



NOVA
NOVA SCHOOL OF
SCIENCE & TECHNOLOGY

DEPARTAMENTO DE
CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

SANDRA CRISTINA FERNANDES MONTEIRO SAMPAIO
Licenciado em Engenharia Têxtil

RELATÓRIO DE ATIVIDADE PROFISSIONAL

MESTRADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS
Universidade NOVA de Lisboa
março, 2024



RELATÓRIO DE ATIVIDADE PROFISSIONAL

SANDRA CRISTINA FERNANDES MONTEIRO SAMPAIO

Licenciado em Engenharia Têxtil

Orientadora: Maria do Carmo Henriques Lança
Professora Auxiliar, Universidade NOVA de Lisboa

Júri:

Presidente: Maria Margarida Rolim Augusto Lima
Professor Auxiliar, FCT-NOVA

Arguentes: Susete Maria Brazão Nogueira Fernandes
Professor Auxiliar, FCT-NOVA

Orientador: Maria do Carmo Henriques Lança
Professor Auxiliar, FCT-NOVA

Relatório de Atividade Profissional

Copyright © Sandra Cristina Fernandes Monteiro Sampaio, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade NOVA de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Dedico este trabalho à minha filha, cujo sorriso e amor incondicional iluminam os meus dias,
inspirando-me a alcançar sempre mais.

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer, à Prof^a Maria do Carmo Henriques Lança, orientadora deste relatório, pela sua disponibilidade, orientação e incentivo.

Quero expressar a minha gratidão ao Professor Júlio César Viana, Professor Associado do Departamento de Engenharia de Polímeros (DEP) da Universidade do Minho, cujo apoio, orientação e conhecimento foram fundamentais para o desenvolvimento de muitos dos trabalhos apresentados neste relatório, bem como pelo incentivo e ajuda na elaboração do mesmo.

Além disso, quero estender os meus agradecimentos a todos aqueles com quem tive o privilégio de colaborar, no decurso da minha trajetória académica e profissional, pelo seu apoio, discussões e partilha de ideias ao longo destes anos.

Não posso deixar de mencionar o apoio e compreensão da minha filha, Sofia Verbo, que com a sua presença torna esta jornada mais fácil.

A todos vocês, o meu muito obrigado pelo vosso contributo e apoio ao longo deste percurso.

"O futuro pertence àqueles que acreditam na beleza dos seus sonhos." (Eleanor Roosevelt).

RESUMO

O presente relatório de atividade profissional visa a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Materiais, de acordo com o regulamento para obtenção do Grau de Mestre para Licenciados “Pré-Bolonha” da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa e foi elaborado em substituição da tese de dissertação do Mestrado Integrado em Engenharia de Materiais. Este relatório de atividade profissional visa fornecer uma síntese da experiência e competências adquiridas, pelo seu autor, desde o seu ingresso no mercado de trabalho. O documento divide-se principalmente em duas partes. A primeira parte consiste na descrição do percurso profissional do autor, da sua experiência de investigação, dos projetos em que participou, dos artigos científicos que publicou e das conferências a que assistiu. Na segunda parte, são apresentados sete dos projetos mais relevantes em que participou, os quais ilustram a sua atividade profissional, acompanhados da respetiva fundamentação teórica.

Palavas chave: Relatório de Atividade Profissional, Engenharia de materiais, nanopartículas funcionais, fibras naturais.

ABSTRACT

This professional activity report aims to obtain the Master's Degree in Materials Engineering, in accordance with the regulations for obtaining the Master's Degree for "Pre-Bologna" Graduates of the Faculty of Science and Technology of the Universidade Nova de Lisboa and was prepared replacing the master's thesis of the Integrated Masters in Materials Engineering. This professional activity report aims to provide a summary of the experience and skills acquired by its author since entering the job market. The document is mainly divided into two parts. The first part consists of a description of the author's professional career, his research experience, the projects he participated in, the scientific articles he published and the conferences he attended. In the second part, seven of the most relevant projects in which he participated are presented, which illustrate his professional activity, accompanied by the respective theoretical foundation.

Keywords: Professional Activity Report, Materials engineering, functional nanoparticles, natural fibers.

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	Contexto e motivação.....	1
1.2	Organização do documento.....	2
2	HABILITAÇÕES ACADÉMICA E EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL/ATIVIDADE CIENTÍFICA.....	3
2.1	Grau de Doutor.....	3
2.2	Grau de Licenciado.....	3
2.3	Resumo do Percurso Profissional/Científico.....	4
2.4	Bolsas de Investigação.....	5
2.5	Projetos Aprovado.....	6
2.6	Prémios e Distinções.....	6
2.7	Publicações.....	7
2.7.1	Teses.....	7
2.7.2	Artigos em Revistas Científicas com Arbitragem.....	7
2.8	Conferências.....	9
3	PROJETOS.....	13
3.1	“Wet processing of fibre blends containing pre-harvest retted flax”.....	13
3.1.1	Introdução.....	14
3.1.2	Resultados e Conclusões.....	16
3.1.3	Produção Científica.....	17
3.2	“Enzymatic grafting of chitosan onto <i>Bombyx mori</i> silk fibroin”.....	18
3.2.1	Introdução.....	18

3.2.2	Resultados e Conclusões.....	20
3.2.3	Produção Científica.....	22
3.3	“An Innovative Methodology, for Creating Silk Fibroin-Hydroxyapatite Hybrid Bioactive Scaffolds for Bone Tissue Engineering Applications”.....	22
3.3.1	Introdução.....	23
3.3.2	Resultados e Conclusões.....	24
3.3.3	Produção Científica.....	25
3.4	“Nanocor”.....	25
3.4.1	Introdução.....	26
3.4.2	Resultados e Conclusões.....	26
3.4.3	Produção Científica.....	29
3.5	“Preparation of silk fibroin–poly(ethylene glycol) conjugate films through click chemistry”.....	30
3.5.1	Introdução.....	30
3.5.2	Resultados e Conclusões.....	31
3.5.3	Produção Científica.....	32
3.6	“Production of metallic nanoparticles by green synthesis using artichoke (<i>Cynara scolymus L.</i>) aqueous extract and measurement of their electrical conductivity”.....	32
3.6.1	Introdução.....	33
3.6.2	Resultados e Conclusões.....	35
3.6.3	Produção Científica.....	39
3.7	“Preparation of perfluoroalkylsilane functionalized silica particles/polycarbonate composite films for superhydrophobic surfaces with self-cleaning properties”.....	40
3.7.1	Introdução.....	40
3.7.2	Resultados e Conclusões.....	42
3.7.3	Produção Científica.....	47
4	COMPETÊNCIAS/TÉCNICAS DE CARATERIZAÇÃO.....	49
5	CONCLUSÕES.....	53
	BIBLIOGRAFIA.....	55

SIGLAS E ACRÓNIMOS

2C2T	Centro de Ciência e Tecnologia Têxtil
3B's	Grupo de Investigação em Biomateriais, Biodegradáveis e Biomiméticos
AA	Ácido Ascórbico
AgNPs	Nanopartículas de Prata
Ch	Quitossano
CS	<i>Cynara scolymus L.</i>
CuAAC	Cicloadição 1,3-dipolar entre um alcino terminal e uma azida catalisada por cobre (I)
DEP	Departamento de Engenharia de Polímeros
DET	Departamento de Engenharia Têxtil
DOPA	3,4-di-hidroxifenilalanina
DSC	Calorimetria Diferencial de Varrimento
F	Fibra de fibroína da seda
FCT	Fundação para a Ciência e a Tecnologia
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
FT-RAMAN	Espectroscopia Raman com Transformada de Fourier
G1	Gel de fibroína da seda no estado hidratado
G2	Gel de fibroína da seda no estado insolúvel
HA	Hidroxiapatite
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
IPC	Instituto de Polímeros e Compósitos
MPF	Meio da Floração
MSCs	Células Estaminais Mesenquimais

MT	Tirosinase do Cogumelo
MTon	Megatoneladas
NPC's	Nanopartículas Coloridas
P	Pó de fibroína da seda
PBS	Solução tamponada com fosfato
PEG	Polietileno Glicol
PIEP	Pólo de Investigação em Engenharia de Polímeros
PLA	Ácido Polilático
PLGA	Poli(D,L-lactídeo-co-glicolídeo)
PRR	Plano de Recuperação e Resiliência
PVA	Poli(acetato de vinila)
RFID	Identificação de Rádio Frequência
SAV	Veículos Autónomos Partilhados
SEM	Microscopia Eletrónica de Varrimento
SF	Fibroína da Seda
SiSLFAS-FASMPs	Micropartículas de sílica com (3-Glicidiloxipropil)trimetoxissilano e 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctiltrietoxissilano e com mais grupos de 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctiltrietoxissilano
SiSLFASNPs	Nanopartículas de sílica com (3-Glicidiloxipropil)trimetoxissilano e 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctiltrietoxissilano
TGA	Análise Termogravimétrica
Tyr	Tirosina
WP3	<i>Work Package 3</i>
Wt%	Peso Total em %
XRD	Difração de Raios-X

INTRODUÇÃO

Este capítulo apresenta uma introdução ao contexto e à motivação na produção deste relatório de atividade profissional e à forma como este está organizado.

1.1 Contexto e Motivação

O presente relatório de atividade profissional é apresentado como um requisito para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Materiais, de acordo com os regulamentos estabelecidos pela Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. Elaborado em substituição à tese de dissertação do Mestrado em Engenharia de Materiais, este documento tem como objetivo fornecer uma síntese abrangente das experiências e competências adquiridas ao longo do percurso profissional do autor.

Dividido em duas partes distintas, o relatório aborda tanto a trajetória profissional do autor quanto a sua contribuição para projetos relevantes no campo da engenharia de materiais. Na primeira parte, são descritas detalhadamente as experiências profissionais, atividades de investigação, publicações científicas e participações em conferências que moldaram o percurso do autor até ao momento. Esta seção oferece uma visão global das realizações e do desenvolvimento profissional ao longo do tempo.

Na segunda parte, são apresentados sete projetos significativos em que o autor participou, cada um acompanhado de uma fundamentação teórica que contextualiza a importância e relevância de cada projeto. Esta análise permite uma compreensão mais detalhada das contribuições do autor para o campo da engenharia de materiais e destaca a sua capacidade de aplicar conhecimentos teóricos em projetos práticos e inovadores.

Ao longo deste relatório, será evidente o compromisso do autor com a excelência académica e profissional, bem como a sua dedicação em contribuir para avanços significativos no campo da engenharia de materiais.

1.2 Organização do documento

O relatório de atividade profissional em questão resulta na produção deste trabalho, dividido em 6 capítulos e bibliografia. O 1.º capítulo – Introdução – tem como propósito apresentar o contexto e os objetivos do presente relatório. Já no 2.º capítulo – Habilitações Acadêmicas – são referidas as qualificações acadêmicas, incluindo graduações e pós-graduações, do autor. No 3.º capítulo – Experiência Profissional/Científica- são descritas as experiências profissionais e/ou científicas relevantes, incluindo as funções profissionais, bolsas de investigação, projetos aprovados, prêmios e distinções, patente, publicações e conferências. O 4.º capítulo – Projetos – inclui uma breve revisão de literatura de cada projeto, bem como os resultados, conclusões e produtividade científica associada a cada um deles. No 5.º capítulo – Competência/técnicas de caracterização – expõe-se sumariamente as competências e técnicas mais relevantes que o autor desenvolveu ao longo do seu percurso profissional. No 6.º capítulo – conclusões – são referidas as conclusões resultantes da produção deste relatório de atividade profissional, explicitando-se a importância da reflexão sobre a trajetória profissional do autor até ao momento e evidenciando-se a importância do contínuo desenvolvimento de competências e da participação em projetos desafiadores para o crescimento na área da Engenharia de Materiais.

HABILITAÇÕES ACADÉMICAS E EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL/ATIVIDADE CIENTÍFICA

Neste capítulo, são referidas as habilitações académicas, destacando o doutoramento e as licenciaturas, do autor. E são descritas as experiências profissionais e científicas relevantes do autor, incluindo as suas funções profissionais, bolsas de investigação, projetos aprovados, prémios e distinções, patente, publicações e participações em conferências.

2.1 Grau de Doutor

Doutoramento em Química-Têxtil e Biotecnologia, com a tese intitulada "Wet Processing of Fibre Blends Containing Pre-Harvest Retted Flax", pelo Departamento de Engenharia Têxtil e de Materiais da De Montfort University, Leicester, Inglaterra, 10 junho de 2002.

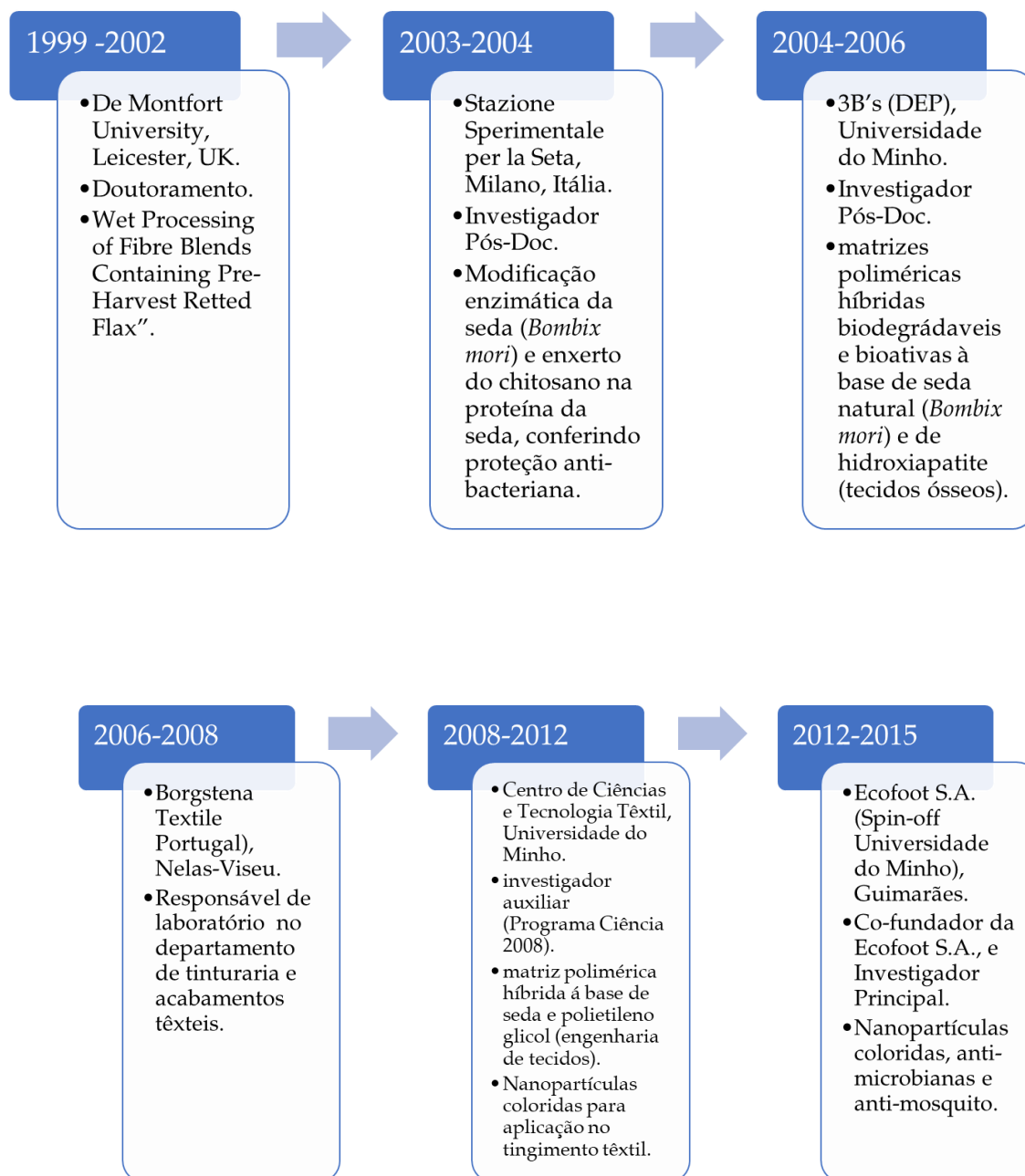
2.2 Grau de licenciado

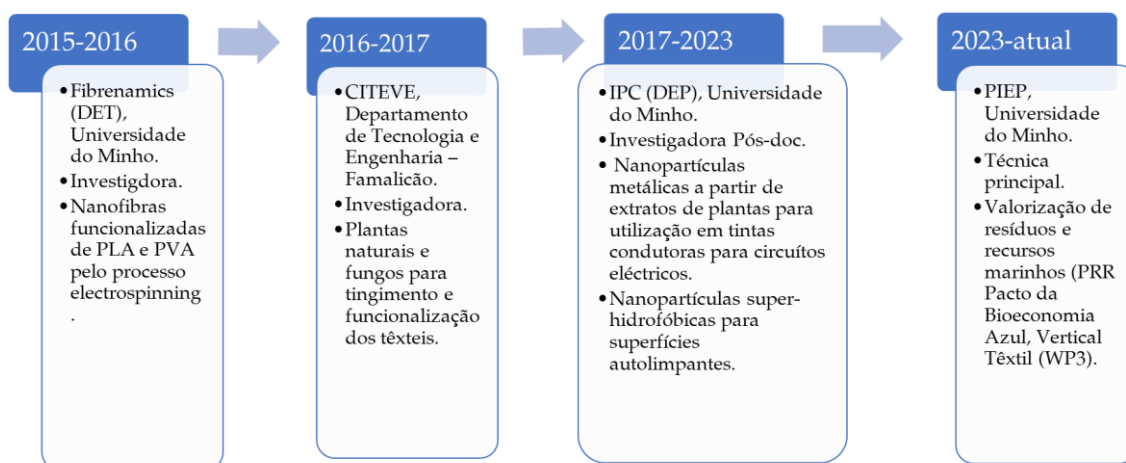
Licenciatura em Biologia-Geologia pela Universidade do Minho, Braga, Portugal, junho de 2023.

Licenciatura (Pré-Bolonha) em Engenharia Têxtil pela Universidade do Minho, Guimarães, Portugal, novembro de 1998.

2.3 Resumo do Percurso Profissional/Científico

O percurso profissional do autor desde o final da licenciatura em Engenharia Têxtil até ao presente teve as seguintes etapas:





2.4 Bolsas de Investigação

O autor teve o privilégio de usufruir das seguintes bolsas:

De 2020 a 2021: Bolsa de Pós-doutoramento no âmbito do projeto “Easy Ride: Experience is everything” (POCI-01-0247-FEDER-039334), cofinanciado pelo FEDER através do Portugal 2020 - Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (COMPETE 2020). Projeto de I&D em parceria entre a Bosch e a UMinho.

De 2017 a 2019: Bolsa de Pós-doutoramento financiada pelo Programa Operacional Regional do Norte (Norte 2020) integrado no Acordo de Parceria PORTUGAL 2020, com o projeto “TSSiPRO – Technologies for Sustainable and Smart Innovative Products” (NORTE 01-0145-FEDER-000015).

De 2003 a 2006: Bolsa de Pós-doutoramento da Fundação para a Ciência e a Tecnologia (SFRH/BPD/11554/2002).

De 2001 a 2002: Bolsa de Doutoramento financiado pela “The Worshipful Company of Framework Knitters”, Leicester, Inglaterra.

De 1999 a 2001: Bolsa de Doutoramento financiado pelo programa “European Commission for Funding” com a referência FAIR-CT98-9774, 1997.

2.5 Projetos Aprovados

Os projetos aprovados e financiados, nos quais o autor participou na escrita dos mesmos e participou também como investigador no projeto de 2010 e de 2012, foram os seguintes:

Em 2012: “STARTUP@ECOFOOT” Norte-07-0203-FEDER-026896. Projeto da empresa Ecofoot Lda, Avepark, Taipas, Guimarães, Portugal. 783 138,98 Euros.

Em 2010: “Nanocores” QREN I&D em copromoção nº 13131. Projecto da empresa Valindo Acabamentos, Fafe, Portugal em colaboração com o Departamento de Engenharia Têxtil, Universidade do Minho, Guimarães, Portugal. 56 000,00 Euros.

Em 2006: “MIMESIS - Combination of Osteogenic Factors with Biomimetic Methodologies for Bone Tissue Engineering Applications”. Fundação para a Ciência e a Tecnologia (PTDC/CTM/67560/2006). Projeto do 3B’s Universidade do Minho, Guimarães, Portugal. 150 000,00 Euros.

Em 2004: “SMARTSCAFF - Polymeric 3D Scaffolds with Tailor-made Surfaces for Bone Tissue Engineering”. Fundação para a Ciência e a Tecnologia (POCI/BIA-BCM/60677/2004). Projeto do 3B’s Universidade do Minho, Guimarães, Portugal. 50 000,00 Euros.

E também em 2004: “CONCEPT2CEMENT - Development of Second Generation Hydrophilic, Bioactive and Partially Degradable Bone Cements to be Used as an Alternative to The Conventional Acrylic Based Bone Cements”. Fundação para a Ciência e a Tecnologia (POCI/CTM/60735/2004). Projeto do 3B’s Universidade do Minho, Guimarães, Portugal. 79 000,00 Euros.

E ainda em 2004: “NATURALLY NANO – Electrospinning Equipment for the Development of Biomaterials and Nanofibres” Fundação para a Ciência e a Tecnologia (POCI/EME/58982/2004). Projeto do 3B’s Universidade do Minho, Guimarães, Portugal. 65 000,00 Euros.

2.6 Prémios e Distinções

Em 2008, o autor obteve um contrato de investigação como investigador auxiliar no Centro de Ciências e Tecnologia Têxtil (2C2T), Departamento de Engenharia Têxtil, Universidade do Minho, no âmbito do programa Ciências 2008, financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia. Em dezembro de 2011, a equipa em que o autor participava venceu a sétima

edição do Grande Prémio BES Inovação, realizada em Lisboa, graças ao desenvolvimento da tecnologia Nanocor (nanopartículas coloridas).

2.7 Publicações

O autor publicou a tese de doutoramento ampliando o conhecimento no campo da química têxtil e biotecnologia e ao longo do seu percurso profissional, o autor contribuiu com artigos publicados em revistas científicas internacionais com arbitragem.

2.7.1 Teses

1. Sandra C. F. M. Sampaio. 2000. Wet Processing of Fibre Blends Containing Pre-Harvest Retted Flax. Transfer from Mphil to PhD, De Montfort University.
2. Sandra C. F. M. Sampaio. 2002. Wet Processing of Fibre Blends Containing Pre-Harvest Retted Flax. PhD thesis. The British Library.

2.7.2 Artigos em Revistas Científicas com Arbitragem

1. S. Sampaio and J.C. Viana. 2021. Green synthesis of Cu₂O/Cu nanoparticles and conversion to Cu microparticles in one bath reaction method for improved electrical conductivity. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* 12 (2): 025009. <https://doi.org/10.1088/2043-6262/ac081d>
2. S. Sampaio and J. C. Viana. 2021. Optimisation of the green synthesis of copper particles for maximum yield production and reduced oxidation for electronic applications. *Materials Science and Engineering* 263: 114807. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114807>
3. S. Sampaio and J. C. Viana. 2018. Production of silver nanoparticles by green synthesis of silver nanoparticles using artichoke (*Cynara scolymus* L.) aqueous extract and measurement of their electrical conductivity. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* 9 (4): 045002. <https://doi.org/10.1088/2043-6254/aae987>
4. J. de Souza, S. Sampaio, A. Zille and R. Fangueiro. 2016. Characterization of Functional Fabrics Knitted in Single Jersey Structure Using Non-Conventional Yarns. *Textile Research Journal* 1: 1-18. <https://doi.org/10.1177/0040517516677226>
5. J. Cruz, S. Sampaio and R. Fangueiro. 2016. Designing Directionally Oriented Compressive Knitted Fabrics. *Journal of Textile Science and Engineering* 6(2): 247-254. <http://dx.doi.org/10.4172/2165-8064.1000247>

6. R. Carvalho, D. Silveira, R. Fagueiro, N. Ferreira, C. Ferreira, F. Monteiro and S. Sampaio. 2015. Development of high-performance Single Layer Weft knitted structures for cut and puncture protection. *Journal of Textile Science and Engineering* 5(6): 225-230. <http://dx.doi.org/10.4172/2165-8064.1000225>
7. Sampaio S, Miranda TMR, Santos JG and Graça MBS. 2011. Preparation of Silk Fibroin Poly(ethylene glycol) conjugate films through Click Chemistry. *Polymer International* 60 (12): 1737-1744. <https://doi.org/10.1002/pi.3143>
8. Sampaio S, Martins C and Gomes JINR. 2011. Colored Nanoparticles for Ecological Dyeing of Cellulosic Fibres. *Advanced Materials Research* 332-334: 1136-1139. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.332-334.1136>
9. Sampaio S, Maia F and Gomes JINR. 2011. Diffusion of coloured sílica nanoparticles into human hair. *Coloration Technology* 127 (1): 56-61. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2010.00278.x>
10. G. Freddi, A. Anghileri, S. Sampaio, J. Buchert, P. Monti, P. Taddei. 2006. Tyrosinase-catalyzed modification of Bombyx mori silk fibroin: Grafting of chitosan under heterogeneous reaction conditions. *Journal of Biotechnology*. 125, 281-294. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2006.03.003>
11. P. Monti, G. Freddi, S. Sampaio, M. Tsukada, P. Taddei. 2005. Structure Modifications Induced in Silk Fibroin by Enzymatic Treatments. A Raman Study. *Journal of Molecular Structure*. 744-747, 685-690. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.10.083>
12. S. Sampaio, P. Taddei, P. Monti, J. Buchert, G. Freddi. 2005. Enzymatic Grafting of Chitosan onto Bombyx mori Silk Fibroin: Kinetic and IR vibrational studies. *J. of Biotechnology*. 116 (1): 21-33. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2004.10.003>
13. A. Grancaric, S. Sampaio, J. Shen, D. Bishop. 2006. Evaluation of the Efficacy of Various Scouring and Bleaching Regimes for Flax Blends by Application of a Thin Layer wicking Method. *J. of Text. Inst.* 97 (4), 325-332. <https://doi.org/10.1533/joti.2005.0144>
14. S. Sampaio, J. Shen, D. Bishop, A. Miettinen-Oinonen, T. Tzanov. 2005. Progress on Enzymatic Preparation of Flax and Flax wool Blends. *AATCC Review*. 5 (5), 23-28.
15. S. Sampaio, D. Bishop, J. Shen. 2005. Physical and Chemical Properties of Flax Fibres from Stand-Retted Crops Desiccated at Different Stages of Maturity. *Industrial Crops and Products*. 21 (3): 275-285. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2004.04.001>

2.8 Conferências

1. S. Sampaio, D. Bishop, J. Shen, "Towards Enzymatic Preparation of flax/wool blends", COST Action 847 Textile Quality and Biotechnology, Barcelona, Spain (2002).
2. S. Sampaio, A. Grancaric, J. Shen, D. Bishop, "Application of a Thin-Layer Wicking Method for the Evaluation of Scouring and Bleaching Regimes for Flax-Blend Yarns", 1st International Textile, Clothing & Design Conference – Magic World of Textiles, Dubrovnik, Croacia (2002).
3. S. Sampaio, P. Taddei, P. Monti, R. Innocenti, G. Freddi, "Enzymatic Grafting of Chitosan onto Bombyx mori Silk Fibroin", COST Action 847 Textile Quality and Biotechnology, Belfast, Irland (2004).
4. S. Sampaio, P. Taddei, P. Monti, A. Anghileri, G. Freddi, "Silk Fibroin-Chitosan Bioconjugates Obtained by Enzymatic Grafting", Oxizymes in Naples, 2nd European Meeting, Naples, Italia (2004).
5. G. Freddi, S. Sampaio, P. Taddei, P. Monti, J. Buchert, "Reaction of Oxidative Enzymes with Silk Fibroin: Tyrosinase-assisted Grafting of Chitosan", 3rd International Conference on Textile Biotechnology, Graz, Austria, (2004).
6. P. Monti, P. Taddei, G. Freddi, S. Sampaio, M. Tsukada, "Structure Modifications Induced in Silk Fibroin by Enzymatic Treatments. A Raman Study", XXVII European Congress on Molecular Spectroscopy, Krakow, Polonia, (2004).
7. S. Sampaio, A. L. Oliveira, R. L. Reis, "An Innovative Methodology, for Creating Silk FibroinHydroxyapatite Hybrid Bioactive Scaffolds for Bone Tissue Engineering Applications" 20th European Conference on Biomaterials, Nantes, France, (2006).
8. A.L. Oliveira, S. Sampaio, R.A. Sousa, R.L. Reis, "Controlled Mineralization of Nature-Inspired Silk Fibroin/Hydroxyapatite Hybrid Bioactive Scaffolds for Bone Tissue Engineering Applications", 20th European Conference on Biomaterials, Nantes, France, (2006).
9. A. L. Oliveira, S. C. Sampaio, R.A. Sousa and R. L. Reis, "Nature-Inspired Silk Fibroin/Hydroxyapatite Hybrid Bioactive Scaffolds for Bone Tissue Engineering Applications", 3rd Marie Curie Cutting Edge Conference on Biomineralisation of polymeric materials, bioactive biomaterials and biomimetic methodologies, Funcha (Madeira), Portugal, (2007).
10. Gomes JINR, Sampaio S and Maia F, "Colored Nanoparticles: Composition and Application to Protein Fibers and Hair", Nanotech 2009, Houston, USA, (2009).
11. Sampaio S, Maia F and Gomes JINR, "Colored nanoparticles for dyeing wool, silk and cotton", AITEX 3rd international Congress, Alcoy, Espanha, (2009).
12. Sampaio S, Maia F and Gomes JINR, "Coloured nanoparticles for ecological dyeing of wool, silk and cotton", 22nd IFATCC International Congress, Stresa, Itália, (2010).

13. Sampaio S, Maia F and Gomes JINR, "Alternative processes for ecological dyeing of cellulosic fibres using coloured nanoparticles", SDC-Society of Dyers and Colourist/India, monthly lecture series, Mumbai, India, (2010).
14. Sampaio S, Maia F and Gomes JINR, "Sol-gel technology for ecological dyeing cellulosic of fibres", 39th Textile Research Symposium, Nova Delhi, India, (2010).
15. Sampaio S, Maia F, Martins C and Gomes JINR, "Sol-gel technology for durable antimicrobial finishing of textiles", AITEX 3rd international Congress, Alcoy, Espanha, (2010).
16. Sampaio S, Martins C and Gomes JINR, "Sol-gel technology for antimicrobial finishing of textiles", BTRA-Bombay Textile Research Association international conference, Mumbai, India, (2010).
17. Sampaio, S. Martins, C., Gomes, J.R., "Colored nanoparticles for ecological dyeing of cellulosic fibers", ICTEM-International Conference on Textile Engineering Materials, Tianjin, China, (2011).
18. Sampaio, S., Martins, C., Gomes, J., "Ecological dyeing of cellulosic fibers with less salt, less water consumption and less colour left in the effluent", ICONTEX 2011-International Congress of Innovative Textiles, Istambul, Turquia, (2011).
19. Sampaio, S., Duarte, A., Gomes, J., "Nanodye", Techconnect, Santa Clara, USA, (2012).
20. Duarte, A., Sampaio, S., Gomes, J.I.N.R., "Re-use of dyebath in the dyeing of fibres with colored nanoparticles", 41st TRS international conference, Guimaraes, Portugal, (2012).
21. Sampaio, S., Gomes, J., Duarte, A., "Nanopigments of silica in the dyeing of wool fibres", XXIII IFTACC international conference, Budapest, Hungary, (2013).
22. Sampaio, S., Duarte, A., Ferreira, C., Gomes J., "Dyeing Cellulosic Knitwear, Woven Fabrics and Apparel by Exhaustion with Novel Reactive Indigo Particle Dye", 2014 AATCC International Conference, Asheville, NC, USA, (2014).
23. Sampaio, S., Viana, J. C., "Electrical conductivity of silver nanoparticles prepared by green synthesis using artichoke (*Cynara scolymus* L.) extract", Materials 2019, Lisboa, Portugal, 2019.
24. Sampaio, S., Barros, C., Silva, J., Ribeiro, A., Reis, R., "Valorization of marine residues for textile application", Polymer Connect, Valencia, Espanha, 2023.

PROJETOS

Neste capítulo, são apresentados os projetos mais relevantes em que o autor participou, detalhando as fases mais significativas de cada um.

Penso que em cada projeto teria sido interessante surgirem imagens compostas de resultados mais interessantes de cada projeto, mesmo que não em cada projeto nos mais significativos.

Como os projetos são muito diferentes entre si por vezes senti a falta de algumas referências bibliográficas que ajudam o leitor a obter informação sobre determinados processos ou materiais. Entendo que as explicações não poderão ser extensas por limitação de espaço pelo que sugiro a introdução de referências bibliográficas. Por exemplo quando refere o processo de produção de nanopartículas de sílica pelo método de Stober, deverá colocar referência. O mesmo em algumas metodologias.

3.1 “Wet processing of fibre blends containing pre-harvest retted flax”

Este trabalho foi o projeto de doutoramento do autor e foi realizado no âmbito do projeto financiado pela CE (FAIR-CT98-9774, 1997), realizado maioritariamente na De Montfort University, Leicester, UK, durante o período de Março de 1999 a Junho de 2002, e sob a orientação do Professor Doutor David Bishop.

3.1.1 Introdução

O mercado mundial de fibras têxteis é da ordem dos 55 milhões de toneladas por ano e, nos últimos anos, tem vindo a crescer a uma taxa de cerca de 2,5% por ano devido aos efeitos do crescimento demográfico e do aumento do consumo per capita de fibras têxteis nas economias em desenvolvimento (Coker, 1990). O algodão representa cerca de 50% da produção mundial de fibras e, embora seja ainda possível um aumento, especialmente através de uma exploração mais generalizada do algodão, este não satisfará a procura indefinidamente. No futuro, haverá, portanto, uma necessidade crescente de fibras alternativas que sejam compatíveis com as atuais tecnologias de fabrico de têxteis à base de algodão (presente na maioria das indústrias têxteis) e que sejam competitivas em termos de preço e qualidade.

A curto e médio prazo, esta necessidade continuará a ser satisfeita pelas fibras de poliéster (provenientes de matérias-primas petroquímicas) e pelas fibras celulósicas regeneradas (provenientes da celulose da madeira). No entanto, a longo prazo, o aumento contínuo da produção destas alternativas é considerado inaceitável do ponto de vista ambiental, estando já a ser consideradas outras fibras, a partir de fontes renováveis.

As fibras com potencial para satisfazer as necessidades da indústria têxtil à base de algodão incluem as do rami (*Boehmeria nivea*) e do linho (*Linum usitatissimum*), mas enquanto a cultura do rami requer um clima temperado ou subtropical e é particularmente desgastante para o solo, o linho pode ser cultivado satisfatoriamente em quase todas as condições climáticas e requer uma utilização de muito baixo consumo de fertilizantes (Lennox-Kerr, 1998).

A fibra do linho longa e de alta qualidade (linho espadelado), tradicionalmente extraída dos caules de linho tratados com orvalho (maceração), para fiação em fios de linho, custa cerca de 1,2-3,0 €/kg para produzir (cerca do dobro do preço do algodão) e não é compatível com o algodão ou com as máquinas de fiação de algodão devido ao seu comprimento e rigidez excessivos (Truevsev, Legezina, & Asnis, 1995b, 1995a; Truevsev, Legezina, Asnis, et al., 1995).

O linho espadelado pode, no entanto, ser dividido em feixes de fibras mais pequenas através de uma variedade de métodos mecânicos, químicos e bioquímicos para produzir linho "algodoado", que pode ser fiado em misturas de algodão que contenham até 50% de linho. Estes processos adicionais tornam a fibra de linho "algodoado" necessariamente ainda mais cara (do que o linho tradicional) e as suas misturas com o algodão ou outras fibras, são, por conseguinte apenas adequadas para produtos especiais e mercados de luxo (preços elevados).

Por outro lado, as fibras de linho curtas (conhecidas como "estopa" ou "estopa espadelada"), que são produzidas em quantidades semelhantes às fibras de linho espadelado durante os processos tradicionais de decorticação e de penteação do linho, são muito mais baratas (0,3-1,0 €/kg). O fio de linho estopa é amplamente utilizado em compósitos reforçados com fibras

biodegradáveis de baixo custo e em papel de alta qualidade, mas também pode ser utilizado de forma satisfatória com o algodão. A trefilagem mecânica e a cardação produzem fibras compatíveis com o algodão em misturas com um máximo de 30% de linho (Chigaeva, 2001). Outras opções, as fibras de linho longas com diâmetros mais finos, obtidas por maceração química ou enzimática secundária (ainda a um preço competitivo) podem ser misturadas até 50% com o algodão e fiadas em máquinas modernas de fiação de algodão de alta velocidade (Akin et al., 2001).

Uma vez que o mercado do linho espadelado é relativamente pequeno, não é rentável produzir quantidades muito maiores de linho espadelado e de estopa pelos métodos tradicionais, quando a necessidade a longo prazo é de uma fibra de alta tonelagem, compatível com o algodão, de qualidade consistente e a um preço não superior ao do algodão em bruto. Os objetivos do projeto financiado pela CE (FAIR-CT98-9774, 1997) foram, portanto:

1. Estabelecer princípios para maximizar os rendimentos da fibra de linho “compatível com o algodão” através da seleção de variedades, taxa de sementes e estratégia de colheita.

2. Determinar as combinações ideais do tipo de dessecante, data de aplicação e tempo de maceração (para a cultura dessecada em pé), a fim de facilitar a decorticação e maximizar o rendimento da fibra.

3. Avaliar e desenvolver um novo sistema de decorticação e limpeza de fibras de alto rendimento e determinar o valor potencial de mercado do “reboque” e da cana.

4. Caracterizar as amostras de fibra em termos de distribuição do comprimento de fibra, finura e resistência.

5. Avaliar a compatibilidade da fibra curta com o algodão e outras fibras em sistemas de fiação de algodão à escala laboratorial. Mais tarde, realizar testes de fiação em grande escala para confirmar as previsões em escala de laboratório.

6. Avaliar a compatibilidade das fibras de linho de comprimento curto e médio com a lã e outras fibras em sistemas de fiação de lã e penteação à escala laboratorial.

7. Avaliar regimes adequados de lavagem, branqueamento e tingimento para os vários fios de mistura de fibras produzidos em 5 e 6.

O doutoramento do autor focou-se principalmente no objetivo 4 e 7.

Dois elementos-chave para a redução do custo da produção de fibras de linho foram:

- (i) a substituição da prática relativamente intensiva em termos de mão de obra da "maceração pelo orvalho" por métodos de dessecação das culturas e da maceração em pé ("stand-retting") (Easson & Long E., 1994) e

- (ii) a substituição dos processos tradicionais de espadelagem e de corte por um novo sistema de decorticação e de limpeza das fibras com maior rendimento (Smith-Keary, 2001).

Embora tenham sido publicados muitos trabalhos anteriores sobre a dessecação e a maceração do linho, estes foram geralmente efetuados no contexto da produção tradicional de fibras em linho espadelado e em estopa espadelada, estando os principais critérios de avaliação relacionados com o rendimento em linho espadelado e a qualidade das fibras (Easson & Long E., 1994). Consequentemente, os dois tipos de herbicidas mais frequentemente utilizados na dessecação do linho foram reavaliados no contexto do projeto (FAIR-CT98-9774, 1997). Foram produzidas várias amostras de fibras a partir de ensaios em pequenas parcelas aleatórias (efectuados pela Escola de Agricultura da De Montfort University, Lincoln, Reino Unido), nas quais (i) culturas totalmente maduras (com sementes maduras) foram pulverizadas com um herbicida do tipo bupiridínio, "(Reglone ex Monsanto) e (ii) as culturas imaturas foram pulverizadas com um herbicida à base de glifosato (N-fosfono-metilglicina) (Touchdown ex Zeneca) a meio da floração (MPF) ou duas semanas após a MPF (Booth, 2001).

A progressão da dessecação e a subsequente colonização por microfungos, e a maceração das culturas em pé foram acompanhadas de perto (Booth, 2001). Quando se considerou que a decomposição tinha atingido a fase ideal para a decorticação (Booth, 2001), as culturas foram colhidas em conjunto e enviadas para a "Industrial Crop Partnership" (Tamlyn) Ltd. para decorticação e limpeza das fibras primárias. Foi também colhida uma cultura madura não tratada (sem aplicação de dessecante) para controlo. As amostras de fibras de linho recebidas para avaliação ficaram 0,70-1,0 €/kg, um custo de produção que estava dentro da gama-alvo de fibras de algodão (Smith-Keary, 2001).

3.1.2 Resultados e Conclusões

A dessecação precoce do linho (durante o ponto médio da floração) associada à maceração aeróbia pré-colheita (em pé) das plantas permitiu a obtenção de fibras mais curtas, mais finas, macias e de cor clara, além de conterem menos lenhina do que as fibras obtidas a partir de culturas secas nos estados fenológicos mais usuais: (a) duas semanas após o ponto médio da floração e (b) após o amadurecimento das sementes (culturas tradicionais). Um menor teor de lenhina na lamela média do linho seco precocemente (análise FTIR) permitiu uma melhor continuidade da maceração. Isso resultou na obtenção de feixes de fibras mais curtos e mais finos após a separação das fibras dos elementos lenhosos e do cimento que os une.

As fibras mais curtas, mais finas e mais brancas da cultura dessecada precocemente foram misturadas e fiadas em fios 33/66 (wt%/wt%) de linho/lã e de linho/poliéster. Para estas misturas, foram estabelecidos processos tradicionais de lavagem e branqueamento. Verificou-se que as fibras da cultura dessecada precocemente (mais curtas, mais finas e mais brancas)

respondiam melhor às condições de branqueamento amenas exigidas para a mistura de linho/lã. Em alguns casos, também levou a uma maior absorção de corantes reativos, em comparação com as fibras das culturas dessecadas mais tarde, mas na maioria dos casos não houve diferenças visíveis entre as amostras tingidas com fibras de linho produzidas pelas diferentes vias agronómicas.

Foram estudados processos enzimáticos de lavagem e branqueamento, pois deveriam causar menos danos à lã na mistura linho/lã. No entanto, a lavagem com pectinases removeu apenas 5-25% das pectinas do linho, a lenhina na lamela média provavelmente atuou como uma barreira contra a degradação enzimática das pectinas, tornando o processo menos eficiente. A aplicação de sistemas de lacase e lacase/mediador (após a lavagem) demonstrou degradar a lenhina da fibra de linho em uma única etapa de branqueamento, em condições amenas (pH 9 a 60°C), sendo o peróxido de hidrogénio/persulfato de sódio suficiente para preparar o tingimento subsequente. Infelizmente, verificou-se uma coloração da componente lã que não foi removida no branqueamento subsequente, impossibilitando este tratamento.

Foram efetuados testes de capilaridade em camada fina com líquidos polares e não polares para investigar os efeitos da lavagem e do branqueamento na energia livre da superfície da fibra/fio nas misturas 33/66 (wt%/wt%) de linho/lã e de linho/poliéster. A lavagem enzimática provou ser pelo menos tão eficaz quanto a lavagem convencional, mas a adição de ácido etilenodiamino tetraacético (para aumentar a solubilidade da pectina) resultou em fios mais hidrofóbicos.

No ano 2002, último ano do doutoramento do autor, este linho já estava a ser comercializado em Inglaterra.

3.1.3 Produção Científica

Deste trabalho de doutoramento resultaram 1 relatório de transferência de MPhil para PhD, 1 tese de doutoramento, 3 artigos publicados em revistas científicas com revisão pelos pares (Q1), e os resultados foram apresentados em 2 conferências internacionais.

Relatório de transferência de MPhil para PhD: Sandra C. F. M. Sampaio. 2000. Wet Processing of Fibre Blends Containing Pre-Harvest Retted Flax. Transfer from Mphil to PhD, De Montfort University.

Tese de doutoramento: Sandra C. F. M. Sampaio. 2002. Wet Processing of Fibre Blends Containing Pre-Harvest Retted Flax. PhD thesis. The British Library. Artigos publicados em revistas científicas (Q1): " S. Sampaio, D. Bishop, J. Shen. 2005. Physical and Chemical Properties of Flax Fibres from Stand-Retted Crops Desiccated at Different Stages of Maturity. *Industrial Crops and Pro-ducts*. 21 (3): 275-285; S. Sampaio, J. Shen, D. Bishop, A. Miettinen-

Oinonen, T. Tzanov. 2005. Progress on Enzy-matic Preparation of Flax and Flax wool Blends. AATCC Review. 5 (5), 23-28 e A. Grancaric, S. Sampaio, J. Shen, D. Bishop. 2006. Evaluation of the Efficacy of Various Scouring and Bleaching Regimes for Flax Blends by Application of a Thin Layer wicking Method. J. of Text. Inst. 97 (4), 325-332.

Conferências internacionais: S. Sampaio, D. Bishop, J. Shen, "Towards Enzymatic Preparation of flax/wool blends", COST Action 847 Textile Quality and Biotechnology, Barcelona, Spain (2002) e S. Sampaio, A. Grancaric, J. Shen, D. Bishop, "Application of a Thin-Layer Wicking Method for the Evaluation of Scouring and Bleaching Regimes for Flax-Blend Yarns", 1 st International Textile, Clothing & Design Conference – Magic World of Textiles, Dubrovnik, Croacia (2002).

3.2 "Enzymatic grafting of chitosan onto *Bombyx mori* silk fibroin"

Este projeto "Enzymatic grafting of chitosan onto *Bombyx mori* silk fibroin" foi desenvolvido no âmbito da bolsa de investigação pós-doc do autor, financiada pela FCT (SFRH / BPD / 11554/ 2002), e foi realizado na "Stazione Sperimentale per la Seta", Milão, Itália, durante o período de Maio de 2003 a Abril de 2004 e sob a orientação do Doutor Giuliano Freddi.

3.2.1 Introdução

Há um interesse cada vez maior na utilização de ferramentas biotecnológicas para funcionalizar polímeros naturais, com o objetivo de criar uma nova gama de materiais e processos com alto desempenho e amigos do ambiente para aplicações tradicionais e inovadoras (van Hest & Tirrell, 2001). A modificação enzimática de fibras proteicas, como a seda e a lã, para uso têxtil, tem sido explorada há muito tempo, estando disponível atualmente um vasto conjunto de informações científicas e tecnológicas sobre as vantagens e limitações (van Hest & Tirrell, 2001). Inicialmente, focaram-se nas proteases, que melhoram características da lã e da seda como resistência ao encolhimento e suavidade e degomagem e aspeto envelhecido, respectivamente. Nos últimos anos, enzimas não-proteolíticas, capazes de modificar a química das proteínas sem quebrar as ligações peptídicas, como a transglutaminase e as oxidases

(lacase, peroxidase e tirosinase), têm ganho destaque devido ao seu potencial promissor (Cortez et al., 2004).

Entre as enzimas oxidativas, a tirosinase, uma enzima contendo cobre, amplamente distribuída na natureza, provou ser útil para modificar proteínas (ou outros compostos fenólicos). O mecanismo de reação da tirosinase com resíduos de tirosina (Tyr) ligados a proteínas envolve primeiro a hidroxilação em 3,4-di-hidroxifenilalanina (DOPA), seguida de oxidação na o-quinona correspondente (DOPA-quinona). Estas o-quinonas são espécies ativas que podem condensar-se umas com as outras ou reagir com nucleófilos, como os grupos amina e sulfidrilo dos resíduos de aminoácidos ligados às proteínas ou os grupos amina do quitosano (Ch). Neste último caso, são obtidos bioconjugados proteína-polissacárido. Várias proteínas foram conjugadas com Ch, como o citocromo c, a hidrolase organofosforada e HisCAT (Chen et al., 2001), a gelatina (Chen et al., 2002) e a proteína verde fluorescente (Chen et al., 2003).

Embora o mecanismo da fase de reação não enzimática seja ainda pouco conhecido, as evidências experimentais parecem apoiar a hipótese de que as quinonas podem sofrer pelo menos dois tipos diferentes de reação com aminas, ou seja, através de bases de Schiff e/ou aductos do tipo Michael (Muzzarelli et al., 2003).

A seda produzida pelo bicho-da-seda *Bombyx mori* é um biopolímero fibroso renovável e uma das matérias-primas mais valiosas para a indústria do vestuário. Como fibra têxtil, a seda continua a exercer uma forte atração devido às suas excelentes propriedades estéticas e sensoriais (aspeto brilhante, manuseamento, etc.). As propriedades fisiológicas são igualmente atrativas, com efeito, a seda é, por si só, termo-isolante, bem tolerada pela pele e capaz de manter um ambiente otimamente hidratado. Para além disso, estudos recentes demonstraram que a seda, em particular o seu componente fibroso, a fibroína da seda (FS), é dotada de uma excelente biocompatibilidade, o que se recomenda a utilização deste biopolímero como meio para desenvolver biomateriais inovadores destinados a aplicações clínicas, tais como substitutos do ligamento cruzado anterior, pensos bioativos e scaffolds para a engenharia do tecido conjuntivo (Dal Pra et al., 2005).

Seguindo as tendências atuais da investigação que visa explorar os novos conceitos de materiais "inteligentes" e "interativos", podem ser conferidas novas funcionalidades úteis à seda, tanto para o vestuário como para utilizações biomédicas. Capacidade de auto-limpeza, condutividade elétrica, maior conforto, atividade antimicrobiana, capacidade de promover a adesão, diferenciação e proliferação celulares, atividade anti-incrustante, etc., são algumas das funcionalidades que podem melhorar o desempenho e o valor acrescentado dos produtos finais, quer se trate de tecidos de seda ou de dispositivos biomédicos à base de seda (Chaivan et al., 2005). Para esse efeito, pode ser utilizada uma série de processos químicos e físicos que exploram a reatividade intrínseca das proteínas da seda. No entanto, esta abordagem implica

a utilização de reagentes e condições de tratamento agressivos, que podem alterar as propriedades intrínsecas da seda, para além de suscitar preocupações de segurança e ambientais. Potencialmente, as enzimas oferecem alternativas mais limpas e seguras às práticas atuais. Além disso, a especificidade e a seletividade das enzimas permitem um controlo mais preciso das condições de reação e da estrutura final do biopolímero, focando em locais reativos específicos do substrato (Shao et al., 1999).

Neste trabalho foi estudada a oxidação da SF catalisada pela tirosinase e a produção de bioconjugados SF-Ch em condições de reação homogénea (utilizando SF solúvel em água como substrato) e em condições de reação heterogénea (utilizando SF no estado sólido como substrato).

Passando de substratos de SF solúveis para substratos de SF no estado sólido, espera-se que a acessibilidade dos resíduos de Tyr diminua numa medida variável, dependendo das propriedades morfológicas e estruturais do substrato. Vários fatores, como o nível de cristalinidade e a orientação molecular, a disposição tridimensional das cadeias de SF, a textura e a morfologia dos substratos e da superfície dos substratos de SF, bem como a capacidade de “inchar” (swelling) de SF no estado líquido, são alguns dos fatores cruciais que podem influenciar a oxidação, mediada por enzimas, dos resíduos de Tyr e o subsequente enxerto (cross-linking) com Ch ou outras moléculas funcionais de interesse. O objetivo do presente trabalho é investigar o potencial da tirosinase extraída de cogumelo (MT) como ferramenta para a modificação de materiais de seda (SF) solúvel em água e em estado sólido (pretende-se caracterizar as alterações químicas e físicas provocadas pela reação enzimática). Esta modificação enzimática visa beneficiar tanto o uso da seda em aplicações têxteis quanto como biomaterial, ampliando as suas possibilidades de utilização em diferentes áreas.

Para investigar detalhadamente todos estes aspetos, uma variedade de materiais de fibroína de seda com estruturas e morfologias muito diferentes foi preparada, caracterizada e utilizada como substrato para reações de oxidação catalisadas por MT e de enxerto de Ch. Os produtos da reação foram recuperados e as suas propriedades químicas e físicas foram estudadas por análise de aminoácidos (HPLC), DSC, FTIR e espectroscopia FT-Raman.

3.2.2 Resultados e Conclusões

Diferentes substratos de SF, em estado líquido e em estado sólido, foram oxidados pela MT em condições de reação homogénea e heterogénea, respetivamente. Em condições homogéneas, cerca de 30% dos resíduos de Tyr ligados à SF foram oxidados em o-quinonas pela MT como confirmado pela análise de aminoácidos (HPLC) e pela espectroscopia FTIR, indicando

que apenas uma fração das cadeias laterais de Tyr estava acessível à enzima. SF oxidada pela MT foi submetida a enxerto, não enzimática, com Ch. Os espectros FTIR dos produtos da reação SF/MT/Ch demonstraram a formação de ligações covalentes entre os dois polímeros. A reação ocorreu sob condições homogêneas e o rendimento dependeu de vários fatores, como a proporção enzima-substrato, o pH do meio de reação e o tempo de reação.

O rendimento da oxidação por parte da MT em condições heterogêneas foi inferior ao observado em condições homogêneas e foi significativamente influenciado pelas propriedades da superfície e do volume do substrato. Os géis de SF regenerados, quer no estado hidratado (G1) quer no estado insolúvel (G2), apresentaram os níveis mais elevados de acessibilidade dos resíduos de Tyr à MT. O rendimento da oxidação pareceu ligeiramente superior para a amostra G1, provavelmente devido ao seu teor mais elevado de conformação não ordenada. A fração de grupos tirosil acessíveis que foram oxidados em o-quinona pertencia aos segmentos mais hidrofílicos e expostos da cadeia SF, como confirmado pela relação de intensidade Raman I853/I829, que indicava um estado médio mais enterrado dos resíduos Tyr após a oxidação. Em geral, a disposição tridimensional das cadeias soltas de SF, que permitiu que os substratos de SF regenerados “inchassem” no meio de reação, favoreceu a acessibilidade dos sítios reativos. Por outro lado, os substratos de SF em pó (P) e em fibra (F) apresentaram uma reatividade notavelmente inferior (P) ou nula (F). A enzima podia ligar-se apenas aos grupos tirosil disponíveis à superfície da SF, uma vez que a estrutura fibrosa compacta, altamente ordenada e orientada não podia “inchar” demasiado em água. De facto, a amostra com o rácio superfície/massa mais elevado (P), como evidenciado pela presença de ruturas superficiais profundas e fraturas transversais expostas, apresentou uma reatividade pequena, mas ainda detetável, em relação à MT. Sem qualquer interrupção da continuidade da superfície, como nas fibras intactas (F), o rendimento da oxidação foi quase nulo, ou pelo menos muito abaixo do limite de deteção das técnicas analíticas utilizadas neste estudo.

O rendimento do enxerto de Ch não enzimático nos substratos SF oxidados mostrou ser claramente dependente da extensão da oxidação, seguindo esta ordem: $G1 \geq G2 \gg P$. Não ocorreu enxerto, ou ocorreu a um nível indetetável na amostra F. Com base nestes resultados, é possível antecipar a viabilidade de ampliar a escala do processo para desenvolver técnicas de modificação enzimática adequadas para materiais de SF regenerados (sob a forma de gel, esponja, filmes compactos ou porosos, etc.), aplicáveis nos domínios biomédico ou de revestimento. O enxerto com Ch conferiu-lhes atividade antimicrobiana. Além disso, a junção de outros compostos funcionais contendo grupos nucleófilos reativos às quinonas pode ampliar o espectro de desempenho das sedas modificadas com enzimas.

No que se refere às fibras de SF, a reatividade, caso exista, dos grupos tirosil disponíveis na superfície ainda está por provar utilizando técnicas mais sofisticadas de análise da

superfície. Outras abordagens para melhorar o rendimento da etapa enzimática da reação de oxidação/enxerto podem envolver a seleção e utilização de tirosinases de origem diferente, possivelmente com maior atividade. Além disso, uma modificação preliminar da superfície da fibra de seda à escala micro/nano, enzimática (por exemplo, protease) e/ou física (por exemplo, plasma), poderia contribuir para aumentar a atividade da tirosinase, aproximando-a dos locais reativos. Devido ao crescente interesse pela seda como biomaterial, esta modificação enzimática poderia, no futuro próximo, ser explorada para melhorar a biocompatibilidade de dispositivos biomédicos à base de seda.

3.2.3 Produção Científica

Deste projeto resultaram 3 artigos publicados em revistas científicas com revisão pelos pares (Q1), e os trabalhos foram disseminados em 4 conferências internacionais.

Artigos científicos: "S. Sampaio, P. Taddei, P. Monti, J. Buchert, G. Freddi. 2005. Enzymatic Grafting of Chitosan onto Bombyx mori Silk Fibroin: Kinetic and IR vibrational studies. *J. of Biotechnology*. 116 (1): 21-33; P. Monti, G. Freddi, S. Sampaio, M. Tsukada, P. Taddei. 2005. Structure Modifications Induced in Silk Fibroin by Enzymatic Treatments. A Raman Study. *Journal of Molecular Structure*. 744-747, 685-690 e G. Freddi, A. Anghileri, S. Sampaio, J. Buchert, P. Monti, P. Taddei. 2006. Tyrosinase-catalyzed modification of Bombyx mori silk fibroin: Grafting of chitosan under heterogeneous reaction conditions. *Journal of Biotechnology*. 125, 281-294. Conferências internacionais: "S. Sampaio, P. Taddei, P. Monti, R. Innocenti, G. Freddi, "Enzymatic Grafting of Chitosan onto Bombyx mori Silk Fibroin", COST Action 847 Textile Quality and Biotechnology, Belfast, Irlanda (2004); "S. Sampaio, P. Taddei, P. Monti, A. Anghileri, G. Freddi, "Silk Fibroin-Chitosan Bioconjugates Obtained by Enzymatic Grafting", Oxizymes in Naples, 2nd European Meeting, Naples, Italia (2004); G. Freddi, S. Sampaio, P. Taddei, P. Monti, J. Buchert, "Reaction of Oxidative Enzymes with Silk Fibroin: Tyrosinase-assisted Grafting of Chitosan", 3rd International Conference on Textile Biotechnology, Graz, Austria, (2004); e P. Monti, P. Taddei, G. Freddi, S. Sampaio, M. Tsukada, "Structure Modifications Induced in Silk Fibroin by Enzymatic Treatments. A Raman Study", XXVII European Congress on Molecular Spectroscopy, Krakow, Polónia, (2004).

3.3 “An Innovative Methodology, for Creating Silk Fibroin-Hydroxyapatite Hybrid Bioactive Scaffolds for Bone Tissue Engineering Applications”

Este projeto “An Innovative Methodology, for Creating Silk Fibroin-Hydroxyapatite Hybrid Bioactive Scaffolds for Bone Tissue Engineering Applications” também foi desenvolvido no âmbito da bolsa de investigação pós-doc do autor, financiada pela FCT (SFRH / BPD / 11554/ 2002), e foi realizado nos 3B’s, Departamento de Engenharia de Polímeros, Universidade do Minho, Braga, Portugal, durante o período de Maio de 2004 a Junho de 2006, e sob a orientação do Professor Doutor Rui Reis.

3.3.1 Introdução

O osso natural é um material compósito composto por aproximadamente 70% em peso de uma fase mineral, predominantemente hidroxiapatite (HA), e 30% em peso de uma matriz orgânica. Essa matriz é composta principalmente por colágeno tipo I, que pode representar até 90% das proteínas presentes, juntamente com outras proteínas da matriz. Assim, os compósitos HA-colagénio têm sido amplamente investigados em todo o mundo (Altman et al., 2003). No entanto, conforme declarado na literatura, os maiores problemas práticos com o colagénio são o seu custo elevado, a dificuldade de controlar a infeção cruzada e a má definição das fontes comerciais, o que dificulta o acompanhamento de um processamento bem controlado (Wan et al., 2006). A exploração de novos materiais orgânicos em vez do colagénio é importante para o desenvolvimento de materiais ósseos biomiméticos.

A proteína fibroína da seda produzida pelo bicho-da-seda *Bombyx mori*, supera os problemas práticos acima mencionados, para poder ser utilizada como matriz orgânica na mimetização de material compósito ósseo. Protocolos de purificação da seda, recentemente desenvolvidos, resultam em um material que não é imunogénico nem inflamatório, é biocompatível e tem menos probabilidade de provocar reações imunitárias ou inflamação, comparativamente a colágenos ou poliésteres sintéticos como o poli(D,L-lactídeo-co-glicolídeo) (PLGA) (Inoue et al., 2004). As impressionantes propriedades mecânicas das sedas, juntamente com a biocompatibilidade, alta permeabilidade ao oxigénio, permeabilidade ao vapor de água, capacidade de imobilização enzimática e degradabilidade lenta, tornam a fibroína da seda um biomaterial interessante para a engenharia de tecidos ósseos (Peppas et al., 2006).

Embora a fibroína da seda tenha sido utilizada durante décadas como material de sutura, só recentemente foi demonstrada a utilidade da seda na engenharia do tecido ósseo. Foram utilizadas matrizes de fibras de seda para a engenharia de ligamentos (Altman et al., 2002). Suportes de seda altamente porosos demonstraram ser adequados para a osteogênese e condrogênese de células estaminais mesenquimais (MSCs) derivadas da medula óssea (Y. Wang et al., 2006). Foi investigada a síntese de compósitos entre biominerais e fibroína da seda, e foi demonstrado que a seda poderia induzir a deposição de apatite na superfície de proteínas que imitam o fluido corporal (Kong et al., 2004). Também foram sintetizados nanocompósitos de pó de seda-HA através de uma reação mecanoquímica, à temperatura ambiente, porém esses compósitos possuem alto teor de HA, o que limita sua processabilidade e, portanto, os compósitos estão apenas na forma de pó (L. Wang et al., 2002).

A utilidade de uma matriz proteica que oferece uma diversidade de locais (por exemplo, aminoácidos) para acoplamentos químicos seletivos para engenharia de tecidos é um benefício da fibroína da seda. Com base neste conceito, neste trabalho, a mineralização da HA na fibroína da seda foi examinada. Scaffolds baseadas em compósitos SF-HA com baixo teor de HA foram desenvolvidas através de uma reação mecanoquímica simples. O crescimento dos cristais de HA foi alcançado por grupos carboxila e hidroxila presentes na proteína SF onde se ligaram os íons Ca^{2+} , seguindo-se a reação com Na_2HPO_4 . A estrutura e as propriedades das estruturas de fibroína da seda-hidroxiapatite foram investigadas por microscópio eletrônico de varrimento (SEM), difração de raios X (XRD), infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e resistência à compressão mecânica. Além disso, os scaffolds híbridos foram incubados em solução salina tamponada com fosfato (PBS) para estudar o comportamento de degradação.

3.3.2 Resultados e Conclusões

Foi utilizada uma abordagem inovadora para produzir scaffolds híbridos de fibroína da seda/hidroxiapatite com várias composições de SF/HA através de uma via mecânico-química. A proteína SF desempenhou o papel de “template” para fornecer locais ativos para a nucleação e crescimento de cristais de HA, obtendo-se cristais de HA bem dispersos na matriz SF. Verificou-se que os cristais de hidroxiapatite se formaram quando o fosfato de sódio dibásico foi introduzido na solução aquosa de cloreto de cálcio/etanol da fibroína da seda, a pH 8. Os híbridos SF/HA apresentaram uma estrutura em multicamadas que se assemelhava à estrutura folha- β da fibroína da seda. Os cristais de HA tinham tamanhos nanométricos e baixa cristalinidade. Além disso, parte dos cristais de HA foi substituída por carbonato,

assemelhando-se a ossos naturais, como demonstrado por SEM, XRD e FTIR. Os híbridos de fibroína da seda/hidroxiapatite, apresentaram uma melhoria na resistência à compressão mecânica comparativamente à SF pura (à medida que se aumentou a proporção de HA nos compósitos, de modo geral a resistência mecânica das scaffolds aumentou), e apresentaram características de degradação a longo prazo (não houve perda de peso nas amostras em uma solução de PBS por 60 dias). Estas scaffolds híbridas que contêm HA, com características estruturais semelhantes às das apatites biológicas, podem ser utilizadas em aplicações como ossos artificiais e estruturas para engenharia de tecidos.

3.3.3 Produção Científica

Os trabalhos deste projeto foram disseminados em 3 conferências internacionais.

Conferências internacionais: S. Sampaio, A. L. Oliveira, R. L. Reis, "An Innovative Methodology, for Creating Silk Fibroin-Hydroxyapatite Hybrid Bioactive Scaffolds for Bone Tissue Engineering Applications" 20th European Conference on Biomaterials, Nantes, France, (2006); A.L. Oliveira, S. Sampaio, R.A. Sousa, R.L. Reis, "Controlled Mineralization of Nature-Inspired Silk Fibroin/Hydroxyapatite Hybrid Bioactive Scaffolds for Bone Tissue Engineering Applications", 20th European Conference on Biomaterials, Nantes, France, (2006) e A. L. Oliveira, S. C. Sampaio, R.A. Sousa and R. L. Reis, "Nature-Inspired Silk Fibroin/Hydroxyapatite Hybrid Bioactive Scaffolds for Bone Tissue Engineering Applications", 3rd Marie Curie Cutting Edge Conference on Biomineralisation of polymeric materials, bio-active biomaterials and biomimetic methodologies, Funcha (Madeira), Portugal, (2007).

3.4 "Nanocor"

Na sequência do Compromisso com a Ciência, e no âmbito do concurso ciência 2008 da FCT o autor realizou dois projetos distintos. Um dos projetos foi o "Nanocor" que consistiu no desenvolvimento e na aplicação de nanopartículas coloridas (NCP's) a fibras têxteis, realizado no Centro de Ciência e Tecnologia Têxtil (2C2T), do departamento de Engenharia Têxtil, Guimarães, Universidade do Minho, durante o período de Outubro de 2008 a Setembro de 2012, e sob a orientação do Professor Doutor Jaime I. N. Rocha Gomes.

3.4.1 Introdução

Atualmente, as empresas de acabamentos têxteis têm elevados consumos de tempo, água e energia devido à complexidade dos seus processos, nomeadamente nos tingimentos. A fibra que mais se tingem é o algodão e é tingido na maior parte das tinturarias com corantes reativos. Estes corantes inventados em 1956 por Rattee e Stephen depressa dominaram o mercado devido à sua elevada solidez, cores intensas e vivas, e processo simples de aplicação (Hunger, 2003). O inconveniente da aplicação destes corantes, ainda não resolvido, é o elevado consumo de sal e de água. O sal é importante para a afinidade dos corantes às fibras e grande parte da água é utilizada nas lavagens posteriores, imprescindíveis para se remover todo o corante que não está fixo e assim obter uma boa solidez à lavagem. Assim a composição do banho de tingimento contém resíduos sólidos (fibras de algodão), produtos auxiliares (compostos orgânicos), corante hidrolisado, quantidades substanciais de alcalis (carbonato de sódio e soda caustica) e concentrações muito elevadas de sal (cloreto de sódio ou sulfato de sódio) (Qadir et al., 2009).

O tratamento de efluentes também é uma prioridade nesta indústria. A grande diversidade e complexidade destes efluentes aliados à imposição da legislação que exigem tratamentos eficientes, impulsionam o desenvolvimento de novas tecnologias (Gikas & Tchobanoglous, 2009).

O projeto teve como objetivo principal o tingimento de fibras têxteis, minimizando o impacto ambiental que o processo tradicional provoca, tanto a nível de consumo de energia, água e tempo, como ao nível da qualidade do efluente resultante do mesmo, assim como na tentativa de reutilização do próprio efluente. A tecnologia Nanocor, produção de nanopartículas de sílica coloridas (NPC's) para aplicação às fibras têxteis, oferece uma solução viável para o tingimento de fibras têxteis. Estas nanopartículas combinam a versatilidade e funcionalidade dos corantes utilizados na indústria têxtil com a insolubilidade e biocompatibilidade da sílica.

3.4.2 Resultados e Conclusões

As nanopartículas coloridas, preparadas pelo método de Stober (Stöber et al., 1968), contêm corante imobilizado na matriz porosa de sílica, mantendo-se assim fixo às nanopartículas. Observadas por SEM, têm um tamanho acima dos 100nm, sendo difícil a sua penetração em peixes ou na pele de outros seres vivos. São, no entanto, suficientemente pequenas, próximo

dos 200nm, para se distribuírem uniformemente em fibras têxteis e ficarem presas na sua estrutura.

Foram efetuados tingimentos com nanopartículas coloridas (NPC's) em tecidos de algodão, lã e seda, e verificou-se que as partículas são bastante versáteis pois tingem tanto o algodão como a lã e a seda. O melhor processo para a aplicação das NPC's é por esgotamento (onde as NPC's são gradualmente absorvidas pela fibra até que as NPC's estejam quase completamente transferidas do banho para a fibra, sob condições controladas de temperatura, pH, tempo e agitação para assegurar um tingimento uniforme e eficiente) e os tecidos de lã tiveram um rendimento tintorial superior aos de algodão e de seda.

Tendo o estudo do tingimento da lã com NPC's como suporte, ver Figura 1, fez-se o estudo do tingimento por esgotamento com outra fibra proteica, o cabelo, onde o estudo da difusão das NPC's para o interior do cabelo após o tingimento, foi analisado. As NPC's tingem o cabelo em condições mais amenas (pH ~ 6, e sem amoníaco) do que as tintas tradicionais. Percebeu-se que devido ao tamanho das nanopartículas coloridas de sílica estas não penetraram na estrutura do cabelo virgem caucasiano, ou seja as NPC's não tingiram o cabelo virgem. No entanto, as nanopartículas coloridas de sílica difundiram-se facilmente nos fios de cabelo descolorados (as cutículas do cabelo abrem após este tratamento) tingindo uniformemente este cabelo. A análise SEM do cabelo descolorado mostrou que as nanopartículas coloridas de sílica estavam presentes principalmente nas regiões externas da estrutura capilar (camadas internas da cutícula e região externa do córtex). Ou seja, as nanopartículas de sílica ficaram fisicamente aprisionadas nas fibras capilares descoloradas, o que resultou numa boa solidez à lavagem com shampoo (foram testadas 12 lavagens).

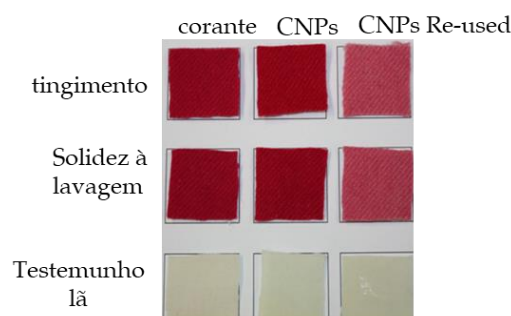


Figura 1. Tingimento e solidez á lavagem da lã com um corante vermelho e com NPC's vermelhas.

No caso do tingimento do algodão com NPC's apresentou várias vantagens comparativamente ao tingimento tradicional com corantes reativos, nomeadamente no que respeita à utilização de sal e outros produtos auxiliares que podem ser parcialmente ou totalmente dispensados no tingimento com NPC's, às lavagens posteriores, que podem ser também

parcialmente ou totalmente eliminadas e á reutilização das NPC's para outro tingimento. Poder-se-á assim pesar as vantagens da utilização das NPC's contra as desvantagens (preço mais elevado, menos leque de cores e menor solidez á lavagem, i. e. solidez 3-4), ver Figura 2.

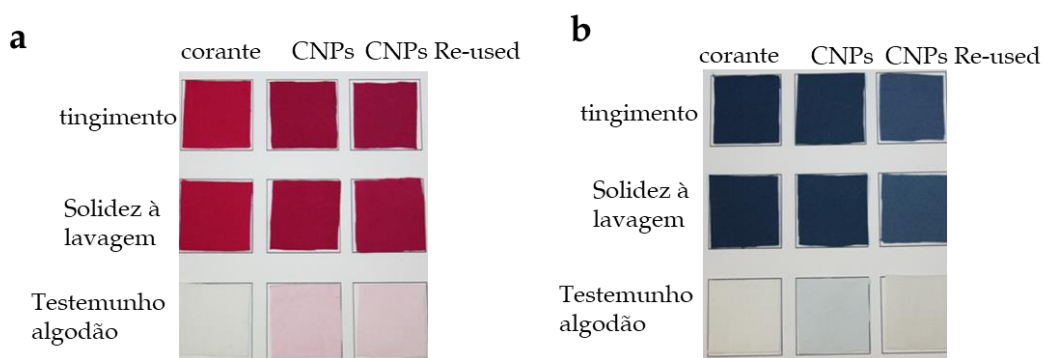


Figura 2. a) Tingimento e solidez á lavagem do algodão com um corante reativo vermelho e com NPC's vermelhas; b) Tingimento e solidez á lavagem do algodão com um corante reativo azul e com NPC's azuis.

Este estudo também revelou que é possível economizar estimativamente 70% da água total utilizada, 60% da energia total consumida e 50% do tempo total gasto no processo. Para além disso, indiretamente, o projeto ao poupar energia fóssil (nafta), diminui a libertação de CO₂, contribuindo para a descarbonização.

Os efluentes destes tingimentos também foram analisados, e os resultados foram surpreendentes principalmente em relação á cor do efluente, pois estes não apresentavam cor, Figura 3, o facto das NPC's serem insolúveis podem ser retiradas por simples precipitação sem recurso a produtos químicos (floculantes e coagulantes).

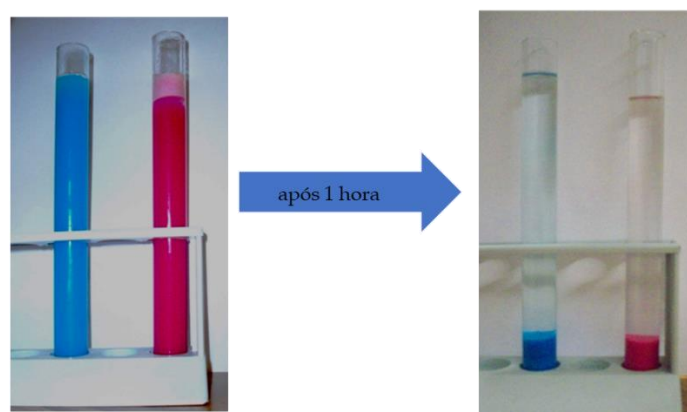


Figura 3. Precipitação das NPC's após banho do tingimento.

As vantagens do projeto devem sentir-se dentro de uma década. A aplicação das NPC's no tingimento de fibras têxteis põe assim fim aose corantes nos efluentes, que são de difícil eliminação e bloqueiam a luz à fauna e flora. Em certas zonas do globo, os governos estão mesmo a fechar indústrias de tingimento por falta de abastecimento de água e pela salinização excessiva dos rios e solos envolventes, que prejudica ou impede a agricultura.

3.4.3 Produção Científica

Com este projeto a equipa na qual o autor integrava ganhou o concurso “o grande Prémio BES de inovação” em 2011, criou uma spin-off da universidade do Minho, a “Ecofoot S.A.” em 2012 (<https://www.ecofoot.pt/pt/>) e escreveu uma patente internacional “Gomes, J.I.N.R., Sampaio, S.C.F.M., Maia, F.C., Duarte, A.D.S., “Reactive silica nanoparticles containing immobilized dye for permanent colouration of fibres”, WO2014158042, Outubro 2014. Deste projeto ainda resultaram 2 artigos publicados em revistas científicas com revisão pelos pares (Q1) e os trabalhos foram apresentados em 11 conferências internacionais.

Artigos científicos: Sampaio S, Maia F and Gomes JINR. 2011. Diffusion of coloured sílica nanoparticles into human hair. *Coloration Technology* 127 (1): 56-61 e Sampaio S, Martins C and Gomes JINR. 2011. Colored Nanoparticles for Ecological Dyeing of Cellulosic Fibres. *Advanced Materials Research* 332-334: 1136-1139.

Conferências: Gomes JINR, Sampaio S and Maia F, “Colored Nanoparticles: Composition and Application to Protein Fibers and Hair”, *Nanotech 2009*, Houston, USA, (2009) ; Sampaio S, Maia F and Gomes JINR, “Colored nanoparticles for dyeing wool, silk and cotton”, *AITEX 3rd international Congress*, Alcoy, Espanha, (2009) , Sampaio S, Maia F and Gomes JINR, “Coloured nanoparticles for ecological dyeing of wool, silk and cotton”, *22nd IFATCC International Congress*, Stresa, Itália, (2010); . Sampaio S, Maia F and Gomes JINR, “Alternative processes for ecological dyeing of cellulosic fibres using coloured nanoparticles”, *SDC-Society of Dyers and Colourist/India*, monthly lecture series, Mumbai, India, (2010); Sampaio S, Maia F and Gomes JINR, “Sol-gel technology for ecological dyeing cellulosic of fibres”, *39th Textile Research Symposium*, Nova Delhi, India, (2010); Sampaio, S. Martins, C., Gomes, J.R., “Colored nanoparticles for ecological dyeing of cellulosic fibers”, *ICTEM-International Conference on Textile Engineering Materials*, Tianjin, China, (2011); Sampaio, S., Martins, C., Gomes, J., “Ecological dyeing of cellulosic fibers with less salt, less water consumption and less colour left in the effluent”, *ICONTEX 2011-International Congress of Innovative Textiles*, Istanbul, Turquia, (2011); Sampaio, S., Duarte, A., Gomes, J., “Nanodye”, *Techconnect*, Santa Clara, USA, (2012); Duarte, A., Sampaio, S., Gomes, J.I.N.R., “Re-use of dyebath in the dyeing

of fibres with colored nanoparticles”, 41st TRS international conference, Guimaraes, Portugal, (2012); Sampaio, S., Gomes, J., Duarte, A., “Nanopigments of silica in the dyeing of wool fibres”, XXIII IFTACC international conference, Budapest, Hungary, (2013); Sampaio, S., Duarte, A., Ferreira, C., Gomes J., “Dyeing Cellulosic Knitwear, Woven Fabrics and Apparel by Exhaustion with Novel Reactive Indigo Particle Dye”, 2014 AATCC International Conference, Asheville, NC, USA, (2014).

3.5 “Preparation of silk fibroin–poly(ethylene glycol) conjugate films through click chemistry”

Na sequência do Compromisso com a Ciência, e no âmbito do concurso ciência 2008 da FCT foi também realizado pelo autor o projeto (o segundo projeto) “Preparation of silk fibroin–poly(ethylene glycol) conjugate films through click chemistry”, no Centro de Ciência e Tecnologia Têxtil (2C2T), do departamento de Engenharia Têxtil, Guimarães, Universidade do Minho, durante o período de Outubro de 2008 a Setembro de 2012, e sob a orientação da Professora Doutora Teresa M. Miranda, do Professor Doutor Jorge G. Santos e da Professora Doutora Graça M. Soares.

3.5.1 Introdução

A fibroína da seda tem sido amplamente demonstrada como uma escolha eficaz em aplicações clínicas, sendo considerada um dos biopolímeros mais promissores em suas formas nativa (fibras) e regenerada (como filmes, nanofibras, fibras extrudidas e esponjas). Isso se deve à sua alta biocompatibilidade, biodegradabilidade, baixa reação inflamatória e excelentes propriedades mecânicas. Além disso, é facilmente modificável quimicamente, o que a torna adequada para uma vasta gama de aplicações biomédicas (Zhou et al., 2000). A presença de vários aminoácidos reativos na SF permite a utilização de diversas estratégias de modificação química para ajustar a proteína conforme a aplicação desejada. No entanto, apesar de existirem várias estratégias de modificação química descritas na literatura para a seda, esses métodos têm limitações em termos do rendimento da reação e da variedade de moléculas que podem ser incorporadas. Explorar novas estratégias químicas para melhorar o rendimento das reações e a limitação de moléculas funcionais que podem ser incorporadas na seda é claramente

necessário. Dentro desse contexto a filosofia “Click Chemistry” é apelativa, uma vez que é usada para descrever reações definidas por um conjunto de critérios rigorosos: a reação deve ser modular, em extensão, dar rendimentos muito elevados, gerar apenas subprodutos inofensivos que podem ser removidos por métodos não cromatográficos, e ser estereoespecífica (mas não necessariamente enantiosseletiva) (Nwe & Brechbiel, 2009). O sucesso da “click chemistry”, nomeadamente a cicloadição 1,3-dipolar de Huisgen de alcinos a azidas para formar 1,2,3-triazóis-1,4-disubstituídos catalisados por sais de cobre (I) (CuAAC) resulta, em parte, da possibilidade de introduzir o grupo azida e o grupo alcino em locais predeterminados de biomoléculas (Nwe & Brechbiel, 2009).

O presente projeto pretende utilizar a “click chemistry” para modificar quimicamente a seda e assim aumentar a sua gama de aplicações biomédicas. O valor desta estratégia reside na capacidade de explorar a reatividade intrínseca das proteínas da seda e, além disso na capacidade de promover reações secundárias, levando a uma plethora de novas, “feitas á medida” biomoléculas sem precedentes com características estruturais e propriedades que podem ser utilizados para aplicações médicas. A metodologia “click chemistry” pode ser aplicada ao acoplamento da proteína fibroína da seda com polímeros sintéticos, ácidos nucleicos, peptídeos, açúcares, proteínas ou mesmo vírus e células. A química de um biomaterial é conhecida por influenciar uma variedade de respostas celulares que vão desde mudanças na adesão à superfície à ativação de vias bioquímicas que regulam a proliferação celular, a diferenciação e a sobrevivência (Wenk et al., 2010). É desejável poder ajustar a química da seda para controlar a interação entre os materiais à base de seda e os sistemas vivos.

Neste projeto, a seda foi modificada com um grupo funcional azida através da tirosina. Esta abordagem usou a reação do sal de diazônio para marcar especificamente a seda com um grupo azida. Por outro lado, o polietileno glicol (PEG) foi funcionalizado com grupos alcino através da reação de esterificação. Em seguida, usando a reação bioortogonal de cicloadição catalisada pelo Cu (I), a proteína da fibroína da seda foi covalentemente ligada ao polietileno glicol. Foram preparados vários filmes de SF-PEG, com diferentes concentrações de PEG, e analisados.

3.5.2 Resultados e Conclusões

A SF foi funcionalizada com grupos terminais azida através da reação de acoplamento diazótico, e grupos funcionais alcino foram introduzidos no PEG através da esterificação. Os grupos azida da SF e os grupos alcino do PEG reagiram na presença de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ / ascorbato de sódio, em meio aquoso, e à temperatura ambiente, para formarem ligações 1,2,3-triazol, verificado por FTIR. Através da “click-chemistry”, foram preparados filmes à base de

SF e PEG com diferentes composições. Pela análise de infravermelho (FTIR), difração de raios X e análise diferencial de calorimetria (DSC), conclui-se que a ordem de associação das moléculas de PEG é fortemente influenciada pela presença das macromoléculas de SF e pelo grau de reticulação. Além disso, verificou-se que a presença de PEG com grupos terminais alcino promoveu a cristalização da estrutura de folha- β nos filmes de SF. A capacidade de absorção de água das amostras e a medição do ângulo de contato indicaram que os filmes conjugados SF-PEG são mais hidrofílicos do que o filme SF puro. Foram observadas (SEM) superfícies lisas ou rugosas nos filmes conjugados SF-PEG, dependendo do grau de reticulação e da concentração de SF e PEG. Esta simples copolimerização por “click-chemistry” é uma ferramenta eficaz para o desenvolvimento de novos polímeros funcionais e conjugados poliméricos para aplicações biomédicas.

3.5.3 Produção Científica

Deste projeto resultou 1 publicação em revista científica com revisão pelos pares (Q1): Sampaio S, Miranda TMR, Santos JG and Graça MBS. 2011. Preparation of Silk Fibroin Poly(ethylene glycol) conjugate films through Click Chemistry. *Polymer International* 60 (12): 1737-1744.

3.6 “Production of metallic nanoparticles by green synthesis using artichoke (*Cynara scolymus* L.) aqueous extract and measurement of their electrical conductivity”

Este trabalho foi realizado no âmbito do projeto TSSiPRO. O projeto TSSiPRO teve como finalidade investigar e promover avanços científicos em tecnologias de ponta e sistemas/produtos inovadores, sustentáveis e inteligentes baseados em polímeros e têxteis, integrando TICES (incorporando sistemas electrónicos), novos designs e ferramentas de eco-design, e foi realizado durante o período de Outubro de 2017 a Dezembro de 2019, e sob a orientação do Professor Doutor Júlio C. Viana.

3.6.1 Introdução

A introdução da técnica de impressão para criar circuitos elétricos com a utilização de tintas de nanopartículas metálicas abriu novas possibilidades para o mercado eletrónico, reduzindo os custos dos materiais de aplicação, aumentando o rendimento da produção, acrescentando novas funcionalidades aos produtos existentes e permitindo novas aplicações. Estas aplicações incluem dispositivos com monitores, fotovoltaicos, de iluminação, RFID (Identificação de rádio frequência) e outros (Felba et al., 2009).

Entre as diferentes tintas condutoras utilizadas no processo de impressão a jato de tinta, as tintas de nanopartículas metálicas são especialmente promissoras para a conceção de circuitos condutores de eletricidade. As tintas de nanopartículas de prata são atualmente as mais utilizadas dada a elevada condutividade da prata associada à sua resistência ambiental à oxidação (Lee et al., 2006). A utilização de nanopartículas de prata em tintas condutoras é conhecida há anos, no entanto, o custo muito elevado da prata limita uma aplicação industrial alargada. Uma vez que o cobre é muito mais barato, e possui uma condutividade apenas 6% inferior à da prata, o cobre pode ser considerado como uma alternativa às nanopartículas de prata (Fu et al., 2019).

Existem diferentes métodos de síntese de nanopartículas de cobre que permitem obter partículas com características personalizadas através do controlo do seu tamanho, forma, composição e cristalinidade, incluindo: processo de poliol, deposição de vapor, ablação a laser, técnicas de microemulsão, redução química, redução térmica e síntese *in situ* (Khanehzaei et al., 2014). Todavia, estes métodos de produção são geralmente dispendiosos, e são potencialmente perigosos para o ambiente e os organismos vivos. Assim, há uma procura de processos alternativos que garantam métodos limpos, não tóxicos, amigos do ambiente e económicos para produzir nanopartículas. Nos últimos anos, tem sido demonstrado que muitos sistemas biológicos, incluindo plantas (Shankar et al., 2017), algas (Shanmugam et al., 2012), diatomáceas (Chetia et al., 2017), bactérias (Ankit et al., 2014), leveduras (Niknejad et al., 2015), fungos (Sastri et al., 2003) e células humanas (El-Said et al., 2014), surgiram como alternativas verdes de síntese de nanopartículas. A síntese verde de nanopartículas utilizando plantas apresenta vantagens importantes em relação a outros sistemas biológicos, como o baixo custo de cultivo, a capacidade de aumentar os volumes de produção e o facto de ser mais simples, rápida e segura.

A este respeito, o extrato aquoso de brácteas de alcachofra (*Cynara scolymus L.*), uma espécie da família Asteraceae, foi utilizado neste trabalho como agente redutor e estabilizador para preparar nanopartículas de prata (AgNPs) e nanopartículas de cobre. Existem vários constituintes biologicamente ativos nas brácteas de *Cynara scolymus L.* (CS), estes incluem hidratos de carbono, proteínas e compostos fenólicos que podem ser utilizados na redução de

iões metálicos. A *Cynara scolymus L.* é uma fonte rica em compostos polifenólicos, sendo os principais componentes químicos os ácidos monos e dicafeilquínicos. A cianarina é o derivado do ácido cafeilquínico mais conhecido. Outros fenólicos também encontrados são as flavonas apigenina e luteolina, e as antocianidinas cianidina, peonidina e delphinidina (Mirderikvandi et al., 2016). Apesar das suas aplicações nutricionais e farmacêuticas, os resíduos originados pela indústria (e.g. indústria conserveira) são elevados, constituindo 80 –85% da biomassa total da planta (Gaafar & A Salama, 2013). Em 2016, a produção global de alcachofra atingiu quase 1,5 Mton (FAOSTAT, 2016). O potencial da CS para a biossíntese de nanopartículas metálicas é, portanto, enorme.

Assim, neste projeto, nanopartículas de prata foram sintetizadas pelo método verde, com o extrato de *Cynara scolymus L.* e foram caracterizadas, e os filmes produzidos com estas AgNPs foram testados quanto à resistividade elétrica utilizando o método de sonda de quatro pontos. Até onde sabemos, este é o primeiro relato da síntese verde de nanopartículas de prata usando o extrato de brácteas de alcachofra (*Cynara scolymus L.*). Embora haja um relato de AgNPs sintetizadas utilizando o extrato de folhas de alcachofra, os autores não apresentaram nenhum estudo sobre a sua síntese e utilizaram essas partículas apenas para fins comparativos (Erci et al., 2017).

Similarmente, devido ao baixo custo e à sua natureza amiga do ambiente selecionamos a *Cynara scolymus L.* como agente redutor e estabilizador para preparar nanopartículas de cobre. A otimização do desenho experimental pelo método de Taguchi constituiu uma abordagem simples e eficaz para minimizar o número de ensaios experimentais, bem como o custo de produção (Dar & ANURADHA, 2018). Em comparação com o método fatorial completo, em vez de testar todas as combinações possíveis de parâmetros disponíveis, o método de Taguchi proporciona uma forma mais simplificada de configurar a combinação de parâmetros experimentais (Madan & Wasewar, 2017). Assim, para a síntese de nanopartículas de cobre com o extrato de brácteas de alcachofra, foi utilizado o método de Taguchi com uma matriz ortogonal L8 e foi investigado o efeito do pH, da quantidade de extrato de *Cynara scolymus L.*, da concentração de sal de cobre e da temperatura na síntese verde das nanopartículas. Os parâmetros ótimos de síntese para maior produção de nanopartículas de cobre (Cu/Cu₂O) e os parâmetros de síntese para minimização de partículas de Cu₂O, selecionados pelo método de Taguchi, foram encontrados.

Os parâmetros ótimos de síntese para minimização de micropartículas de Cu₂O confirmaram a minimização da fase Cu₂O na mistura Cu/Cu₂O, a proporção de Cu/Cu₂O foi 69/31 (wt%/wt%). Tendo em vista que para a aplicação de interesse (circuitos elétricos) era desejável a produção de nanopartículas 100% Cu, foi decidido “converter” a mistura de Cu₂O/Cu em

partículas 100% Cu, assim e como parte final no processo de síntese com extrato de alcachofra foi acrescentado ácido ascórbico (AA) (processo de banho único). As micropartículas de Cu sintetizadas pelo método verde com AA foram caracterizadas, e os filmes produzidos com estas micropartículas foram testados quanto à resistividade elétrica utilizando o método de sonda de quatro pontos.

3.6.2 Resultados e Conclusões

As AgNPs foram caracterizadas por UV-Vis, FTIR, XRD, EDS, SEM, análise TGA-DSC e foram testadas quanto à resistividade elétrica utilizando o método de sonda de quatro pontos. O estudo dos espectros na região UV-Vis confirmaram a ressonância plasmônica de superfície das nanopartículas de prata sintetizadas pelo método verde. O extrato de *Cynara scolymus L.* atuou como agente redutor e estabilizador das AgNPs, confirmado por FTIR, sendo ~27% a quantidade de agente redutor e estabilizador das AgNPs (perda de massa das AgNPs que foi atribuída ao extrato de CS) confirmado por TG-DSC, ver Figura 4. A análise elementar por EDS revelou a presença de Ag e de quantidades significativas de C, as quais foram atribuídas às biomoléculas presentes no extrato de *Cynara scolymus L.* que ficaram retidas nas nanopartículas. Os estudos de TEM, Figura 5, revelaram nanopartículas de prata com forma esférica e com tamanhos na gama de 50-80 nm. A análise de XRD confirmou uma estrutura cristalina cúbica centrada na face (fcc) nas AgNPs. A pureza e a estabilidade térmica das AgNPs foram detetadas por análise TG-DSC (Figura 4), com o ponto de fusão a 973,22°C. O método sonda de quatro pontos foi utilizado para medir a resistividade das AgNPs produzidas por esta síntese verde, após o tratamento térmico a 60 °C por 30 min e a 100 °C por 30 min, estas apresentaram os resultados de resistividade na faixa de $2,5 \times 10^{-5} \Omega \text{ m}$ a 60°C e $5,02 \times 10^{-8} \Omega \text{ m}$ a 100 °C, este último resultado é aproximadamente três vezes maiores do que os da barra de prata ($1,586 \times 10^{-8} \Omega \text{ m}$). A elevação da temperatura de sinterização diminuiu a porosidade aumentando os contactos AgNPs – AgNPs, diminuindo a resistividade elétrica, como se observa na Figura 6.

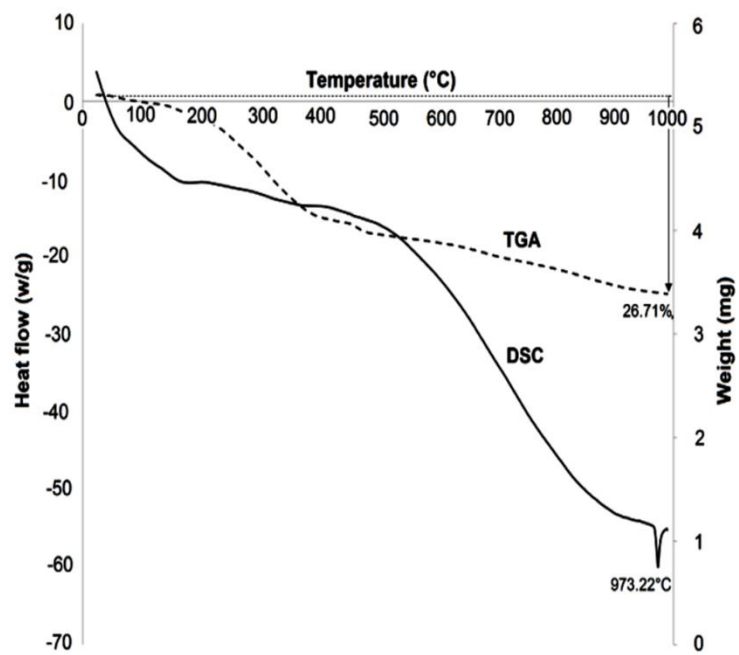


Figura 4. Curvas de DSC-TGA das AgNPs, ponto fusão (973,22°C), perda de biomassa (~27%wt.).

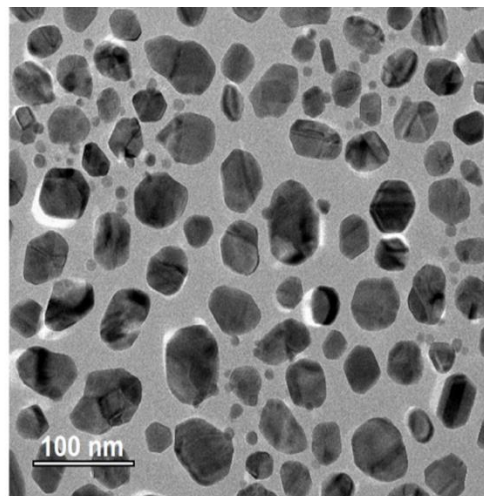


Figura 5. Imagen TEM das AgNPs.

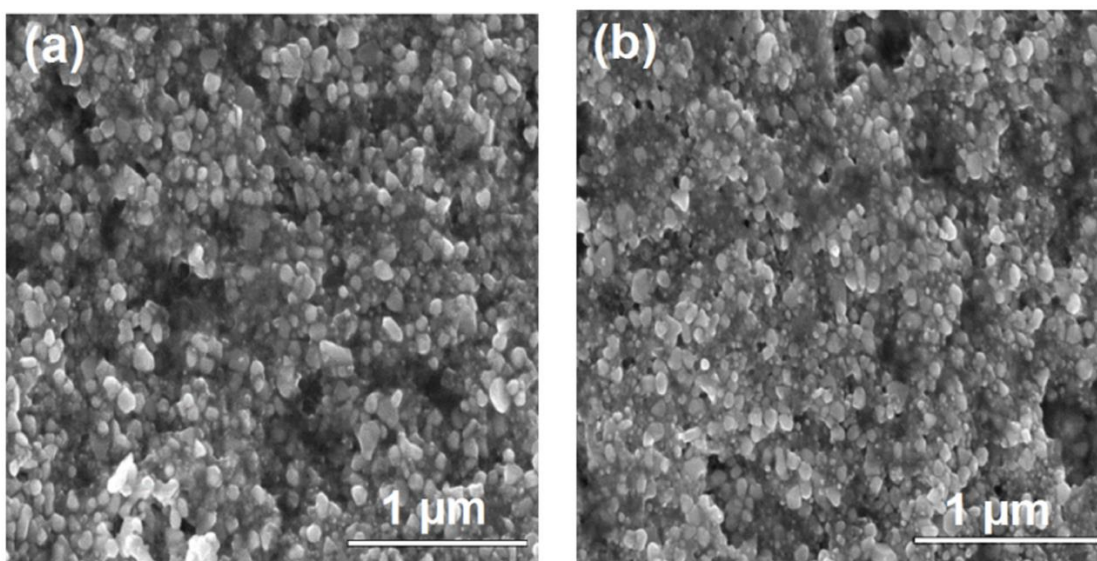


Figura 6. . Imagens SEM dos filmes de NPsAg, após sinterização por 30 min a 60 °C (a) , e 100 °C (b).

Micropartículas de Cu/Cu₂O foram produzidas por síntese verde através da redução de íons de cobre pelo extrato de brácteas de alcachofra (*Cynara scolymus L.*). O método de desenho ortogonal de Taguchi L8 foi aplicado para otimizar as condições de síntese verde de forma a maximizar o rendimento da produção de micropartículas de Cu / Cu₂O (absorvância máxima a 565 nm) e de forma a reduzir o rendimento da produção de micropartículas de Cu oxidadas. As condições ótimas de síntese para maximizar a produção de micropartículas Cu/Cu₂O foram: 5 mL de extrato CS, 50 mM de Cu(NO₃)₂·3H₂O, pH de 12, e temperatura de 80°C. Os resultados de UV-Vis e XRD confirmaram que as micropartículas de Cu e de Cu₂O foram sintetizadas. O espectro XRD indicou a presença de fases mistas de cobre (Cu) e óxido de cobre (Cu₂O) com estruturas cristalinas cúbicas centradas na face (fcc), a proporção de Cu/Cu₂O foi de 17/83 (wt%/wt%) determinada por XRD. A análise elementar por EDS revelou a presença de Cu e O, mas também de quantidades elevadas de C que foram atribuídas às biomoléculas presentes no extrato de CS que permaneceram nas micropartículas. A análise UV-Vis mostrou a formação de partículas anisotrópicas. Várias formas de nanopartículas de cobre, tais como esféricas, triangulares e em forma de bastão, foram confirmadas por SEM, sendo a forma esférica a mais representativa. Micropartículas esféricas de 364–1225 nm foram observadas por SEM. A resistividade elétrica das micropartículas Cu/Cu₂O 17/83 (wt% /wt%) foi de 4,99 Ω .cm (após sinterização sem pressão a 180 °C por 60 min), o alto valor da resistividade elétrica revela uma quantidade excessiva de óxido de cobre.

Os parâmetros ótimos de síntese para minimização de micropartículas de Cu_2O foram: 4 mL de extrato CS, 50 mM de sal de cobre, pH de 12 e temperatura de 90°C . UV-Vis e XRD confirmaram a minimização da fase Cu_2O na mistura $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$, a proporção de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ foi 69/31 (wt%/wt%). Micropartículas esféricas de 324–711 nm foram observadas por SEM. Os testes de resistividade elétrica (após sinterização sem pressão a 180°C por 60 min) confirmaram a resistividade de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ 69/31 (wt%/wt%) como sendo de $1,52 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, este menor valor da resistividade elétrica validou a abordagem proposta.

O uso do método Taguchi permitiu concluir que a simultânea maximização da produção de micropartículas de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ e a minimização da produção de micropartículas de cobre oxidadas é difícil com a abordagem de síntese adotada.

De seguida, o estudo investigou a conversão de nanopartículas de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$, produzidas através da síntese verde utilizando extrato de alcachofra, com ácido ascórbico, em um único banho, resultando em partículas de Cu puro. Diferentes valores de pH da solução foram estudados para avaliar a conversão em partículas da fase Cu . Verificou-se que utilizando as condições ótimas de síntese para a maximização da produção de nanopartículas de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ e adicionando no final ácido ascórbico (AA), a conversão da fase Cu_2O em fase Cu pura foi possível quando o pH da solução era de 8 ou 10 (confirmado por XRD – Figura 7), mas não quando era de 12. O tamanho das partículas aumentou de nano para micron após a adição de AA, ver Figura 8, e a predominância da forma das partículas (com formas esféricas, triangulares, cúbicas e semelhantes a bastonetes) dependeu do pH da solução de síntese. A resistividade elétrica dos discos compactos preparados com as micropartículas em pó de Cu puro foi estudada após sinterização a 180°C em diferentes tempos. Após sinterização a 180°C por 30 min, os discos apresentaram resistividade de $2,9 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ e após sinterização a 180°C por 60 min a resistividade caiu para $5,1 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$, o aumento de tempo levou a uma otimização dos contactos das nanopartículas $\text{Cu}-\text{Cu}$, ver Figura 9.

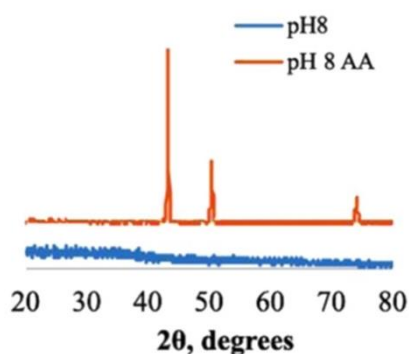


Figura 7. Análise de XRD das partículas de cobre antes e após adição de AA a pH 8.

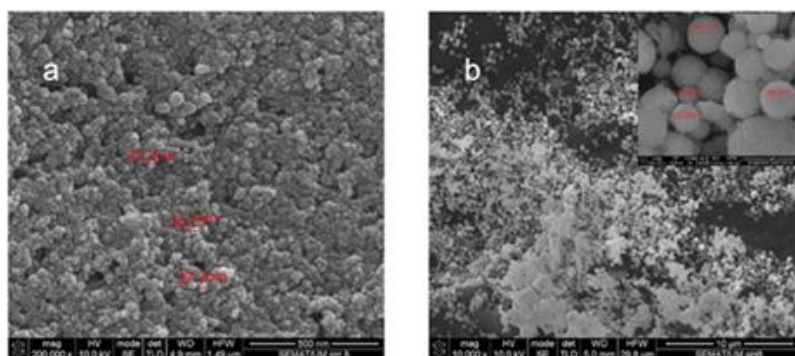


Figura 8. Imagens SEM das nanopartículas de cobre sintetizadas a pH 8: (a) amostra antes de AA (23–28 nm) e (b) depois de adicionar AA (356–688 nm).

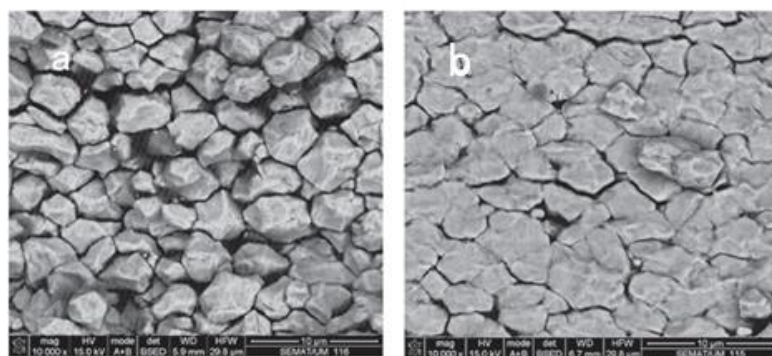


Figura 9. Imagens SEM secção transversal dos discos compactos das micropartículas de cobre após adição de AA e após sinterização a 180 °C por 30 min(a) , e por 60 min(b).

Muitas são as vantagens da utilização de extratos de plantas para a síntese de nanopartículas, i.e., a eficiência energética, sustentabilidade e sobretudo a proteção da saúde humana e do ambiente. Este método verde pode ser uma alternativa competitiva em relação aos métodos físicos/químicos convencionais utilizados para a síntese de nanopartículas. Trata-se de um método de fácil reprodução, ideal para a preparação de partículas com baixa resistividade elétrica, sendo aplicável a uma escala industrial.

3.6.3 Produção Científica

Deste projeto resultaram 3 publicações em revistas científicas com revisão pelos pares (Q1) e o trabalho foi apresentado em 1 conferência internacional.

Artigos científicos: . S. Sampaio and J. C. Viana. 2018. Production of silver nanoparticles by green synthesis of silver nanoparticles using artichoke (*Cynara scolymus* L.) aqueous

extract and measurement of their electrical conductivity. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* 9 (4): 045002 S. Sampaio and J. C. Viana. 2021. Optimisation of the green synthesis of copper particles for maximum yield production and reduced oxidation for electronic applications. *Materials Science and Engineering* 263: 114807 e S. Sampaio and J.C. Viana. 2021. Green synthesis of Cu₂O/Cu nanoparticles and conversion to Cu micro-particles in one bath reaction method for improved electrical conductivity. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* 12 (2): 025009.

Conferência: Sampaio, S., Viana, J. C., “Electrical conductivity of silver nanoparticles prepared by green synthesis using artichoke (*Cynara scolymus* L.) extract”, *Materials* 2019, Lisboa, Portugal, 2019.

3.7 “Preparation of perfluoroalkylsilane functionalized silica particles/polycarbonate composite films for superhydrophobic surfaces with self-cleaning properties”

Este trabalho realizou-se no âmbito do programa Easy Ride e teve como objetivos produzir nanopartículas funcionais que induzissem efeitos de autolimpeza de superfícies, bem como construir protótipos e conceitos de prova, e foi realizado durante o período de Janeiro de 2020 a Dezembro de 2021, sob a orientação do Professor Doutor Júlio C. Viana. O programa Easy Ride contemplou o desenvolvimento de sensores inteligentes críticos como resposta às capacidades exigidas ao automóvel no contexto da condução autónoma: sensores de interior do veículo em contexto de veículos autónomos e veículos autónomos partilhados (SAV), comunicações V2X, aplicações para a conectividade dos veículos de duas rodas (2-wheelers) e o desenvolvimento do cockpit inteligente.

3.7.1 Introdução

Os materiais e superfícies super-hidrofóbicas têm despertado interesse entre os investigadores em diversas aplicações avançadas, como autolimpeza, resistência à corrosão, separação óleo-água, propriedades antibacterianas, repelência à água e ao gelo, a anti-embaciamento,

entre outras. Uma superfície autolimpante é aquela que repele ou reduz a contaminação da sua superfície, como poeira, manchas, condensação de água ou matéria orgânica (Sun & Böhringer, 2019). A funcionalidade de autolimpeza das superfícies é geralmente imitada por bioestruturas como as folhas de lótus, as patas dos *water striders*, as patas das osgas, etc. Barthlott & Neinhuis, 1997, após investigaram a micro-nano morfologia da superfície de várias plantas, principalmente *Fagus sylvatica L.*, *Gnetum gnemon L.*, *Heliconia densiflora Verlot*, *Magnolia grandiflora L.*, *Brassica oleracea L.*, *Colocasia esculenta (L.) Schott*, *Mutisia decurrens Cav.* e *Nelumbo nucifera Gaertn.*, verificaram por exemplo que a rugosidade da superfície de uma folha de lótus (*Nelumbo nucifera Gaertn.*), consistia em uma escala de duas rugosidades: uma em torno de 10 μm e uma em torno de 100 nm e que os revestimentos eram de cera epicutânea, concluindo que estes eram os dois fatores-chave para os mecanismos de auto-limpeza (Larrañeta et al., 2018). Estudaram os ângulos de contacto da água no topo das folhas de lótus e verificaram que eram tão elevados como 160° e a histerese do ângulo de contacto era tão baixa como 5°, promovendo o rolamento das gotículas de água por gravidade quando a superfície era inclinada. Devido à rugosidade da superfície (micro e nano-estruturas), as partículas de pó no topo das folhas tinham regiões de contacto reduzidas com a superfície, o que diminuía as forças de adesão e era muito mais fácil de limpar (Hassan et al., 2019).

Muitos investigadores adotaram uma abordagem biomimética para criar superfícies hidrofóbicas autolimpantes, reproduzindo as micro-nano morfologias das superfícies naturais e selecionando materiais com baixa energia de superfície (Latthe et al., 2014). Foram utilizadas diferentes abordagens para construir superfícies inspiradas na natureza com propriedades de auto-limpeza, tais como a modelação da superfície com litografia, a deposição camada a camada, a gravação seletiva, nanoestruturas automontadas de nanopartículas (Shiu et al., 2004), a adição de cargas, etc (Eke et al., 2018).

No âmbito deste trabalho, a superfície super-hidrofóbica foi criada através da incorporação de aglomerados micro-nano hierárquicos de partículas de sílica funcionalizadas numa matriz de policarbonato em estado solúvel. A funcionalização das partículas de sílica foi realizada utilizando grupos de (3-Glicidiloxipropil)trimetoxisilano e 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctiltrietoxisilano num processo sol-gel, seguido de uma reação de crosslinking (reticulação) com mais grupos de 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctiltrietoxisilano (em duas etapas). Filmes com várias composições de aglomerados micro-nano hierárquicos de partículas de sílica funcionalizadas e de policarbonato foram produzidos e caracterizados de modo a estudar a hidrofobicidade e as propriedades de auto-limpeza. A caracterização das superfícies funcionalizadas foi realizada com base em ensaios de FTIR, TGA, SEM, EDS, medição do ângulo de contacto com a água e teste de auto-limpeza (usando “pó de areia” para simular a sujidade na superfície).

3.7.2 Resultados e Conclusões

As nanopartículas de sílica foram funcionalizadas em condições aquosas com grupos (3-Glicidiloxipropil)trimetoxissilano (SL) e 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctiltrietoxissilano (SiSLFAS-NPs) através do processo sol-gel, seguido de um segundo processo de funcionalização com mais grupos de 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctiltrietoxissilano (FAS) por reticulação, formando aglomerados micro-nano hierárquicos de sílica (SiSLFAS-FASMPs). Foram observadas nanopartículas monodispersas com forma esférica (SiSLFASNPs) de aproximadamente 230 nm e aglomerados irregulares de nanopartículas (estruturas micro-nano) (SiSLFAS-FASMPs) com dimensões aproximadas de 2 a 10 μm por meio de imagens SEM, ver Figura 11.

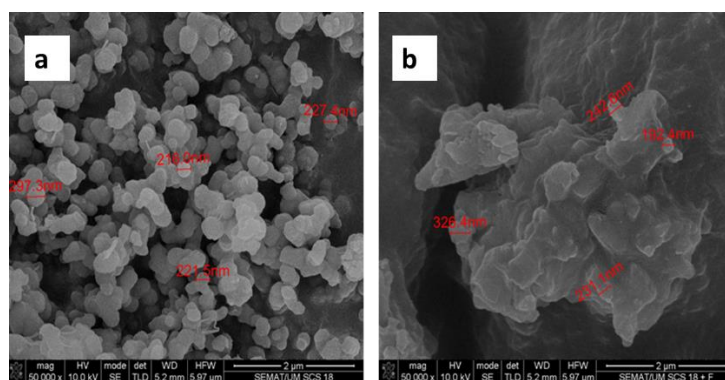


Figura 11. Imagens SEM de: (a) SiSLFASNPs e (b) SiSLFAS-FASMPs.

Dispersaram-se as SiSLFASNPs em matriz de policarbonato e as SiSLFAS-FASMPs em matriz de policarbonato para produzir filmes compósitos super-hidrofóbicos, a fim de estudar a hidrofobicidade e as propriedades de autolimpeza dos nanocompósitos. Os espectros de FTIR das partículas, Figura 12, mostram bandas de absorção a 1370 cm^{-1} e a 1320 cm^{-1} atribuídas a grupos C-F₃ ou C-F (Gutiérrez-Quintanilla et al., 2021), e bandas de absorção a 780 cm^{-1} , 700 cm^{-1} e 650 cm^{-1} atribuídas a grupos C-F₂ das cadeias fluoradas (Mihaly et al., 2006), que estão presentes apenas nos espectros de SiSLFASNPs e de SiSLFAS-FASMPs-. Adicionalmente, a banda de absorção a 1120 cm^{-1} também está presente nos espectros das SiSLFASNPs e das SiSLFAS-FASMPs, sendo atribuída à ligação Si-O-C, confirmando assim a ligação covalente entre a molécula FAS e as partículas de sílica (Brassard et al., 2012; Launer & Arkles, 2013).

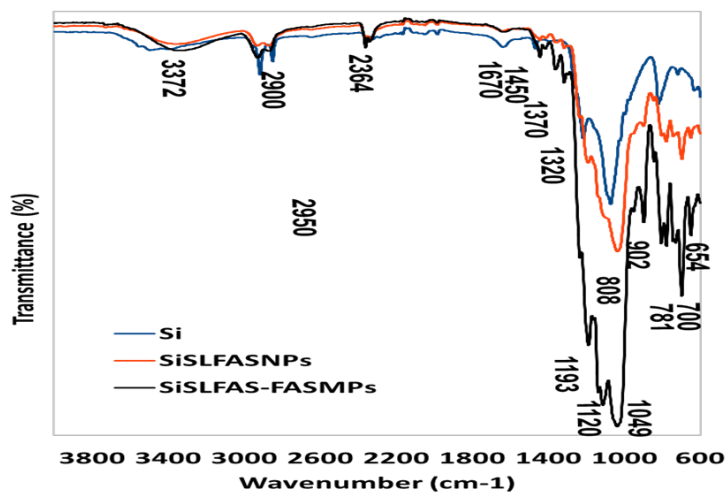


Figura 12. (ATR)-FTIR spectra de partículas de sílica (Si), SiSLFASNPs, e SiSLFAS-FASMPs.

Os grupos orgânicos ligados às nanopartículas de sílica foram posteriormente confirmados por análise TGA, Figura 13, a perda de peso entre 300°C a 570°C foi devido à degradação dos grupos orgânicos (3-Glycidyloxypropyl)trimethoxysilane e 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilane presentes nas partículas de sílica funcionalizadas, no caso das SiSLFASNPs a perda de peso foi de 39,7% e no caso das SiSLFAS-FASMPs a perda de peso foi de 72,1%.

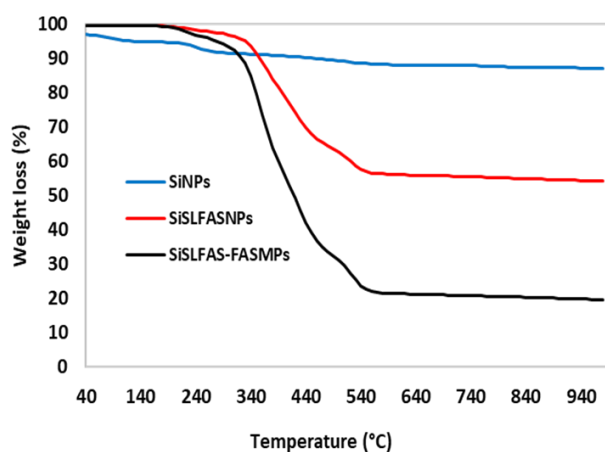


Figura 13. Curvas de TGA de partículas de SiNPs, SiSLFASNPs and SiSLFAS-FASMPs.

Análises de EDS foram realizadas aos filmes, o filme compósito SiSLFASNPs/polycarbonato apresentou menor quantidade de flúor quando comparado com os filmes compósitos SiSLFAS-FASMPs/polycarbonato. Filmes compósitos de SiSLFAS-FASMPs/polycarbonato com diferentes concentrações apresentaram composição química semelhante. Tendo em conta

que quando o ângulo de contacto da água é superior a 90° , a superfície é hidrofóbica e, se o ângulo de contacto da água for igual ou superior a 150° , a superfície é superhidrofóbica (Parvate et al., 2020) e possui propriedades de auto-limpeza, o ângulo de contacto com a água foi medido, ver Figura 14. A medição foi no mínimo de 3 replicas para cada filme e para o filme de policarbonato puro apresentou valores de ângulo de contacto de $80,0^\circ \pm 4,0^\circ$. Já o ângulo de contacto com a água para o filme compósito SiSLFASNPs/policarbonato 70/30 (wt%/wt%) foi de $120^\circ \pm 8,0^\circ$, possivelmente devido à presença de moléculas de baixa energia superficial, como FAS e SL, nas nanopartículas de sílica. O ângulo de contacto com a água observado para o filme compósito SiSLFAS-FASMPs/policarbonato 70/30 (wt%/wt%) foi de $150^\circ \pm 10,0^\circ$, provavelmente devido ao aumento de grupos de baixa energia superficial presentes nas partículas de sílica combinado com a estrutura na escala micro-nano das partículas de sílica, o que promoveu um aumento na rugosidade da superfície do filme (a rugosidade foi observada – microscópico ótico e electrónico, mas não foi medida). Já o ângulo de contacto para o filme compósito SiSLFAS-FASMPs/policarbonato 40/60 (wt%/wt%) foi de $178^\circ \pm 1,0^\circ$. Este aumento significativo no ângulo de contacto com a água (de 150° a 178°) destes filmes superhidrofóbicos foi compreendido com base, nomeadamente, na distribuição das partículas SiSLFAS-FASMPs na matriz PC, ver Figura 15. Neste último caso, o filme compósito superhidrofóbico SiSLFAS-FASMPs/policarbonato 40/60 (wt%/wt%) apresentava maiores saliências e poros.

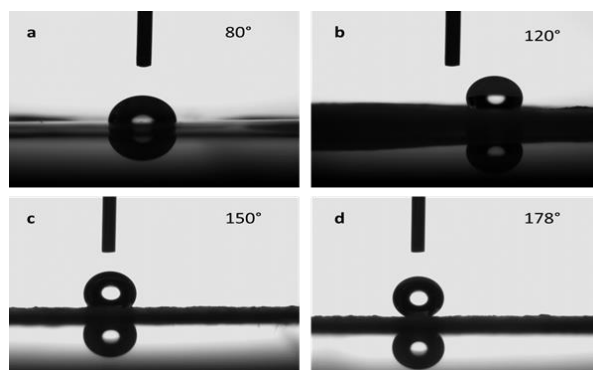


Figura 14. Ângulos de contacto com a água de: (a) filme de PC; (b) filme compósito de SiSLFASNPs/PC (70/30 wt%) ; (c) filme compósito de SiSLFAS-FASMPs/PC(70/30 wt%) e (d) filme compósito de SiSLFAS-FASMPs/PC(40/60 wt%).

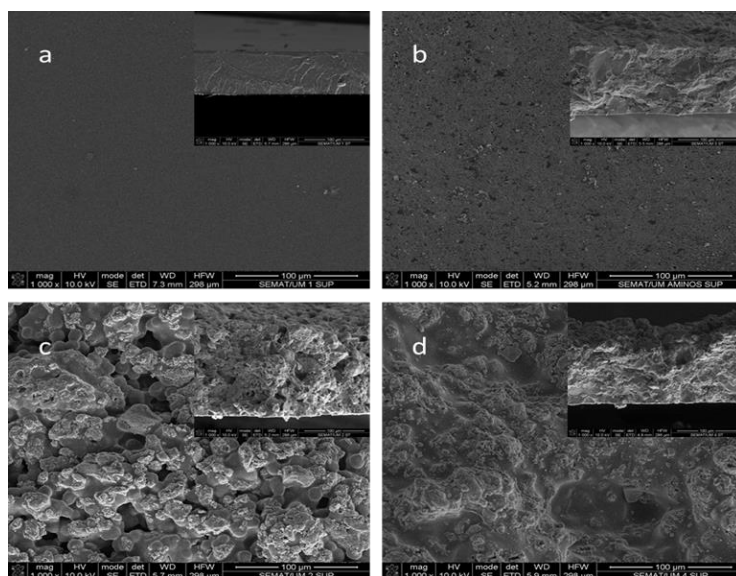


Figura 15. Imagens SEM de: (a) filme de PC; (b) filme compósito de SiSLFASNPs/PC (70/30 wt%); (c) filme compósito de SiSLFAS-FASMPs/PC(70/30 wt%) e (d) filme compósito de SiSLFAS-FASMPs/PC(40/60 wt%).

As propriedades de autolimpeza foram estudadas com um “pó de areia” e com um ângulo de inclinação de 10° , ver Figura 16. O filme de policarbonato e o filme compósito SiSLFASNPs/policarbonato 70/30 (wt%/wt%) mostraram aglomeração do “pó de areia” após as gotículas de água rola rem pela superfície, sem remover o pó. Por outro lado, os filmes SiSLFAS-FASMPs/policarbonato 70/30 (wt%/wt%) e SiSLFAS-FASMPs/policarbonato 40/60 (wt%/wt%) apresentaram superfícies completamente limpas após as gotículas de água rola rem sobre elas. As gotículas de água removeram eficientemente o “pó de areia” da superfície dos filmes, sendo a remoção do pó de areia mais rápida no filme compósito SiSLFAS-FASMPs/policarbonato 40/60 (wt%/wt%). Estes resultados indicaram que estes filmes possuem boas capacidades de autolimpeza.

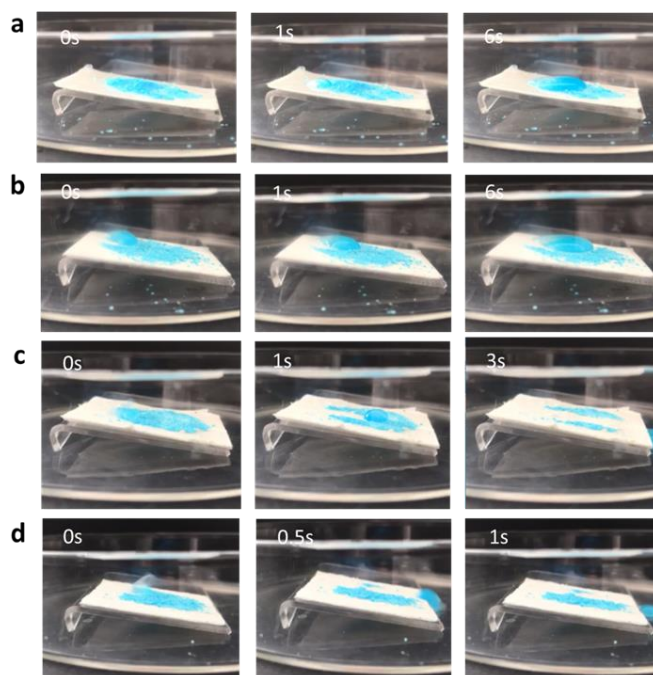


Figura 16. Fotografias do teste de autolimpeza com inclinados a 10° de: (a) filme de PC; (b) filme compósito de SiSLFASNs/PC (70/30 wt%) ; (c) filme compósito de SiSLFAS-FASMPs/PC(70/30 wt%) e (d) filme compósito de SiSLFAS-FASMPs/PC(40/60 wt%).

Além disso, foi realizado outro teste de autolimpeza para o filme compósito SiSLFAS-FASMPs/policarbonato 40/60 (wt%/wt%), mas com um ângulo de inclinação de $3-5^\circ$, Figura 17, e mais uma vez a sua superfície foi eficientemente limpa após a passagem de água.

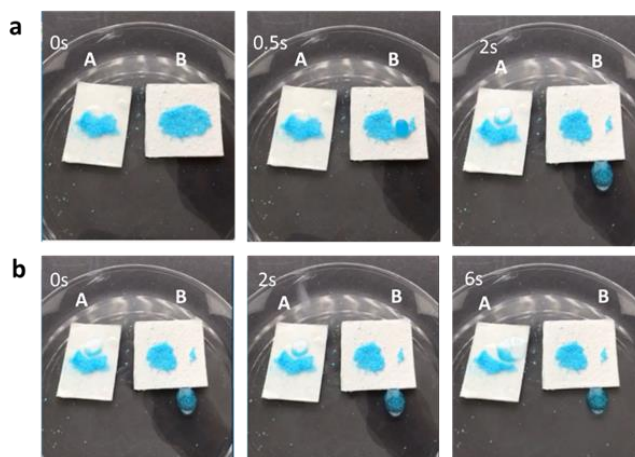


Figura 17. Fotografias do teste de autolimpeza com inclinação a $3-5^\circ$ para A – filme de PC e B – filme de SiSLFAS-FASMPs/PC (40/60 wt%) e (a) contagem de tempo em função do filme B e (b) contagem de tempo em função do filme A.

Esta abordagem na preparação de nano-microestruturas de sílica funcionalizadas com moléculas de baixa energia superficial mostrou-se bastante eficiente para produzir filmes super-hidrofóbicos e autolimpantes, facilmente escaláveis para produção industrial.

3.7.3 Produção Científica

Apresentação dos protótipos no evento “Next – Driving Tomorrow”, realizado no Altice Forum Braga, evento da Easy Ride organizado pela Bosch car Multimedia nos dias 9 e 10 de novembro de 2021 com a presença do primeiro ministro António Costa. O evento ‘Next – Driving Tomorrow’ marcou o encerramento da terceira fase de projeto de I&D em parceria entre a Bosch e a UMinho (maior parceria de inovação no país nos domínios da mobilidade do futuro e transformação digital da indústria).

COMPETÊNCIAS/TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

As competências que o autor adquiriu ao longo do seu percurso profissional contribuíram para a sua evolução e agregaram valor pessoal e profissional. Entre elas, destacam-se os tingimentos têxteis, as modificações químicas e/ou enzimáticas das superfícies de materiais naturais e sintéticos para aplicações têxteis ou biomédicas. Além disso, o autor sintetizou nanopartículas funcionais de sílica utilizando o método sol-gel, incluindo nanopartículas antimicrobianas, anti-mosquito, coloridas e superhidrofóbicas para diversas aplicações, imobilizando quimicamente ou fisicamente moléculas ativas nas nanopartículas de sílica. Adicionalmente, o autor sintetizou nanopartículas metálicas pelo método verde, usando extratos de plantas como biomoléculas para auxiliar na redução dos íons metálicos. Entre estas, destacam-se nanopartículas de prata e micropartículas de cobre, aplicado-as em tintas condutoras para circuitos elétricos.

A sua experiência na área da caracterização de materiais tais como a análise de Microscopia Eletrónica de Transmissão (TEM) e de Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) permitiram ao autor explorar detalhadamente a estrutura e morfologia de diversos materiais. Além disso, o autor domina o uso do Microscópio Ótico, uma ferramenta valiosa para a análise macroscópica de amostras. A sua experiência inclui também as técnicas de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e de Espectroscopia de UV-visível (UV-Vis), que são essenciais para identificação de compostos e análise de propriedades óticas. Tem também conhecimento em técnicas de Difração de Raios-X (XRD) e Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS), que lhe permitem investigar a estrutura cristalina e a composição química de materiais. Além disso, tem conhecimento em análises termogravimétricas (TGA) e calorimetria diferencial de varrimento (DSC), importantes para estudar mudanças físico-químicas em materiais sob diferentes condições. A medição do ângulo de contacto e das propriedades mecânicas também fazem parte do seu conjunto de competências, contribuindo para a compreensão das propriedades de superfícies e da resistência de materiais,

respetivamente. Adicionalmente, possui experiência em medições da atividade enzimática e resistividade elétrica, entre outras técnicas, demonstrando assim a sua versatilidade e competência na área da caracterização de materiais.

CONCLUSÕES

Durante a elaboração deste relatório de atividade profissional, foi possível ao autor refletir sobre o percurso percorrido desde o início da sua jornada profissional até ao momento atual. Através da descrição detalhada do seu percurso profissional, da experiência em investigação e da participação em projetos, pôde constatar o crescimento e desenvolvimento das suas competências ao longo do tempo.

Destaca-se a relevância da participação em projetos de investigação, os quais proporcionaram um aprofundamento dos conhecimentos na área da Engenharia de Materiais e permitiram a aplicação prática dos conceitos teóricos aprendidos durante a sua formação académica.

A publicação de artigos científicos e a apresentação em conferências foram momentos importantes para partilhar os resultados da investigação e contribuir para o avanço do conhecimento científico na área. Além disso, a interação com outros profissionais e a troca de experiências nestes eventos foram enriquecedoras para o seu crescimento profissional.

Os sete projetos apresentados nesta segunda parte do relatório demonstram a diversidade e a complexidade das atividades desenvolvidas ao longo da sua carreira. Cada projeto contribuiu para o seu desenvolvimento profissional, proporcionando desafios e oportunidades de aprendizagem.

Em suma, este relatório de atividade profissional permitiu uma reflexão sobre o seu percurso profissional até ao momento e evidenciou a importância do contínuo desenvolvimento de competências e da participação em projetos desafiantes para o crescimento na área da Engenharia de Materiais.

BIBLIOGRAFIA

- Akin, D. E., Foulk, J. A., Dodd, R. B., & McAlister III, D. D. (2001). Enzyme-retting of flax and characterisation of processed fibres. *J. Biotechnol.*, *89*, 193–203.
- Altman, G. H., Diaz, F., Jakuba, C., Calabro, T., Horan, R. L., Chen, J., Lu, H., Richmond, J., & Kaplan, D. L. (2003). Silk-based biomaterials. *Biomaterials*, *24*(3), 401–416. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(02\)00353-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0142-9612(02)00353-8)
- Altman, G. H., Horan, R. L., Lu, H. H., Moreau, J., Martin, I., Richmond, J. C., & Kaplan, D. L. (2002). Silk matrix for tissue engineered anterior cruciate ligaments. *Biomaterials*, *23*(20), 4131–4141. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(02\)00156-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0142-9612(02)00156-4)
- Ankit, C., Singh, A., & Sharma, M. (2014). Biological Synthesis of Nanoparticles Using Bacteria and Their Applications. In *American journal of pharmatech research*, *4*(6), 38-61.
- Barthlott, W., & Neinhuis, C. (1997). Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, *202*(1), 1–8. <https://doi.org/10.1007/s004250050096>
- Booth, I. (2001). *Task 1a Final Report: Small plot flax growing trials. EC FAIR programme: FAIR-CT98-9574. Cultivation and processing systems for the cost efficient recovery of fibres from flax for use as a staple fibre.*
- Brassard, J.-D., Sarkar, D., & Perron, J. (2012). Fluorine Based Superhydrophobic Coatings. *Applied Sciences*, *2*(2), 453-464. <https://doi.org/10.3390/app2020453>
- Chaivan, P., Pasaja, N., Boonyawan, D., Suanpoot, P., & Vilaitong, T. (2005). Low-temperature plasma treatment for hydrophobicity improvement of silk. *Surface and Coatings Technology*, *193*(1), 356–360. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.08.144>
- Chen, T., Embree, H., Wu, L.-Q., & Payne, G. (2002). In vitro protein-polysaccharide conjugation: Tyrosinase-catalyzed conjugation of gelatin and chitosan. *Biopolymers*, *64*, 292–302. <https://doi.org/10.1002/bip.10196>
- Chen, T., Small, D. A., Wu, L.-Q., Rubloff, G. W., Ghodssi, R., Vazquez-Duhalt, R., Bentley, W. E., & Payne, G. F. (2003). Nature-Inspired Creation of Protein–Polysaccharide Conjugate

- and Its Subsequent Assembly onto a Patterned Surface. *Langmuir*, 19(22), 9382–9386. <https://doi.org/10.1021/la0347096>
- Chen, T., Vazquez-Duhalt, R., Wu, C.-F., Bentley, W. E., & Payne, G. F. (2001). Combinatorial Screening for Enzyme-Mediated Coupling. Tyrosinase-Catalyzed Coupling To Create Protein–Chitosan Conjugates. *Biomacromolecules*, 2(2), 456–462. <https://doi.org/10.1021/bm000125w>
- Chetia, L., Kalita, D., & Ahmed, G. (2017). Synthesis of Ag nanoparticles using diatom cells for ammonia sensing. In *Sensing and Bio-Sensing Research*, 16, 55–61. <https://doi.org/10.1016/j.sbsr.2017.11.004>
- Chigaeva, I. V. (2001). *Biochemical improvement of flax-based materials* [Ph.D. Thesis]. De Montfort University, Leicester, UK.
- Coker, J. (1990). World textile trade and consumption: forecasts to 2000. *EIU Textile Outlook International*, 5–15.
- Cortez, J., Bonner, P. L. R., & Griffin, M. (2004). Application of transglutaminases in the modification of wool textiles. *Enzyme and Microbial Technology*, 34(1), 64–72. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2003.08.004>
- Dal Pra, I., Freddi, G., Minic, J., Chiarini, A., & Armato, U. (2005). De novo engineering of reticular connective tissue in vivo by silk fibroin nonwoven materials. *Biomaterials*, 26, 1987–1999. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.06.036>
- Dar, A., & ANURADHA, N. (2018). An application of Taguchi L9 method in black scholes model for European call option. *International Journal of Entrepreneurship*, 22(1).
- Easson, D., & Long E. (1994). chapter 10. In H. S. S. Sharma & C. F. Van Sumere (Eds.), *The Biology and Processing of Flax* (M Publications, pp. 213–228).
- Eke, J., Elder, K., & Escobar, I. (2018). Self-Cleaning Nanocomposite Membranes with Phosphorene-Based Pore Fillers for Water Treatment. *Membranes*, 8, 79. <https://doi.org/10.3390/membranes8030079>
- El-Said, W. A., Cho, H.-Y., Yea, C.-H., & Choi, J.-W. (2014). Synthesis of Metal Nanoparticles Inside Living Human Cells Based on the Intracellular Formation Process. *Advanced Materials*, 26(6), 910–918. <https://doi.org/10.1002/adma.201303699>
- Erci, F., Cakir-Koc, R., & Isildak, I. (2017). Green synthesis of silver nanoparticles using *Thymbra spicata* L. var. *spicata* (zahter) aqueous leaf extract and evaluation of their morphology-dependent antibacterial and cytotoxic activity. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, 1–9. <https://doi.org/10.1080/21691401.2017.1415917>
- FAIR-CT98-9774. (1997). Project Proposal: cultivation and processing systems for the cost efficient recovery of fibres from flax for use as a staple fibre. In *EC FAIR Programme*.

- FAOSTAT. (2016). *Crops, Artichokes*. Food and Agriculture Organization of United Nations (FAO). <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC/visualize>
- Felba, J., Nitsch, K., Piasecki, T., Tesarski, S., Moscicki, A., Kinart, A., Bonfert, D., & Bock, K. (2009). Properties of conductive microstructures containing nano sized silver particles. *11th Electronics Pack-Aging Technology Conference*, 879–883. <https://doi.org/10.1109/EPTC.2009.5416421>
- Fu, Q., Stein, M., Li, W., Zheng, J., & Kruis, F. E. (2019). Conductive films prepared from inks based on copper nanoparticles synthesized by transferred arc discharge. *Nanotechnology*, 31(2), 25302. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab4524>
- Gaafar, A., & A Salama, Z. (2013). Phenolic Compounds from Artichoke (*Cynara scolymus* L.) By-products and their Antimicrobial Activities. *Journal of Biology, Agriculture and Healthcare*, 3, 1–7.
- Gikas, P., & Tchobanoglous, G. (2009). The role of satellite and decentralized strategies in water resources management. *Journal of Environmental Management*, 90(1), 144–152. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.08.016>
- Hassan, G., Yilbas, B., Al-Sharafi, A., & Al-Qahtani, H. (2019). Self-cleaning of a hydrophobic surface by a rolling water droplet. *Scientific Reports*, 9, 5744. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-42318-3>
- Hunger, K. D. (2003). *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*. Wiley-VCH: Weinheim. ISBN 3-527-30426-6. *Journal of the American Chemical Society*, 125(33), 10144. <https://doi.org/10.1021/ja0335418>
- Inoue, S., Tanaka, K., Tanaka, H., Ohtomo, K., Kanda, T., Imamura, M., Quan, G.-X., Kojima, K., Yamashita, T., Nakajima, T., Taira, H., Tamura, T., & Mizuno, S. (2004). Assembly of the silk fibroin elementary unit in endoplasmic reticulum and a role of L-chain for protection of α 1,2-mannose residues in N-linked oligosaccharide chains of fibrohexamerin/P25. *European Journal of Biochemistry / FEBS*, 271, 356–366. <https://doi.org/10.1046/j.1432-1033.2003.03934.x>
- Khanehzaei, H., Ahmad, M., Kamyar, S., & Ajdari, Z. (2014). Synthesis and Characterization of Cu@Cu₂O Core Shell Nanoparticles Prepared in Seaweed *Kappaphycus alvarezii* Media, *International Journal of Electrochemical Science*, 9(12), 8189-8198.
- Kong, X. D., Cui, F. Z., Wang, X. M., Zhang, M., & Zhang, W. (2004). Silk fibroin regulated mineralization of hydroxyapatite nanocrystals. *Journal of Crystal Growth*, 270(1), 197–202. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.06.007>
- Larrañeta, E., Stewart, S., Ervine, M., Al-Kasasbeh, R., & Donnelly, R. F. (2018). Hydrogels for hydrophobic drug delivery. Classification, synthesis and applications. In *Journal of Functional Biomaterials*, 9(1), 13. <https://doi.org/10.3390/jfb9010013>

- Latthe, S., Terashima, C., Nakata, K., & Fujishima, A. (2014). Superhydrophobic Surfaces Developed by Mimicking Hierarchical Surface Morphology of Lotus Leaf. *Molecules (Basel, Switzerland)*, *19*, 4256–4283. <https://doi.org/10.3390/molecules19044256>
- Lee, K. J., Jun, B. H., Kim, T. H., & Joung, J. (2006). Direct synthesis and inkjetting of silver nanocrystals toward printed electronics. *Nanotechnology*, *17*(9), 2424–2428. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/9/060>
- Lennox-Kerr, P. (1998). A new dawn for linen. *Textile Month*, *10*, 52–54.
- Madan, S. S., & Wasewar, K. L. (2017). Optimization for benzeneacetic acid removal from aqueous solution using CaO₂ nanoparticles based on Taguchi method. *Journal of Applied Research and Technology*, *15*(4), 332–339. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jart.2017.02.007>
- Mirderikvandi, M., Kiani, A., Khaldari, M., & Alirezae, M. (2016). Effects of artichoke (*Cynara scolymus* L.) extract on antioxidant status in chicken thigh meat. *Iranian Journal of Veterinary Medicine*, *10*(1), 73–81. <https://doi.org/10.22059/ijvm.2016.57054>
- Muzzarelli, R. A. A., Littarru, G., Muzzarelli, C., & Tosi, G. (2003). Selective reactivity of biochemically relevant quinones towards chitosans. *Carbohydrate Polymers*, *53*(1), 109–115. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(03\)00006-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0144-8617(03)00006-7)
- Niknejad, F., Nabili, M., Daie Ghazvini, R., & Moazeni, M. (2015). Green synthesis of silver nanoparticles: Advantages of the yeast *Saccharomyces cerevisiae* model. *Current Medical Mycology*, *1*(3), 17–24. <https://doi.org/10.18869/acadpub.cmm.1.3.17>
- Nwe, K., & Brechbiel, M. W. (2009). Growing applications of “click chemistry” for bioconjugation in contemporary biomedical research. *Cancer Biotherapy & Radiopharmaceuticals*, *24*(3), 289–302. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:206149487>
- Peppas, N., Hilt, J., Khademhosseini, A., & Langer, R. (2006). Hydrogels in Biology and Medicine: From Molecular Principles to Bionanotechnology. *Advanced Materials - ADVAN MATER*, *18*. <https://doi.org/10.1002/adma.200501612>
- Qadir, M., Adil, M., & Mahmood, K. (2009). Effects of Various Buffers and Salt on Color Strength of Reactive Dye Sumifix 3RF. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, *31*, 7–10.
- Sastry, M., Ahmad, A., Islam Khan, M., & Kumar, R. (2003). Biosynthesis of metal nanoparticles using fungi and actinomycete, *Current Science*, *85*(2), 162-170.
- Shankar, T., Karthiga, P., Swarnalatha, K., & Kalaiyar, R. (2017). Green synthesis of silver nanoparticles using *Capsicum frutescens* and its intensified activity against *E. coli*, *Resource-Efficient Technologies*, *3*(3), 303-308. <https://doi.org/10.1016/j.refit.2017.01.004>

- Shanmugam, R., KANNAN, C., & Gurusamy, A. (2012). Green synthesis of silver nanoparticles using marine brown Algae turbinaria conoides and its antibacterial activity, *International Journal of Pharma and Bio Sciences*, 3(4), 502 - 510.
- Shao, L., Kumar, G., Lenhart, J. L., Smith, P. J., & Payne, G. F. (1999). Enzymatic modification of the synthetic polymer polyhydroxystyrene. *Enzyme and Microbial Technology*, 25(8), 660–668. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0141-0229\(99\)00111-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0141-0229(99)00111-8)
- Shiu, J.-Y., Kuo, C.-W., Chen, P., & Mou, C.-Y. (2004). Fabrication of Tunable Superhydrophobic Surfaces by Nanosphere Lithography, *Chemistry of Materials*, 16(4), 561–564. <https://doi.org/10.1021/cm034696h>
- Smith-Keary, N. (2001). *Task 5 final report: commercial-scale decortication and fibre cleaning. EC FAIR Programme: FAIRCT-98-9574. Cultivation and processing systems for the cost efficient recovery of fibres from flax for use as a staple textile.*
- Sun, D., & Böhringer, K. F. (2019). Self-cleaning: From bio-inspired surface modification to MEMS/microfluidics system integration, *Micromachines*, 10(2), 101. <https://doi.org/10.3390/mi10020101>
- Truevsev, N. N., Legezina, G. G., & Asnis, L. M. (1995a). Expansion of short flax fibres. *Text. Ind. (Russia)*, 4, 18–19.
- Truevsev, N. N., Legezina, G. G., & Asnis, L. M. (1995b). The utilisation of short flax fibre in cotton and man-made fibre blends. *Text. Industry (Russia)*, 3, 13–15.
- Truevsev, N. N., Legezina, G. G., Asnis, L. M., & Grishanov, S. A. (1995). Production and determination of properties of flax-containing blend yarns. *Text. Ind. (Russia)*, 11, 32–34.
- van Hest, J. C. M., & Tirrell, D. A. (2001). Protein-based materials, toward a new level of structural control. *Chem. Commun.*, 19, 1897–1904. <https://doi.org/10.1039/B105185G>
- Wan, Y. Z., Hong, L., Jia, S. R., Huang, Y., Zhu, Y., Wang, Y. L., & Jiang, H. J. (2006). Synthesis and characterization of hydroxyapatite–bacterial cellulose nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 66(11), 1825–1832. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.11.027>
- Wang, L., Nemoto, R., & Senna, M. (2002). Microstructure and Chemical States of Hydroxyapatite/silk Fibroin Nanocomposites Synthesized via A Wet-mechanochemical Route. *Journal of Nanoparticle Research*, 4, 535–540. <https://doi.org/10.1023/A:1022841507932>
- Wang, Y., Blasioli, D. J., Kim, H.-J., Kim, H. S., & Kaplan, D. L. (2006). Cartilage tissue engineering with silk scaffolds and human articular chondrocytes. *Biomaterials*, 27(25), 4434–4442. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.03.050>
- Wenk, E., Murphy, A. R., Kaplan, D. L., Meinel, L., Merkle, H. P., & Uebersax, L. (2010). The use of sulfonated silk fibroin derivatives to control binding, delivery and potency of FGF-

2 in tissue regeneration. *Biomaterials*, 31(6), 1403–1413.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.11.006>

Zhou, C.-Z., Confalonia, D. E., Foulk, J. A., Dodd, R. B., & McAlister III, D. D. (2001). Enzyme-retting of flax and characterisation of processed fibres. *J. Biotechnol.*, 89, 193–203.

ri, F., Medina, N., Zivanovic, Y., Esnault, C., Yang, T., Jacquet, M., Janin, J., Duguet, M., Perrasso, R., & Li, Z. (2000). Fine organization of *Bombyx mori* fibroin heavy chain gene. *Nucleic Acids Research*, 28 12, 2413–2419. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:16778802>



2024 SANDRASAMPAIO

RELETÓRIO DE ATIVIDADE PROFISSIONAL PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE