

## APLICAÇÃO DE CICLODEXTRINAS EM PROCESSOS TÊXTEIS

Jürgen Andreus\*, Mara C. Dalmolin, Iguatemy B. de Oliveira Junior e Ivonete O. Barcellos

Departamento de Química, Universidade Regional de Blumenau, CP 1507, 89010-971 Blumenau - SC, Brasil

Recebido em 15/4/09; aceito em 30/11/09; publicado na web em 8/4/10

APPLICATION OF CYCLODEXTRINS IN TEXTILE PROCESSES. Cyclodextrins (CDs) are water soluble cyclic sugars with a hydrophobic nanometric cavity that permits the formation of host/guest inclusion complexes with a large variety of molecules, alternating their physical-chemical properties. In the present review CD research related to the processing of textiles is revised and discussed. CDs may function as encapsulating, dispersing and levelling agents in the dyeing and washing of textiles. Furthermore they may be anchored to polymers and textile fibers in order to impart special properties such as odor reduction, UV protection or for the controlled release of perfumes, aromas, mosquito repellents or substances with therapeutical effects.

Keywords: cyclodextrins; dyeing; textile fibers.

### INTRODUÇÃO

As ciclodextrinas (CDs) são carboidratos cíclicos de origem natural, obtidos a partir de fontes renováveis. Sua estrutura tridimensional com cavidade hidrófoba e exterior hidrófilo permite a formação de complexos de inclusão hidrossolúveis com uma grande variedade de moléculas, bem como alterar as suas propriedades físico-químicas.<sup>1-5</sup> Modificações químicas das CDs naturais, como a introdução de um grupo reativo, aumentam a sua aplicabilidade para diversas finalidades como, por exemplo, a ancoragem permanente em substratos poliméricos.<sup>6-9</sup>

Entre as moléculas hospedeiras as CDs ocupam um espaço importante devido à produção econômica em larga escala, que permite sua utilização em nível industrial, à baixa toxicidade e à possibilidade de serem empregadas para consumo humano como auxiliares na formulação de drogas, alimentos, e de cosméticos.<sup>1,10,11</sup>

A indústria têxtil representa uma parte importante da economia brasileira e mundial e como todas as indústrias tradicionais está numa constante busca por processos mais eficientes, econômicos e ecologicamente mais corretos. Na busca por processos inovadores na área têxtil as CDs têm despertado o interesse de vários grupos de pesquisa e fabricantes de auxiliares têxteis pela sua origem natural, seu tamanho nanométrico e suas propriedades extraordinárias de poderem complexar diversas moléculas químicas. Em relação às indústrias têxteis, as CDs podem ser utilizadas como auxiliares nos processos de lavagem e de tingimento e em acabamentos podem ser fixadas na superfície das fibras, modificando assim as suas propriedades, o que resulta no enobrecimento do material têxtil.<sup>12-14</sup>

No conjunto de processos químicos têxteis, o beneficiamento químico se destina à preparação, coloração ou tingimento e ao acabamento de artigos têxteis (fibras, fios, tecidos, artigos confeccionados etc), que podem ser compostos de fibras têxteis de diferentes naturezas químicas (celulose, poliéster, poliamida, lã etc).<sup>15</sup> Os processos de preparação, como a desengomagem, a purga e o alvejamento, objetivam preparar as fibras para o tingimento e/ou acabamento das mesmas, ou seja, remover impurezas (naturais ou sintéticas), aumentar a umectabilidade do material e conferir melhor acessibilidade do corante ou dos acabamentos à fibra. Os processos de preparação são geralmente realizados em forma de lavagens dos artigos em meio aquoso com a ajuda de auxiliares têxteis como surfactantes, dispersantes, complexantes, oxidantes,

enzimas e outros. A coloração do material têxtil é realizada de forma uniforme (tingimento) ou de forma localizada (estamparia) usando corantes têxteis em meio aquoso ou pigmentos em dispersão ou em combinação com ligantes. Os acabamentos, geralmente aplicados após a preparação (alvejamento para artigos brancos) ou a coloração (artigos tingidos ou estampados), conferem aos materiais têxteis propriedades específicas para a sua utilização final, como maciez (amaciamento), inflamabilidade reduzida (antichama), estabilidade dimensional (antiencolhimento), propriedades *easy-care* (de cuidado fácil) entre outros. Os processos podem ser realizados de modo descontínuo, por esgotamento do banho por afinidade ou substantividade do produto pela fibra, e de modo contínuo, através de impregnação ou aplicação forçada do produto com baixa ou nenhuma afinidade pela fibra. Outras técnicas para aplicar produtos sobre materiais têxteis são a estampagem, o *coating* (laminagem) e a aplicação por spray.<sup>15</sup>

### PRODUÇÃO, ESTRUTURA, PROPRIEDADES E APLICAÇÃO DE CICLODEXTRINAS

CDs são oligossacarídeos cíclicos compostos de unidades de D-(+)-glicopiranosose unidas por ligações  $\alpha$ -1,4. A estrutura da CD é um anel cilíndrico cônico truncado. As hidroxilas secundárias estão situadas na parte onde o diâmetro do anel é maior, e as hidroxilas primárias, onde o diâmetro do anel é menor.<sup>2,16,17</sup>

Dependendo do número de unidades glicosídicas na molécula os anéis assumem diâmetros internos de diferentes tamanhos (Tabela 1). As CDs naturais mais importantes e comercialmente fornecidos por diversos fabricantes são  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - CDs, cujas cavidades são formadas, respectivamente, por 6, 7 e 8 unidades de D-(+)-glicopiranosose (Figura 1).<sup>2,12,17-19</sup>

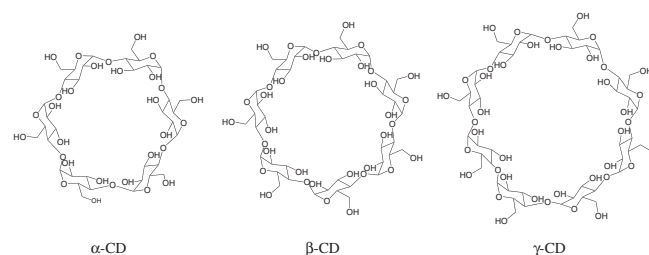


Figura 1. Estrutura química de  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ -ciclodextrina

\*e-mail: jandr@furb.br

Há também CDs maiores, com 9 a 13 ou mais unidades de D-(+)-glicopiranosose, que são macrociclos elípticos com estrutura cíclica distorcida.<sup>18,20</sup> Não existem atualmente tecnologias eficientes para produzir CDs com mais de 8 unidades de glicose em nível industrial e em quantidades maiores. As características mais importantes das CDs com 6 a 9 unidades glicosídicas encontram-se resumidas na Tabela 1.<sup>21</sup>

**Tabela 1.** Propriedades físicas e químicas das CDs mais estudadas. Adaptada da ref. 21

	$\alpha$ -CD	$\beta$ -CD	$\gamma$ -CD	$\delta$ -CD
Unidades de glicose	6	7	8	9
Massa molecular (g mol <sup>-1</sup> )	972,86	1135,01	1297,15	1459
Diâmetro externo (Å)	14,6 ± 0,4	15,4 ± 0,4	17,5 ± 0,4	
Diâmetro da cavidade (Å) <sup>18</sup>	4,7 – 5,3	6,0 – 6,5	7,5 – 8,3	
Altura do cone (Å) <sup>18</sup>	7,9 ± 1	7,9 ± 1	7,9 ± 1	
Rotação específica [ $\alpha$ ] <sup>25,D</sup>	150,5 ± 0,5	162,5 ± 0,5	177,4 ± 0,5	191 ± 3
Ponto de fusão (decomp.) (°C)	278	298-300	267	
Solubilidade em água (mol L <sup>-1</sup> )	0,114 <sup>a</sup> 0,138 <sup>b</sup>	0,016 <sup>a</sup> 0,019 <sup>b</sup>	0,179 <sup>a</sup>	alta
Moléculas de água na cavidade <sup>24</sup>	6	11	17	
Água de cristalização (% m/m) <sup>24</sup>	10,2	13-15	8-18	

<sup>a</sup> - a 25 °C; <sup>b</sup> - a 30 °C; decomp. - ocorre decomposição

Moléculas (orgânicas) apolares ou com extremidade apolar podem ser incorporadas como moléculas hóspedes na cavidade das CDs, resultando assim um complexo solúvel em água,<sup>3,4</sup> porém, dependendo da relação entre as partes hidrofóbicas e hidrófilas em contato com a água pode ocorrer a precipitação do complexo. A formação do complexo de inclusão depende da compatibilidade entre o tamanho da cavidade da CD e da dimensão da molécula a ser complexada ou, ao menos, a parte da molécula a ser complexada. As hipóteses mais aceitas para justificar a formação dos complexos de inclusão com as CDs são interações hidrofóbicas, interações dipolo-dipolo e fatores de dispersão, assim como fatores estéricos.<sup>3,5,19,20,22</sup> Em solução aquosa a cavidade apolar das CDs hidrossolúveis,<sup>3,4</sup> que proporciona uma matriz hidrofóbica, é ocupada por moléculas de água numa interação polar-apolar energeticamente desfavorável, que são facilmente substituíveis por moléculas hóspedes, menos polares do que a água.<sup>4,17,19,23,24</sup> A força motriz da formação do complexo é a substituição das moléculas de água de entalpia elevada por uma molécula hóspede apropriada. As propriedades físicas das moléculas complexadas são alteradas como mostra a literatura.<sup>2-5,12,19-21,24</sup> Os mecanismos detalhados responsáveis pela complexação foram recentemente revisados.<sup>5</sup>

As CDs também podem formar complexos no estado sólido. Nos complexos sólidos, observa-se um firme arranjo hospedeiro:hóspede. No entanto, nos complexos formados em solução, a molécula incluída possui mais mobilidade.<sup>25</sup>

Geralmente a relação hospedeiro:hóspede é de 1:1, porém associações como 2:1, 1:2, 2:2 ou mais complexas já foram relatadas.<sup>5,19,20,22</sup> Dependendo da presença de diferentes moléculas em solução e do tamanho das moléculas hóspede podem-se formar também complexos ternários com constantes de associação aparentes diferentes das constantes de associação  $K_a$  dos complexos binários.<sup>1,26,27</sup>

Os complexos de inclusão formados são, porém nem sempre, isoláveis como substâncias cristalinas estáveis que em solução estabelecem um equilíbrio entre as espécies dissociadas e associadas, representado pela constante de estabilidade de complexos (constante de associação)  $K_a$ .<sup>3,4,19,28</sup> A associação entre as moléculas de CD e hóspede e a dissociação do complexo CD-hóspede formado são definidas pelo equilíbrio termodinâmico, representado a seguir:

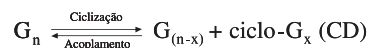


$$K_{1:1} = \frac{[CD \cdot D]}{[CD][D]}$$

As consequências da interação CD-hóspede em solução aquosa são:<sup>1,4,5,12,19</sup> aumento da concentração do hóspede na fase aquosa (dissolvida), alteração dos dados espectroscópicos como de ressonância magnética nuclear (RMN), de espectroscopia de absorção UV/Vis e de fluorescência e alteração da reatividade das moléculas incluídas. Na maioria dos casos a reatividade diminui, ou seja, o hóspede é estabilizado, mas em certos casos a CD se comporta como uma enzima artificial, acelerando e alterando o caminho da reação.<sup>3,29</sup> A difusão e a volatilidade (no caso de substâncias voláteis) do hóspede incluso diminuem e a mobilidade cromatográfica é alterada.<sup>21,30</sup>

A interação CD-hóspede na forma sólida resulta em redução drástica da sublimação e volatilidade e proteção efetiva das substâncias complexadas contra qualquer tipo de reação, exceto com as hidroxilas da CD, ou reações catalisadas pelas mesmas. O complexo hidrófilo é facilmente umectado e rapidamente solubilizado.<sup>12,17,25</sup>

As CDs são produzidas pela conversão de amido e  $\alpha$ (1-4)glucanas lineares pela ciclodextrina D-glucanotransferase ou glicosiltransferase (CGTase; EC 2.4.1.19), através de uma reação intramolecular de transglicosidação.<sup>4</sup> Nesta reação a CGTase hidrolisa uma ligação  $\alpha$ -1,4 de uma glucana linear ( $G_n$ ) e transfere o recém-formado terminal redutor para o terminal não-redutor da mesma molécula formando uma molécula cíclica, a ciclodextrina, com x unidades glicosídicas (ciclo- $G_x$ ) e um fragmento linear ( $G_{n-x}$ ).<sup>31,32</sup>

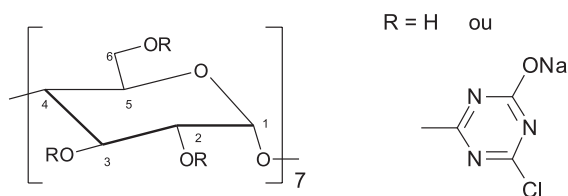


A ocorrência simultânea de outras reações catalisadas pela enzima dificulta a produção de CDs puras e exige a seleção adequada das condições de produção e um sistema eficiente de separação. A catálise da reação reversa pela mesma enzima é responsável pela transformação de uma ciclodextrina em outra durante a produção de CDs. As cicloamiloses (CDs) de tamanho maior produzidas inicialmente são transformadas em CDs menores com o progresso da reação.<sup>31</sup> A CGTases são produzidas principalmente por *Bacillus sp.* (como *B. macerans*, *B. subtilis*, *B. circulans*, *B. stearothermophilus*), mas também por algumas *Thermoanaerobacter sp.* e *Klebsiella sp.*<sup>31</sup> Informações mais detalhadas sobre a produção de CDs, a enzima CGTase e as reações envolvidas encontram-se na obra de Matioli *et al.*<sup>2</sup>

### Ciclodextrinas modificadas e reativas

As CDs naturais servem como base para diversos derivados, entre eles CDs metiladas ou hidroxipropiladas.<sup>8</sup> Estas modificações diminuem as interações entre as moléculas das CDs e aumentam a sua solubilidade em água e em diferentes solventes orgânicos. Outros derivados dispõem de grupos catiônicos, de grupos hidrofóbicos ou de um grupo reativo igual aos corantes reativos, que podem ser aplicados na modificação de substratos celulósicos ou sintéticos.<sup>6,7,9,33</sup> A presença de um grupo reativo no derivado da CD permite a fixação permanente da CD sobre superfícies poliméricas como fibras de algodão, papel ou outros polímeros naturais e sintéticos. O grupo reativo da monoclorotriazinil- $\beta$ -ciclodextrina (MCT- $\beta$ -CD), fabricado industrialmente pela empresa alemã Wacker,<sup>9</sup> é o grupo monoclorotriazinílico (MCT), presente em muitos corantes reativos usados no tingimento de fibras celulósicas (Figura 2). Cada molécula de CD dispõe de 2 a 3 grupos reativos por anel glicosídico. Conforme Reuscher e Hirsenkorn, esta âncora está apta à formação de ligações covalentes estáveis com grupos nucleófilos, como -OH, -NH ou -SH,

possibilitando a fixação permanente da CD a superfícies poliméricas e fibras têxteis sintéticas e naturais como algodão, lã, poliéster (PES), poliamida (PA) e poliacrílicas. Este derivado pode também ter aplicações como agente ligante, ou bloco de construção para a formação de novos polímeros.<sup>9</sup>



**Figura 2.** Estrutura do derivado MCT-β-CD com o seu grupo reativo monoclortriazina (MCT). O grau de substituição ideal é 0,4, ou seja, 8,4 grupos reativos por molécula de β-CD

Pelo intermediário da MCT-β-CD a β-ciclodextrina pode também ser acoplada à quitosana. Devido ao grau médio de substituição de 2,8 do derivado da ciclodextrina a reação produziu produtos insolúveis com ligação cruzada. Estes novos derivados insolúveis formados, carregando características da quitosana e da β-CD iniciais, apresentaram alta capacidade de sorção para descontaminar águas contendo corantes têxteis.<sup>34</sup>

### Aplicações industriais de ciclodextrinas

O emprego de CDs foi descrito principalmente para as indústrias farmacêuticas<sup>35</sup> e algumas aplicações foram reportadas nas indústrias têxteis,<sup>12-14</sup> químicas, de alimentos<sup>36,37</sup> e de cosméticos.<sup>24,25,38</sup>

Em alimentos a função de CDs é principalmente a estabilização de aromas, a proteção contra decomposição oxidativa, induzida por luz e por calor, a eliminação de sabores ou outros compostos não desejados, como colesterol, e evitar contaminações microbianas e reações de Maillard.<sup>37</sup> Nas áreas farmacêutica e medicinal diversas aplicações foram estudadas por grupos no Brasil. A utilização de diferentes CDs em formulações farmacêuticas pode aumentar a solubilidade, a estabilidade e reduzir a toxicidade de fármacos ou aumentar a (taxa de) absorção de substâncias bioativas como, por exemplo, da insulina, onde a CD diminui a capacidade da insulina de formar dímeros e hexâmeros em meio aquoso.<sup>39</sup> Diversas preparações de complexos de inclusão com CDs foram patenteadas para aplicação medicinal como, por exemplo, para o tratamento de doenças cardiovasculares com diocleina, floranol e análogos,<sup>40</sup> para aumentar a eficiência de antibióticos como cloro-hexidina,<sup>41</sup> ou para reduzir a dosagem de semicarbazonas e tiossemicarbazonas no tratamento contra dores.<sup>42</sup> Na área cosmética existem produtos comercializados como, por exemplo, o Cycloazelon, um complexo de β-CD com ácido azeláico, que garante maior índice de eficácia e menor índice de irritação e um efeito hidratante devido à ação das CDs.<sup>43</sup>

A principal razão pelas ainda poucas aplicações práticas na indústria têxtil é o custo relativamente alto das CDs, porém durante os últimos anos os preços de produção caíram e novas aplicações se tornaram possíveis.<sup>44</sup> A introdução de novos auxiliares na indústria têxtil é viável quando eles são usados em baixas concentrações, são biodegradáveis e não prejudicam a qualidade do efluente.<sup>28</sup> Além de serem biodegradáveis, não ocasionando problemas nos efluentes têxteis, as CDs melhoram a biodegradabilidade de muitas substâncias orgânicas tóxicas.<sup>45,46</sup> Teoricamente, para a transformação (oxidação) completa da β-CD em CO<sub>2</sub> e água são necessários 42 mols de oxigênio.<sup>47</sup> As CDs também não são tóxicas e não causariam irritações na pele ao serem utilizadas em tecidos.<sup>9</sup>

Nos últimos anos surgiram vários relatos sobre a aplicação de CDs no beneficiamento têxtil, sobre o seu emprego como auxiliares no tingimento e nos processos de lavagem.<sup>12,28,48-55</sup> As CDs são substâncias com potencial para aplicação como auxiliares em processos têxteis, podendo ser usadas para melhorar o rendimento e a uniformidade da cor,<sup>50,51</sup> bem como na modificação de fibras.<sup>6,9,33,56-58</sup>

## CICLODEXTRINAS COMO AUXILIARES EM PROCESSOS TÊXTEIS

### Ciclodextrinas e tensoativos

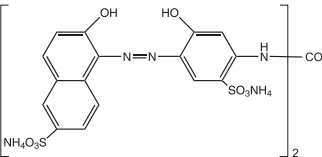
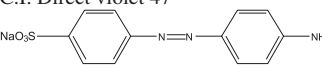
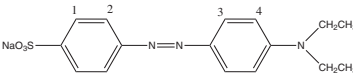
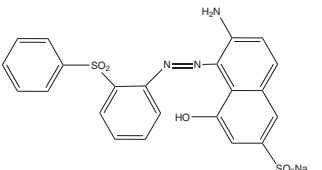
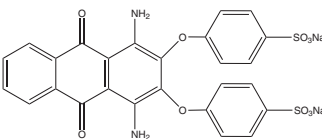
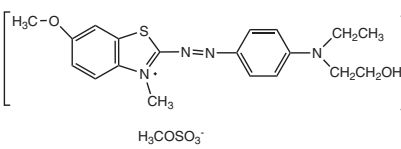
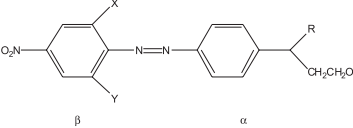
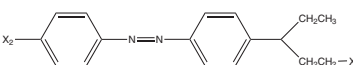
Tensoativos aniônicos e não iônicos são usados em formulações de lavagem, de corantes dispersos, em processos de tingimento e de acabamento. Tensoativos catiônicos são usados como retardantes no tingimento de fibras acrílicas e como amaciantes. Resíduos de produtos químicos empregados na fiação (formação do fio), na engomagem do fio de urdume para a fabricação de tecidos planos (lubrificantes e gomas) e na lavagem de artigos têxteis (tensoativos), são de difícil remoção e podem interferir em processos subsequentes, como no tingimento ou no acabamento. CDs nas formulações podem aumentar a solubilidade das substâncias apolares nestes resíduos. As CDs formam complexos relativamente estáveis com diversos surfactantes, podem remover resíduos de surfactantes adsorvidos em fibras<sup>12,28</sup> melhorando a eficiência de acabamentos hidrofóbicos e eliminando a interferência inibidora de tensoativos em tratamentos enzimáticos, melhorando o desempenho da enzima Hashem *et al.*<sup>53</sup> estudaram a eficácia de β-CD com diferentes tensoativos (não iônico, catiônico e aniônico) sob condições variáveis de pH, tempo e temperatura, no processo de purga, para remoção de graxas e outras impurezas de tecidos 100% algodão e 50% algodão/ 50% poli (tereftalato de etileno) (PET). Propuseram um inovador processo de preparação, com menor impacto ambiental, quando comparado ao processo convencional. Com o uso de 10 g L<sup>-1</sup> β-CD junto com 10 g L<sup>-1</sup> de tensoativo não iônico no processo de purga por esgotamento de 90 min a 80 °C em pH 7, ou seja, condições neutras, seguidos ou não de pós-alvejamento, obteve-se sob todos os aspectos (variáveis do processo) os melhores resultados quanto a grau de branco, remoção de graxas, umectação, resistência do tecido, degradação da fibra, perda de massa etc. Wang *et al.*<sup>59</sup> usaram a mesma ideia de Hashem *et al.* e mostraram que uma purga de tecido de algodão cru em duas etapas com uma lavagem com CD, antes de um processo enzimático com pectinases para remover a pectina, ajuda na remoção de ceras e graxas hidrofóbicas, aumenta a eficiência da enzima sobre o substrato e melhora a hidrofiliabilidade do tecido.

### Ciclodextrinas e corantes

A formação de complexos entre CDs e corantes, tema de muitos estudos científicos,<sup>16,19,22,45,60,61</sup> pode ser explorada no tingimento de fibras têxteis e foi investigada em diversos trabalhos.<sup>12,48,51,54,55,62-69</sup> Alguns corantes têxteis cujas interações com CDs foram investigadas em processos de tingimento são apresentados na Tabela 2.

As CDs formam complexos com diversos corantes e compostos orgânicos fluorescentes e coloridos, inclusive com o corante solvatocrômico fluorescente ANS, o sal de amônio do ácido 8-anilino-naftaleno-1-sulfônico<sup>4,28,60</sup> e com corantes solvatocrômicos como merocianina de Brooker, que são usados como medidores da polaridade de diferentes ambientes e sondas solvatocromicas.<sup>16,61</sup> Estudos com estas moléculas contribuíram significativamente para o entendimento da polaridade da cavidade das CDs e das interações das moléculas hóspedes com as CDs, já que a fluorescência e o comportamento espectral na região UV/VIS são influenciados pela polaridade do meio.

**Tabela 2.** Exemplos de corantes têxteis usados em estudos com CD

Corante	Tipo	Fibra	Ref.
	Direto	CO	55
C.I. Direct violet 47			
			
C.I. Direct Orange 46			
	Ácido	PA6	51
C.I. Acid Red 42			
	Ácido	PA6,6	65
C.I. Acid Red 42			
	Ácido	PA6,6	65
C.I. Acid Violet 42			
	Catiônico	PAN	69
C.I. Basic Blue 41			
	Disperso	CA	67
	Disperso	PA6 PA6,6	68

CO – algodão; CA - (Di)acetato de celulosas

A estabilidade do complexo CD-corante depende do tamanho da cavidade da CD, razão pela qual é limitada a aplicação no tingimento.<sup>47</sup> Buschmann *et al.* sugerem que a aplicação de CDs em processos de tingimento pode diminuir a carga orgânica, o DQO (demanda química de oxigênio) de efluentes têxteis.<sup>47</sup> Durante o tingimento, o tensoativo é responsável pela igualização (ou uniformização do tingimento) através da incorporação da molécula do corante nas micelas (solubilização) que se formam a partir da concentração crítica micelar (cmc) do tensoativo. O número de moléculas do tensoativo envolvidas na formação de uma micela, que solubiliza uma molécula de corante está, no caso de alguns surfactantes não iônicos, em torno de 50-100. No caso das CDs cada molécula de CD incorpora uma molécula do corante em sua cavidade. Baseado neste cálculo, a concentração em CDs no banho de tingimento pode ser mais baixa de que a concentração do tensoativo para a obtenção do mesmo efeito.<sup>47</sup>

Corantes reativos usados no tingimento de fibras celulósicas dispõem além do cromóforo de grupos solubilizantes, geralmente

de grupos sulfônicos, e de um ou mais grupos reativos para ligar o corante covalentemente à fibra. As CDs podem formar complexos com corantes reativos. Para algumas moléculas de corante a formação de complexo resultou em diminuição da taxa de hidrólise em solução básica, aumentando assim o rendimento,<sup>12</sup> para outros se verificou hidrólise acelerada.<sup>63</sup> De maneira geral, as interações entre as moléculas de corante e a fibra de algodão são reduzidas devido à formação do complexo.<sup>12</sup> Para corantes reativos da classe dos diclorotriazinias e vinilsulfônicos, para os quais se verificou a formação de complexos de inclusão, a adição de  $\beta$ -CD metilada aos banhos alcalinos de tingimento resultou num aumento da hidrólise do corante e na redução do rendimento colorístico do tingimento.<sup>54</sup> Tanto as CDs não substituídas quanto as parcialmente substituídas podem reagir com a forma reativa dos corantes vinilsulfônicos<sup>63</sup> ou com outros corantes reativos nas condições alcalinas do tingimento, reduzindo a quantidade de corante disponível para reagir com a fibra celulósica. Um elevado grau de substituição das hidroxilas da CD é favorável à redução da perda de corante por reações indesejadas.

Shao *et al.*<sup>70</sup> reagiram CDs com epicloroidrina formando géis, que usaram para a adsorção de corantes. Os autores atribuíram a adsorção de corantes nos géis à adsorção física na cadeia de polímeros e/ou à formação de complexos de inclusão entre  $\beta$ -CD e os corantes têxteis. Concluíram que não houve formação de complexo da  $\beta$ -CD com os corantes Direct Red 80, Mordant Yellow 30, Reactive Blue 7 e Reactive Blue 19. Em outro estudo Shao *et al.*<sup>64</sup> verificaram que a complexação de muitos corantes solúveis em água com  $\beta$ -CD resultou em alteração no comprimento de onda de máxima absorção do corante e protegeu alguns corantes das ações adversas de sais e ácidos.

Buschmann *et al.*<sup>50</sup> mostraram que no tingimento de cones de fibras de PES a aplicação de uma mistura comercial de CDs, contendo principalmente  $\alpha$ - e  $\beta$ -CD, mas também  $\gamma$ -CD, melhorou a uniformidade dos tingimentos, ou seja, a distribuição do corante através do cone. Shibusawa *et al.*<sup>67</sup> determinaram as isotermas de adsorção de seis corantes dispersos usados no tingimento de fibras de acetato (diacetato) de celulose na temperatura de tingimento (70-90 °C). A partir destes dados determinaram as constantes de complexação  $K_s$  e encontraram para os corantes a relação CD-corante 1:1 ou 2:2 com a  $\gamma$ -CD, quando o corante tinha um grupo volumoso e retirador de elétrons na posição 2' ou 2'e 6'. Com simulação computacional mostraram que  $\beta$  e  $\gamma$ -CD são retardantes eficientes.

Em tingimentos de microfibras (<1dtx, ou seja, fibras com título ou densidade linear menor que 0,1 g por 1 km) de PA 6 e PA 6,6 com corantes ácidos a adição de  $\beta$ - e  $\gamma$ -CD resultou numa melhora da uniformidade, porém houve diminuição do rendimento colorístico.<sup>51,65</sup> Para fibras convencionais (>1 dtx) de PA 6 não se verificou nenhuma melhora, o que indica que o resultado do tingimento também é influenciado pela natureza das fibras e características do tecido. Kumbasar *et al.*<sup>65</sup> concluíram que no tingimento de PA 6,6 os corantes ácidos ficam acomodados na cavidade da CD numa certa faixa crítica de 60-80 °C, onde as CDs atuam como retardantes. Quando a temperatura do banho de tingimento é aumentada até 100 °C, os corantes são liberados da cavidade e difundem devido a sua afinidade nas fibras de PA. Uma melhora na uniformidade e na saturação do tingimento foi verificada também no tingimento de uma mistura de fibras de lã com náilon com corantes metálicos e  $\alpha$ -CD.<sup>71</sup> No tingimento de fibras de PA6 e PA 6,6 com corantes dispersos na presença de  $\beta$ -CD também se observou uma melhor uniformidade no material tingido e um efeito igualizante/retardante da CD.<sup>66,68</sup>

O efeito igualizante e/ou retardante (com afinidade pelo corante) da  $\beta$ -CD foi estudado também no tingimento de algodão com corantes diretos<sup>55</sup> e foi comparado com um agente comercial igualizante/retardante (com afinidade pela fibra). Concluiu-se que a afinidade da  $\beta$ -CD pelo corante no banho depende do tamanho da molécula do



corante e da planaridade de sua estrutura, agindo como retardante específico para os corantes onde ela forma complexos de inclusão. Com o aumento da quantidade de  $\beta$ -CD (0-4 g L<sup>-1</sup>) diminui o esgotamento do banho e a quantidade de corante adsorvido (“montado”) na fibra, o que foi atribuído à interação, provavelmente complexação, com a  $\beta$ -CD. Especialmente com o corante Direct Orange 46, uma molécula relativamente pequena, e com Direct Red 83, uma molécula grande, mas sem substituintes nos anéis aromáticos terminais, o que possibilita a interação com duas moléculas de  $\beta$ -CD, a CD se mostrou um igualizante menos eficiente que o produto comercial.

Cireli e Yurdakul também estudaram o efeito da  $\beta$ -CD na lavagem após tingimento de tecidos 100% algodão e 50% algodão + 50% PET tingidos com corantes diretos.<sup>55</sup> Eles verificaram que a quantidade de corante removida pela solução de  $\beta$ -CD foi maior que na lavagem com água destilada, porém o efeito dependia do corante usado no tingimento e o maior efeito da CD foi observado para o corante Direct Orange 46. A adição de cloreto de sódio reduziu o efeito da lavagem em ambos os casos. Nos tecidos tingidos observou-se uma pequena alteração de cor ( $\Delta E$ ), quando a lavagem foi realizada com  $\beta$ -CD. Além disso, os autores comprovaram a interação entre  $\beta$ -CD com os dois corantes C.I. Direct Orange 46 e C.I. Direct Red 83 por análise espectrofotométrica.<sup>55</sup>

No tingimento de fibras acrílicas com dois corantes catiônicos (Tabela 2) Voncina *et al.*<sup>69</sup> observaram um aumento significativo da uniformidade e alguma melhora na intensidade colorística dos tingimentos usando CD.

Pelos trabalhos analisados pode-se concluir que um efeito das CDs no tingimento apenas pode ser esperado quando se forma um complexo com o corante ou com outro ingrediente do banho de tingimento. Apenas em alguns casos os pesquisadores realmente determinaram a constante de associação  $K_a$  entre os corantes e as CDs, entretanto, na maioria das vezes fizeram apenas análises espectroscópicas para avaliar se houve ou não uma alteração do espectro e um deslocamento de  $\lambda_{max}$  do corante na presença da CD.

## FIXAÇÃO DE CICLODEXTRINAS EM FIBRAS E SUPERFÍCIES POLIMÉRICAS

A modificação ou funcionalização de fibras têxteis e de superfícies poliméricas está ganhando cada vez mais importância. As modificações podem atribuir novas propriedades a estes materiais, melhorar o desempenho em aplicações convencionais e abrir novos campos de aplicação para os materiais poliméricos. Distingue-se entre métodos físicos e químicos. Entre os métodos químicos as modificações com substâncias macromoleculares como as CDs, calixarenas e éteres de coroa são as mais inovadoras.<sup>72,73</sup> A ligação temporária ou permanente de macromoléculas como CDs a fibras têxteis ou outros materiais poliméricos permite modificar ou funcionalizar a superfície destes materiais e alterar as suas propriedades. A fixação temporária ocorre geralmente através de interações fracas, enquanto a funcionalização permanente exige o estabelecimento de interações fortes como ligações covalentes. Em fibras têxteis, principalmente quando usadas em artigos de vestuário, as modificações devem ser resistentes às repetidas lavagens e secagens (solidez à lavagem). Dependendo do tipo de fibra as lavagens são realizadas em pH neutro ou alcalino (> pH 10), em temperaturas até 60 °C e com detergentes, contendo surfactantes não iônicos, aniônicos, oxidantes e outros. As estratégias para fixar CDs em fibras e polímeros são apresentadas na Tabela 3.

A fixação de CDs não modificadas pode ser feita utilizando resinas e/ou agentes que formam ligações cruzadas. Os primeiros formam uma rede tridimensional, por exemplo, através de autocondensação, onde podem incluir as CDs, enquanto os segundos estabelecem ligações covalentes com a fibra e a CD. A solidez do acabamento depende

**Tabela 3.** Estratégias para a fixação de CDs em superfícies de diferentes fibras<sup>6,7,12,33</sup>

Material da fibra	Modo de fixar					
	Celulose	Lã	PA	PES	PAN	PP
Agentes reticulantes <sup>57,74</sup>	+ <sup>57</sup>	+ <sup>57</sup>	-	+ <sup>74</sup>	-	-
Interações iônicas <sup>6</sup>	-	+	+	-	+	-
Ligações covalentes <sup>6,9,57</sup>	+ <sup>6,9</sup>	+ <sup>6,57</sup>	+ <sup>6,9</sup>	-	-	-
Forças van der Waals <sup>6,7,33</sup>	-	-	+	+	+	-
Graft-polimerizacao <sup>58,75</sup>	+ <sup>75</sup>	+	+	+	+	+ <sup>58</sup>

+ adequado para a fixação no material da fibra; - não adequado para a fixação no material da fibra 2

da ligação formada. Resinas e agentes reticulantes geralmente reagem na presença de catalisadores ácidos, que podem interferir em outras propriedades das fibras como a resistência mecânica (resistência à tração ou ao estouro) ou na cor (redução do corante ou hidrólise da ligação corante-fibra), o que exige uma avaliação em qual etapa do beneficiamento têxtil a aplicação da CD deve ocorrer. É importante que os reagentes de fixação não interfiram no toque e nas resistências mecânica e química dos materiais têxteis. Em cada caso os parâmetros de aplicação devem ser analisados e os procedimentos otimizados.

Buschmann *et al.*<sup>56</sup> relataram e patentearam<sup>76</sup> como pioneiros a fixação de CDs em algodão com o uso de resinas como dimetilolureia em conjunto com catalisadores ácidos como MgCl<sub>2</sub>. O uso de diversos outros reagentes usados no beneficiamento têxtil como de resinas ou agentes reticulantes foi sugerido (ver também Tabela 4).<sup>76</sup> Ácidos policarboxílicos,<sup>57,74,77</sup> glicidil metacrilato,<sup>58</sup> N-acrilometilolacrilamida<sup>75,78</sup> e epicloroídridina<sup>29</sup> foram relatados como agentes reticulantes em combinação com CDs.

Para fixar CDs com ácidos policarboxílicos (APC) sais de fósforo, tais como mono- e di-hidrogeno fosfato de sódio ou di-hidrogeno hipofosfato de sódio foram usados como catalisadores. Os APC se ligam através de uma ligação éster com grupos -OH nas CDs e nas fibras celulósicas ou estabelecem uma ligação amídica com grupos -NH<sub>2</sub> em fibras de lã ou PA. O rendimento da reação depende da concentração e da natureza dos reagentes, catalisadores e das condições de impregnação (tempo e temperatura) e essa técnica pode ser utilizada em escala industrial.<sup>57</sup> APC, como ácido cítrico, ácido poliacrílico e ácido butano 1,2,3,4 tetracarboxílico (BTCA) foram estudados para fixar CDs como agentes de ligação cruzada em lã, algodão e PES.<sup>57,74,77</sup>

Um dos reagentes mais promissores é o ácido butano 1,2,3,4 tetracarboxílico (BTCA), usado também para melhorar a estabilidade dimensional e a recuperação de rugas (ângulo de recuperação) em tecidos de algodão. Voncina e Majcen Le Marechal<sup>79</sup> fizeram o acabamento de tecidos de algodão com  $\beta$ -CD em conjunto com BTCA. Aplicado pelo processo de impregnação seguida de pré-secagem a 110 °C, o BTCA estabeleceu ligações de éster com as hidroxilas da fibra de algodão e com a  $\beta$ -CD sob condições de cura a 170 °C (com o catalisador hipofosfito de sódio) ou 200 °C (sem catalisador) resultando na ancoragem da CD na fibra. Os resultados mostraram que a  $\beta$ -CD-BTCA ligada ao algodão proporcionou maior solidez à lavagem alcalina destes acabamentos, apresentando menor taxa de hidrólise alcalina do que o BTCA interagindo na ausência da  $\beta$ -CD com a fibra de algodão. Além da funcionalização com a CD os autores não verificaram uma melhora do ângulo de recuperação do tecido, o que indica que não ocorreu a formação de ligações cruzadas do tipo algodão-BTCA- $\beta$ -CD-BTCA-algodão.<sup>79</sup>

Em outros trabalhos novos materiais foram gerados fixando CDs em monômeros como N-acrilometilolacrilamida (NMMA) e metacrilato de glicidila (GMA) grafítizados a matrizes poliméricas de fibra celulósica (algodão)<sup>75,78</sup> e PP,<sup>58</sup> respectivamente.

A vantagem de usar agentes reticulantes como BTCA, epícloroindrina ou os métodos de obtenção de polímeros grafitizados, é a sua universalidade de aplicação e a possibilidade de usar todos os tipos de CDs, pois não há necessidade de preparar derivados específicos de CDs, cujo custo pode ser bastante elevado. Deve ser mencionado que fatores como simplicidade e segurança da aplicação, custo dos reagentes e solidez dos acabamentos, ou seja, a quantas lavagens domésticas o acabamento resiste, são critérios que podem impedir ainda o uso destes reagentes no processo industrial têxtil.<sup>80</sup>

CDs podem ser modificadas e dependendo da modificação formar ligações iônicas (CDs com grupos catiônicos), van der Waals (com grupos hidrófobos) e covalentes (com grupos reativos) com polímeros contendo grupos funcionais com afinidade ou reatividade apropriada. As ligações covalentes são as melhor sucedidas e as mais estáveis.<sup>57</sup>

O derivado MCT- $\beta$ -CD (Figura 2) da  $\beta$ -CD, que apresenta em sua estrutura um grupo reativo, capaz de formar ligações covalentes com grupos nucleofílicos como as hidroxilas em fibras celulósicas, pode ser aplicado por processos convencionais de tingimento.<sup>9,12</sup> A MCT- $\beta$ -CD tem baixa afinidade pelas fibras celulósicas, sendo impossível a sua aplicação em altas temperaturas pelo processo de exaustão, como é feito no tingimento com corantes reativos. Neste caso o grupo reativo da CD reagirá principalmente com a água (hidrólise) e não com a fibra têxtil.<sup>9</sup> As formas indicadas de aplicação para a MCT- $\beta$ -CD são os processos de impregnação, estampagem ou espatulagem.<sup>6,9,11,81</sup> A impregnação de uma solução alcalina de MCT- $\beta$ -CD realiza-se num *foulard*. Após a secagem (110 a 130 °C) a fixação da CD é feita em temperatura elevada (140 a 170 °C). A CD que não reagiu se remove por lavagem. O acabamento apresenta estabilidade à lavagem e os componentes podem ser submetidos a novos tratamentos após a etapa de lavagem.

Nos processos *pad-dry-steam* (impregnação-secagem-vaporização) e *pad-batch* (impregnação e reação/maturação a temperatura ambiente), Hauser e Niu<sup>57</sup> não verificaram fixação da MCT- $\beta$ -CD em fibras de algodão. Somente com o processo *pad-dry-cure* (impregnação-secagem-cura) obtiveram fixação da CD. Quanto maior a temperatura da cura, maior foi a porcentagem da MCT- $\beta$ -CD fixada, porém com a temperatura de cura de 170 °C o amarelecimento da fibra chegou em níveis não aceitáveis. A maior fixação foi obtida com 4% (massa por volume de banho) de carbonato de sódio e cura a 150 °C durante 5 min. A presença de uréia não teve uma influência significativa na fixação de MCT- $\beta$ -CD, mas diminuiu o amarelecimento. Reuscher e Hirsenkorn<sup>9</sup> verificaram que a fixação da MCT- $\beta$ -CD também ocorre no processo *pad-roll* (impregnar-enrolar o tecido-girar os rolos de tecido numa câmara aquecida para completar a reação). Hebeish e El-Hilw<sup>11</sup> estudaram a influência de diferentes catalisadores alcalinos na fixação de MCT- $\beta$ -CD em tecidos de algodão. Na ausência de catalisador alcalino não houve reação e quanto maior a concentração do catalisador, maiores quantidades de MCT- $\beta$ -CD foram fixadas. A eficiência dos diferentes catalisadores para a fixação da MCT- $\beta$ -CD diminuiu na seguinte ordem: carbonato de sódio > hidróxido de sódio > hidrogeno carbonato de sódio.

Denter *et al.*<sup>7</sup> descreveram a fixação de MCT- $\beta$ -CD em tecidos de algodão através do processo de estamparia reativa com NaHCO<sub>3</sub> como álcali e alginato como espessante. Para melhorar a estamparia de tecidos de algodão Hebeish *et al.*<sup>82</sup> aplicaram MCT- $\beta$ -CD em pastas de estamparia junto com corantes reativos e naturais. As pastas foram aplicadas imediatamente ou depois de 24 h do preparo em tecidos de algodão e as estampas foram fixadas por vaporização ou por tratamento térmico. A fixação da CD (expressada em %N fixado) aumentou com a concentração crescente de ciclodextrina reativa, porém quando a MCT- $\beta$ -CD foi aplicada junto com os corantes reativos, mais precisamente, Cibacron Brown 6R-P ou Remazol Brilliant Red GG, obtiveram-se resultados adversos, possivelmente

devido à viscosidade crescente da pasta e/ou à interação do corante reativo com as hidroxilas de MCT- $\beta$ -CD. Não se verificou isso no uso de corantes naturais. Em geral, o tecido de algodão estampado com MCT- $\beta$ -CD e corante reativo ou natural apresentou um K/S mais alto (aumento do rendimento colorístico) do que o tecido de algodão estampado sem MCT- $\beta$ -CD. A incorporação de MCT- $\beta$ -CD nas pastas de estampar não teve nenhum efeito sobre o tipo de reologia das pastas ou a solidez dos estampados, embora tenha se observado um aumento notável da viscosidade aparente das pastas.<sup>82</sup>

Para a modificação de fibras de PA podem ser usados derivados de CDs contendo grupos sulfônicos, que estabelecem interações iônicas (eletrostáticas) com os grupos amins destas fibras.<sup>7,12</sup> Derivados lipofílicos da  $\beta$ -CD, como etil-hexilglicidil- $\beta$ -CD ou o-cresilglicidil- $\beta$ -CD e derivados hidrofílicos/não iônicos como hidroxipropil-hidroxihexil- $\beta$ -CD, hidroxipropil-butilglicidil- $\beta$ -CD, di-hidroxipropil-etil-hexilglicidil- $\beta$ -CD, hidroxipropil-fenilglicidil- $\beta$ -CD, foram aplicados por processos de esgotamento acima da T<sub>g</sub> (temperatura de transição vítrea) em fibras de PET, poliacrilonitrila (PAN), PA e PP.<sup>6,7</sup> Um derivado catiônico, o cloreto de hidroxipropiltrimetilamônio- $\beta$ -CD foi fixado em fibras de PAN. Ruppert *et al.*<sup>33</sup> sintetizaram 6-tosil- $\beta$ -CD, 3-tosil- $\beta$ -CD e fenilacetil- $\beta$ -CD e mostraram a fixação em tecidos de PET através de um processo de tingimento disperso em 130 °C. A fixação de derivados de CDs em polímeros inertes, como PET e PP, introduziu grupos hidroxilas, modificou a reatividade dos polímeros, influenciou a absorção de água, porém não a retenção de água e nem a resistência elétrica. Em todos os estudos de fixação comprovou-se a aptidão das CDs imobilizadas de formar complexos de inclusão, possibilitando a inclusão de corantes ou outros compostos orgânicos como tolueno ou de substâncias presentes na formulação de perfumes e substâncias de odor desagradável (suor).<sup>6,7,9,12,31</sup>

Wang e Chen<sup>83</sup> relataram a ancoragem de  $\beta$ -CD em tecidos de algodão com o uso de corantes reativos heterobifuncionais em processo de tingimento por esgotamento. Trata-se de cromóforos com dois grupos reativos diferentes, sendo estes o grupo MCT (ver Figura 2) e um grupo vinilsulfônico. Quando os tecidos foram submetidos a seis lavagens sucessivas com detergente não iônico, a quantidade de CD no tecido diminuiu significativamente, o que indica que apenas uma pequena quantidade de CD foi fixada covalentemente, ou que a ligação não resistiu às condições de lavagem.


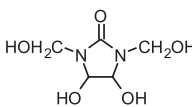

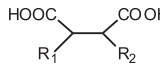
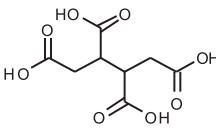
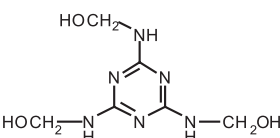
Wang e Chen<sup>84</sup> mostraram também a fixação de  $\beta$ -CD em tecidos de algodão através da aplicação da CD via uma solução sol-gel de  $\beta$ -CD com 3-glicidiloxipropil-trimetoxissilano (GPTMS), tetraetoxissilano (TEOS), catalisador e solvente, entretanto a solidez do acabamento à lavagem foi limitada. Após 10 ciclos de lavagem apenas um quarto da concentração de CD inicial no tecido (acima de 200 mg/g tecido) permaneceu no tecido e após 25 lavagens nada restou.

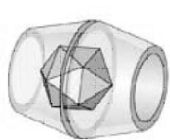
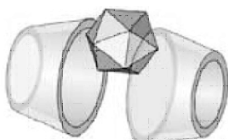
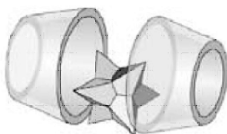
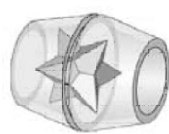
Reagentes que foram estudados para a fixação de CD em materiais têxteis e superfícies poliméricas são apresentados na Tabela 4.

Para o sucesso da fixação é importante que uma grande porcentagem de CDs fixadas mantenha a capacidade de formar complexos de inclusão, pois esta é a propriedade mais desejada da aplicação das CDs. As CDs fixadas e aptas a formar complexos de inclusão com diferentes moléculas hidrófobas,<sup>6,9,12</sup> possibilitam a inclusão de substâncias de odor desagradável (suor),<sup>31</sup> que serão removidos na próxima lavagem, e de substâncias presentes na formulação de perfumes, ou a utilização das CDs ancoradas para acabamentos com repelentes, antimicrobianos, antiácaros ou mesmo a aplicação de protetores solares. O mecanismo para a remoção de odores e a liberação controlada de aromas e perfumes com CD fixadas em tecidos e polímeros é exposto na Figura 3.

Martel *et al.*<sup>77</sup> avaliaram a fixação e liberação controlada de fragrâncias pelos tecidos que receberam acabamentos com diferentes CDs com APC. Os resultados mostraram que tecidos contendo CDs

**Tabela 4.** Reagentes para a fixação de CD em materiais têxteis e superfícies poliméricas

Nome do reagente fixador	Estrutura química	Ref.
Epicloridrina (1-cloro-2,3-epoxipropano)		70
1,3-Dimetilol-4,5di-hidroxi-etileno uréia (DMDHEU)		77
Resina de poliuretano		
Ácidos policarboxílicos:		
Ácido butano 1,2,3,4- tetra-carboxílico (BTCA)		57
Trimetilolmelamina		77

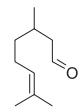
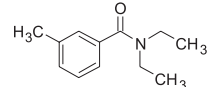
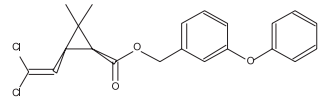
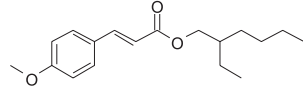
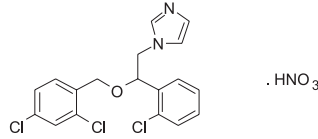
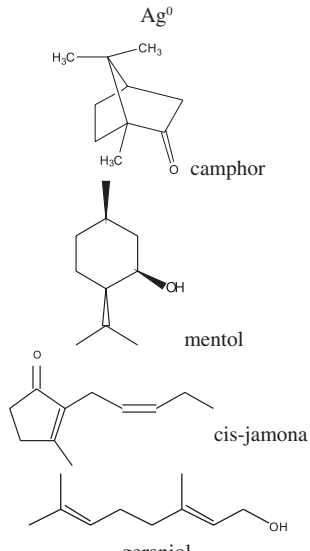
**Fase 1: CD com o ingrediente ativo encapsulado****Fase 2: liberação do ingrediente ativo****Fase 3: Mascaram compostos com odores indesejados****Fase 4: Odor neutralizado através de encapsulamento na CD****Figura 3.** Mecanismo de funcionamento de CDs na aplicação de perfumes, aromas ou fragrâncias e na remoção de odores em tecidos têxteis. Adaptado da ref. 85

conseguem absorver (reter ou fixar) mais destas substâncias do que tecidos não modificados, e que a liberação de aromas e perfumes é retardada. O maior aumento na fixação das fragrâncias verificou-se para tecidos de PES e a CD mais versátil foi a  $\gamma$ -CD. Porém, o fenômeno da retenção das fragrâncias não se deve somente à complexação com as CDs, mas também a interações com as superfícies modificadas das fibras.<sup>77</sup> Wang e Chen<sup>86</sup> estudaram o uso de tecidos com  $\beta$ -CD ancorada para o uso em aromaterapia. Os tecidos modificados podem ser carregados com diversos óleos essenciais que conferem aos usuários dos tecidos, dependendo da substância encapsulada, diferentes efeitos farmacológicos e/ou fisiológicos como efeitos relaxantes, sedativos, de alívio de dores e outros. A avaliação sensorial mostrou que os perfumes podiam ser percebidos por mais de 30 dias.<sup>86</sup>

Algumas das substâncias cuja aplicação e retenção em artigos

têxteis são de interesse comercial, e que já foram testadas em estudos estão listados na Tabela 5. A liberação controlada das substâncias aplicadas deverá ocorrer durante o uso para inibir, por exemplo, o crescimento microbiano, evitar a aproximação de mosquitos ou deixar a roupa perfumada. Em vestuário ou artigos da linha cama, mesa, banho (como lençóis e toalhas) a ancoragem das CDs deverá resistir a repetidas lavagens domésticas. Nestes artigos, os produtos aplicados deverão ser reaplicados na última etapa da lavagem, em forma de enxágue, eventualmente na formulação dos amaciantes, ou através de um spray.

**Tabela 5.** Substâncias que podem ser incorporadas na cavidade da CDs quando ancoradas em fibras têxteis

Efeito	Composto	Estrutura química
Repelência a mosquitos <sup>74</sup>	citronelal	
Repelência a mosquitos	N,N- dietil-m-toluidina <sup>87</sup> (DEET)	
Inseticida	permethrin <sup>87</sup>	
Protetor solar	octil metoxicinamato <sup>88</sup>	
Antibacteriano	nitrate de micanozola <sup>59</sup>	
Antimicrobiano	prata <sup>89</sup>	$Ag^0$
Aromas, fragrâncias <sup>74,86</sup>	camphor, mentol, cis-jasmona, geraniol	 camphor mentol cis-jasmona geraniol

### Quantificação da CD fixada em fibras têxteis e polímeros

Importante em todos os processos de fixação de CDs em fibras têxteis ou polímeros é que a maior parte das moléculas de CDs imobilizadas esteja acessível para complexar às potenciais moléculas hóspedes. As metodologias usadas para avaliar a capacidade das CDs ancoradas ou imobilizadas em polímeros ou tecidos de reter substân-

cias hóspedes baseiam-se na formação de complexos das CDs com reagentes facilmente analisáveis. Substâncias fluorescentes como o ácido 8-anilino-naftaleno-1-sulfônico (ANS),<sup>6,56</sup> corantes como fenolftaleína e vermelho de fenol,<sup>79,90</sup> ou iodo<sup>6,33</sup> indicam que a cavidade da CD ligada está disponível para a complexação. Uma quantidade definida de tecido é imersa na solução da molécula hospede até atingir o equilíbrio entre a solução e o tecido. A solução é analisada por métodos espectrofotométricos antes e depois da imersão e a quantidade de ciclodextrina acessível para complexação pode ser calculada. A quantidade da substância complexada pela CD no tecido também pode ser analisada por espectrofotometria de refletância usando suportes adequados para amostras sólidas.<sup>6,56</sup> Grechin *et al.*<sup>91</sup> sugeriram para a quantificação das CDs acessíveis fixadas em superfícies de fibras celulósicas o uso da reação de complexação com aminas alifáticas voláteis, especificamente com ciclo-hexilamina. Os tecidos celulósicos acabados com CD foram submetidos aos vapores das aminas voláteis, depois extraídos com água e a quantidade de aminas no extrato foi determinada por titulação ácido-base. Para estes métodos verificou-se que o aumento na concentração da CD sobre a fibra é proporcional ao aumento da complexação com a substância hospede.

Para analisar a MCT- $\beta$ -CD fixada a presença de nitrogênio na molécula do derivado de CD permite o uso do método Kjeldahl,<sup>11,92</sup> porém o método é trabalhoso. Denter *et al.* usaram um acessório de refletância num espectrofotômetro UV/Vis para medir o aumento da absorvância na faixa de 240 nm devido ao grupo reativo MCT da CD fixado no tecido de algodão.<sup>6</sup> Heise *et al.*<sup>92</sup> sugeriram o uso de FTIR com a técnica de refletância difusa para a quantificação de CD reativa fixada em tecidos de algodão.

## CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

As pesquisas mais recentes focadas no uso de CDs na área têxtil demonstram que o maior interesse e o maior potencial consistem na imobilização ou ancoragem de moléculas de CDs em polímeros com aplicação têxtil. Além das fibras têxteis tradicionais como algodão, lã, PA e PES usados em tecidos para vestuário, novas fibras como liocel<sup>93</sup> e PP,<sup>94</sup> têxteis técnicos,<sup>94,95</sup> têxteis medicinais<sup>96-99</sup> ou próteses<sup>100-102</sup> podem ser beneficiados com as técnicas de imobilização das CDs descritas. Devido a pouca especificidade, a mesma CD pode ser carregada com diversas moléculas, o que amplia as possíveis funcionalidades do material. Fibras funcionalizadas com CDs e carregadas com reagentes adequados ganham propriedades biocidas, inseticidas, proteção contra irradiação ultravioleta ou terapêuticas. O carregamento das CDs imobilizadas pode ser feito também com moléculas de interesse de bem-estar como perfumes, fragrâncias ou aromas cuja liberação controlada (descarregamento) dará o efeito desejado por tempo limitado. Nos tecidos acabados com CDs aumenta também a capacidade de sorção de corantes ou íons metálicos, o que possibilita a aplicação dos mesmos no tratamento de rejeitos líquidos.<sup>34,95</sup> Trabalhos mais recentes utilizam CDs também na preparação de novos auxiliares têxteis como a de amidos modificados com CD,<sup>103</sup> ou gomas sintéticas de  $\gamma$ -CD/epicloroidrina,<sup>104</sup> que podem ser usados na engomagem de tecidos com a função de aumentar a resistência mecânica dos fios. Jenkins *et al.*<sup>104</sup> carregaram esta goma de  $\gamma$ -CD/epicloroidrina com corantes dispersos, visando a junção dos processos da fabricação e de coloração de tecidos de PES.

A exploração industrial de CDs para aplicações têxteis está apenas começando e novos desenvolvimentos devem surgir. Meias com CD contra odores e roupa íntima contendo o complexo CD-*squalane* para pele seca já estão a venda no Japão.<sup>24</sup> CDs para aplicação em roupas de cama, artigos esportivos, camisas, roupas de trabalho e travessieiros para retenção de odores, liberação de odores e efeitos de bem-estar são fornecidos pela empresa Wacker Chemie AG, o maior produtor de CDs atualmente.<sup>85</sup>

## AGRADECIMENTOS

À FURB, ao CNPq, ao Ministério de Ciência e Tecnologia e à FAPESC pelo apoio financeiro e ao governo do estado de Santa Catarina pela bolsa de iniciação científica da aluna M. C. Dalmolin. Agradecemos também à Profa. U. Axt-Martinelli pela participação inicial na compilação do material e a M. H. L. Silveira pela ajuda no desenho das estruturas químicas.

## REFERÊNCIAS

- Szejtli, J.; *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 1743.
- Matioli, G.; Moraes, F. F.; Zanin, G. M.; *Ciclodextrinas e suas aplicações em: alimentos, fármacos, cosméticos, agricultura, biotecnologia, química analítica e produtos gerais*, Eduem: Maringá, 2000.
- Bender, M. L.; Komiya, M.; *Cyclodextrin Chemistry*, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, 1978.
- Saenger, W.; *Angew. Chem.* **1980**, 92, 343.
- Venturini, C. de G.; Nicolini, J.; Machado, C.; Machado, V. G.; *Quim. Nova* **2008**, 31, 360.
- Denter, U.; Buschmann, H.-J.; Knittel, D.; Schollmeyer, E.; *Angew. Makromol. Chem.* **1997**, 248, 165.
- Denter, U.; Buschmann, H.-J.; Knittel, D.; Schollmeyer, E.; *Textilveredlung* **1997**, 32, 33.
- Khan, A. R.; Forgo, P.; Stine, K. J.; D'Souza, V. T.; *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1977.
- Reuscher, H.; Hirsenkorn, R.; *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1996**, 25, 191.
- Duchene, D.; Wouessidjewe, D.; *Acta Pharm. Technol.* **1991**, 36, 1.
- Hebeish, A.; El-Hilw, Z. H.; *Color. Technol.* **2001**, 117, 104.
- Buschmann, H. J.; Denter, U.; Knittel, D.; Schollmeyer, E.; *J. Tex. Inst.* **1998**, 89, 554.
- Buschmann, H.-J.; Knittel, D.; Schollmeyer, E.; *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2001**, 40, 169.
- Szejtli, J.; *Starch/Staerke* **2003**, 55, 191.
- Broadbent, A. D.; *Basic Principles of Textile Coloration*, Society of Dyers and Colourists: Bradford, 2001.
- Venturini, C. de G.; Andreus, J.; Machado, V. G.; Machado, C.; *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3, 1751.
- Harata, K.; *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1803.
- Saenger, W. R.; Jacob, J.; Gessler, K.; Steiner, T.; Hoffmann, D.; Sanbe, H.; Koizumi, K.; Smith, S. M.; Takaha, T.; *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1787.
- Connors, K. A.; *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1325.
- Larsen, K. L.; Endo, T.; Ueda, H.; Zimmermann, W.; *Carbohydr. Res.* **1998**, 309, 153.
- Hinze, W. L.; *Sep. Purif. Method.* **1981**, 10, 159.
- Rekharsky, M. V.; Inoue, Y.; *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1875.
- Saenger, W.; Cramer, F.; Spatz, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 89, 1.
- Dodziuk, H.; *Cyclodextrins and Their Complexes*, Wiley-VCH Verlag: Weinheim, 2006.
- Hedges, A. R.; *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2035.
- Andreus, J.; Draxler, J.; Marr, R.; Hermetter, A.; *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, 193, 8.
- Andreus, J.; Draxler, J.; Marr, R.; Lohner, H.; *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, 185, 306.
- Buschmann, H. J.; Benken, R.; Knittel, D.; Schollmeyer, E.; *Melliand Textilberichte* **1995**, 9, 732.
- Breslow, R.; Dong, S.D.; *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1997.
- da Silva, E. F.; Ramos, M. C. K. V.; Aquino Netto, F. R.; *Quim. Nova* **1996**, 19, 473.
- Takaha, T.; Smith, S. M.; *Biotechnology and Genetic Engineering Reviews* **1999**, 16, 257.
- Nakamura, A.; Haga, K.; Yamane, K.; *Biochemistry* **1993**, 32, 6624.
- Ruppert, S.; Knittel, D.; Buschmann, H.-J.; Wenz, G.; Schollmeyer, E.; *Starch/Staerke* **1997**, 49, 160.



34. Martel, B.; Devassine, M.; Crini, G.; Weltrowski, M.; Bourdonneau, M.; Morcellet, M.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 169.
35. Uekama, K.; *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2002**, *44*, 3.
36. Szente, L.; Szejtli, J.; *Trends Food Sci. Technol.* **2004**, *15*, 137.
37. Astray, G.; Gonzalez-Barreiro, C.; Mejuto, J. C.; Rial-Otero, R.; Simal-Gandara, J.; *Food Hydrocolloids* **2009**, *23*, 1631.
38. Fornari, P. E.; Koester, L.; Guterres, S. S.; *Cosmetics & Toiletries (Brasil) - Revista de Cosméticos & Tecnologia* **2007**, *19*, 66.
39. Fernandes, V. C.; Denadai, A. M. L.; Sinisterra Millán, R. D.; Alves, R. J.; Júnior, A. S. C.; *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas* **2007**, *43*, 543.
40. Soares L., V.; De França, C. S.; Almeida Resende, B.; Lins Gonçalves, R.; Sinisterra Milan, R. D.; Schmitt, M.; Lugnier, C.; Bourguignon, J.-J.; *European Patent Application EP1877049*, **2008**.
41. Shastri, V. R.; Yue, I.; Hildgen, P.; Sinisterra, R. D.; Langer, R.; *US Patent 6699505*, **2004**.
42. Sinisterra, M. R. D.; Coelho, M. M.; Vieira, R. P.; Teixeira, L. R. S.; Doretto, M. C.; Beraldo, H. O.; *US Patent Application 20050182023*, **2005**.  
http://www.gerbras.com.br/produtos/cycloazelon.asp , acessada em Setembro 2009.
44. Buschmann, H.-J.; Knittel, D.; Schollmeyer, E.; *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2001**, *40*, 169.
45. Fenyvesi, E.; Gruiz, K.; Verstichel, S.; De Wilde, B.; Leitgib, L.; Csabai, K.; Szaniszló, N.; *Chemosphere* **2005**, *60*, 1001.
46. Allan, I. J.; Semple, K. T.; Hare, R.; Reid, B. J.; *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 5498.
47. Buschmann, H. J.; Knittel, D.; Schollmeyer, E.; *Melliand Textilberichte* **1991**, *12*, 1012.
48. Risch, D. H.; Poch, A.; Zimmermann, W.; Martinelli, U. A.; Andreus, J.; *II Fórum Anual de Iniciação Científica - FURB - CD Resumos*, Blumenau, Brasil, 2003.
49. Buschmann, H. J.; Schollmeyer, E.; *Textilveredlung* **1990**, *25*, 230.
50. Buschmann, H.-J.; Knittel, D.; Schollmeyer, E.; *Textil Praxis International* **1990**, *April*, 376.
51. Savarino, P.; Viscardi, G.; Quagliotto, P.; Montoneri, E.; Barni, E.; *Dyes Pigm.* **1999**, *42*, 143.
52. Opwis, K.; Bach, E.; Buschmann, H.-J.; Knittel, D.; Schollmeyer, E.; *Melliand Textilberichte* **1998**, *7-8*, 545.
53. Hashem, M.; El-Bisi, M.; Hebeish, A.; *Chem. Eng. Technol.* **2002**, *25*, 23.
54. Quintani, C. L.; Martinelli, U.A.; Andreus, J.; *IX Encontro de Química da Região Sul - Livro de resumos*, Londrina, Brasil, 2001.
55. Cireli, A.; Yurdakul, B.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *100*, 208.
56. Buschmann, H. J.; Schollmeyer, E.; *Melliand Textilberichte* **1991**, *3*, 198.
57. Martel, B.; Weltrowski, M.; Ruffin, D.; Morcellet, M.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *83*, 1449.
58. Le Thuaut, Ph.; Martel, B.; Crini, G.; Maschke, U.; Coqueret, X.; Morcellet, M.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *77*, 2118.
59. Wang, Q.; Fan, X.; Yuan, J.; Wang, P.; Cui, L.; Chen, J.; *Eng. Life Sci.* **2008**, *8*, 339.
60. Nishijo, F.; Nagai, M.; *J. Pharm. Sci.* **1991**, *80*, 58.
61. Nicolini, J.; Venturini, C. G.; Andreus, J.; Machado, C.; Machado, V. G.; *Spectrosc. Lett.* **2009**, *42*, 35.
62. Parlari, S.; Gobetto, R.; Barolo, C.; Arrais, A.; Buscaino, R.; Medana, C.; Savarino, P.; *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2007**, *57*, 463.
63. Weber, T.; *Doctoral Thesis*, Fakultät Chemie der Universität Stuttgart, Alemanha, 1995.
64. Shao, Y.; Martel, B.; Morcellet, M.; Weltrowski, M.; *Canadian Textile Journal* **1996/1997**, *113*, 53.
65. Kumbasar, E. P. A.; Atav, R.; Yurdakul, A.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *103*, 2660.
66. Savarino, P.; Piccinini, P.; Montoneri, E.; Viscardi, G.; Quagliotto, P.; Barni, E.; *Dyes Pigm.* **2000**, *47*, 177.
67. Shibusawa, T.; Okamoto, J.; Abe, K.; Sakata, K.; Ito, Y.; *Dyes Pigm.* **1998**, *36*, 79.
68. Savarino, P.; Parlari, S.; Buscaino, R.; Piccinini, P.; Degani, I.; Barni, E.; *Dyes Pigm.* **2004**, *60*, 223.
69. Vončina, B.; Vivod, V.; Jaušovec, D.; *Dyes Pigm.* **2007**, *74*, 642.
70. Shao, Y.; Martel, B.; Morcellet, M.; Weltrowski, M.; Chalaya, N. E.; Safonov, V. V.; *Fibre Chem.* **2007**, *39*, 218.
72. Knittel, D.; Schollmeyer, E.; *J. Text. Inst. Part 3* **2000**, *91*, 151.
73. Ostertag, H.; *Melliand Textilberichte* **2002**, *11-12*, 872.
74. Martel, B.; Morcellet, M.; Ruffin, D.; Ducoroy, L.; Weltrowski, M.; *J. Inclusion. Phenom. Macrocyclic. Chem.* **2002**, *44*, 443.
75. Lee, M. H.; Yoon, K. J.; Ko, S.-W.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *80*, 438.
76. Poulakis, K.; Buschmann, H.-J.; Schollmeyer, E.; *Ger. pat. DE 4035378 A1*, **1990**.
77. Martel, B.; Morcellet, M.; Ruffin, D.; Vinet, F.; Weltrowski, M.; *J. Inclusion. Phenom. Macrocyclic. Chem.* **2002**, *44*, 439.
78. Lee, M. H.; Yoon, K. J.; Ko, S.-W.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **2000**, *78*, 1986.
79. Voncina, B.; Majcen Le Marechal, A.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *96*, 1323.
80. Schindler, W. D.; Hauser, P. J.; *Chemical Finishing of textiles*, Woodhead Publishing Limited: Cambridge, 2004, cap. 5.
81. Hauser, P. J.; Niu, J.; *AATCC MEETING 2000, International Conference & Exhibition*, Winston Salem, USA, 2000.
82. Hebeish, A. A.; Ragheb, A. A.; Nassar, S. H.; Allam, E. E.; Abd El Thalouth, J. I.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *102*, 338.
83. Wang, C. X.; Chen, S. L.; *Color. Technol.* **2004**, *120*, 14.
84. Wang, C. X.; Chen, S. L.; *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *252*, 6348.
85. Wacker Silicones; Cavatex, *Textile finishing with cyclodextrins*, (folheto técnico) 6194e/01-06.
86. Wang, C. X.; Chen, S. L.; *Fibres Textiles Eastern Eur.* **2005**, *13*, 41.
87. Romi, R.; Lo Nostro, P.; Bocci, E.; Ridi, F.; Baglioni, P.; *Biotechnol. Prog.* **2005**, *21*, 1724.
88. Scalia S.; Tursilli, R.; Bianchi, A.; Nostro, P. L.; Bocci, E.; Ridi, F.; Baglioni, P.; *Int. J. Pharm.* **2006**, *308*, 155.
89. Gawish, S. M.; Ramadan, A. M.; Mosleh, S.; Morcellet, M.; Martel, B.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *99*, 2586.
90. Knittel, D.; Thoms, G.; Buschmann, H.-J.; Schollmeyer, E.; *Melliand Textilberichte* **2005**, *6*, E104 (463).
91. Grechin, A. G.; Buschmann, H. J.; Schollmeyer, E.; *Text. Res. J.* **2007**, *77*, 161.
92. Heise, H. M.; Kuckuk, R.; Damm, U.; Bereck, A.; Riegel, D.; *J. Mol. Struct.* **2005**, *744*, 877.
93. Lo Nostro, P.; Fratoni, L.; Baglioni, P.; *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2002**, *44*, 423.
94. Martel, B.; Le Thuaut, P.; Bertini, S.; Crini, G.; Bacquet, M.; Torri, G.; Morcellet, M.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *85*, 1771.
95. Ducoroy, L.; Bacquet, M.; Martel, B.; Morcellet, M.; *React. Funct. Polym.* **2008**, *68*, 594.
96. El Ghouli, Y.; Blanchemain, N.; Laurent, T.; Campagne, C.; El Achari, A.; Roudesli, S.; Morcellet, M.; Martel, B.; Hildebrand, H. F.; *Acta Biomaterialia* **2008**, *4*, 1392.
97. Lepretre, S.; Boschin, F.; Tabary, N.; Bria, M.; Martel, B.; Blanchemain, N.; Hildebrand, H. F.; Morcellet, M.; Delcourt-Debruyne, E.; *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2007**, *57*, 297.
98. Tonelli, A., E.; *J. Textile and Apparel, Technology and Management* **2003**, *3*, 1.
99. ten Breteler, M. R.; Nierstrasz, V. A.; Warmoeskerken, M. M. C. G.; *AUTEX Res. J.* **2002**, *2*, 175.
100. Blanchemain, N.; Laurent, T.; Chai, F.; Neut, C.; Haulon, S.; Krumpkonvalinkova, V.; Morcellet, M.; Martel, B.; Kirkpatrick, C. J.; Hildebrand, H. F.; *Acta Biomaterialia* **2008**, *4*, 1725.
101. Blanchemain, N.; Laurent, T.; Haulon, S.; Traisnel, M.; Neut, C.; Kirkpatrick, J.; Morcellet, M.; Hildebrand, H. F.; Martel, B.; *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2007**, *57*, 675.
102. Blanchemain, N.; Haulon, S.; Boschin, F.; Traisnel, M.; Morcellet, M.; Martel, B.; Hildebrand, H. F.; *Biomolecular Engineering* **2007**, *24*, 143.
103. Hebeish, A.; Ally, A. A.; Ei-Shafei, A. M.; Zaghoul, S.; *Starch/Staerke* **2008**, *60*, 97.
104. Jenkins, D. W.; El-Tahlawy, K.; El-Shafei, A.; Freeman, H. S.; Hudson, S. M.; *Color. Technol.* **2006**, *122*, 345.