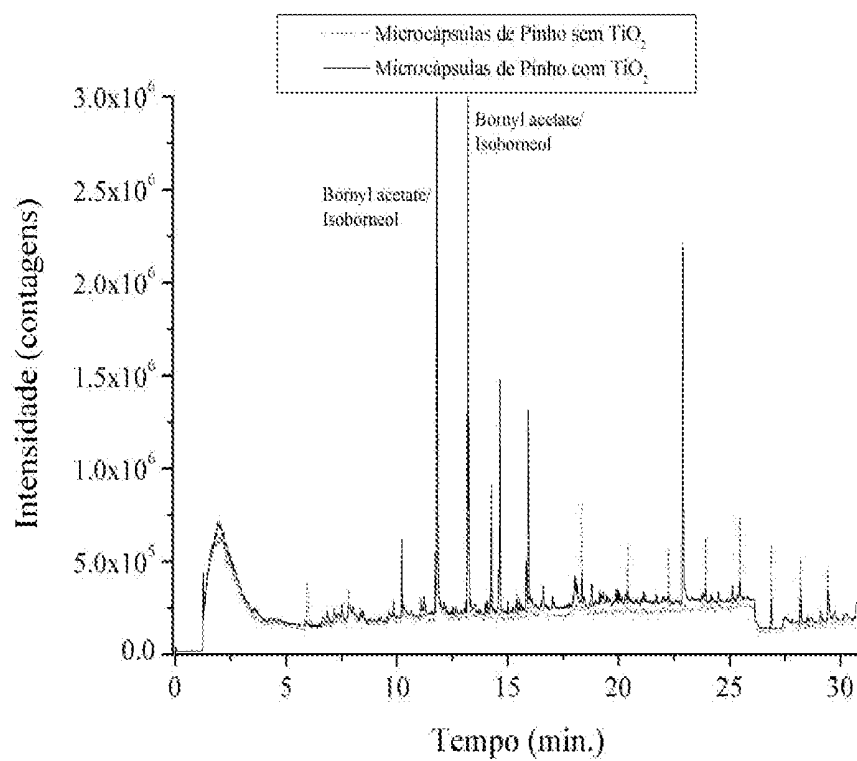


Fig. 3

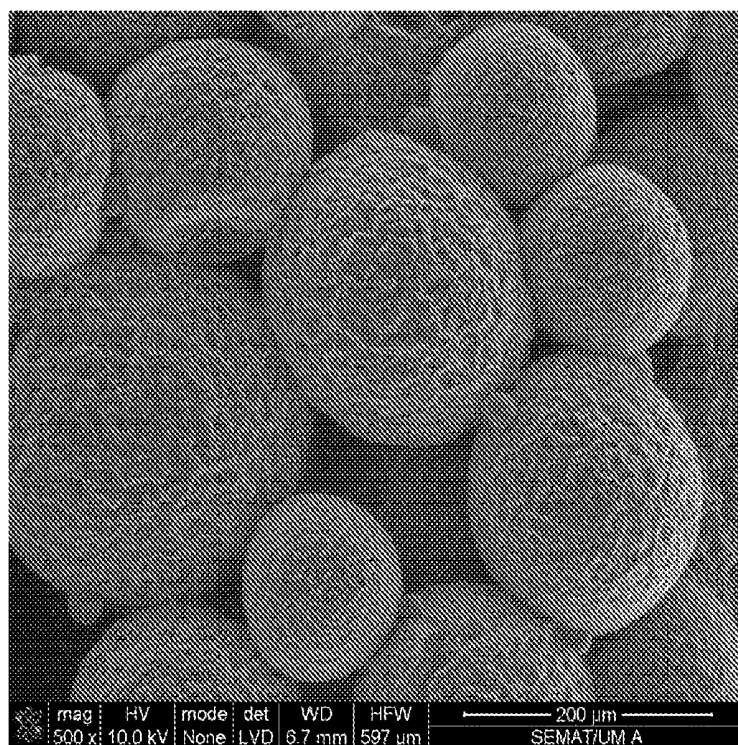


Fig. 4