

**DESIGN DE TECIDOS FUNCIONAIS: UMA VISÃO INOVADORA
SOBRE COMPLEXAÇÃO DE ÓLEO DE CAPIM LIMÃO
(*CYMBOPOGON CITRATUS*) COM β -CICLODEXTRINA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aluna: Monique de Alvarenga Pinto Cotrim

Orientadora: Dr^a Eliane Ayres

Coorientadora: Dr^a. Janaína Cecília Oliveira Villanova Konishi

Belo Horizonte, 13 de agosto de 2015

MONIQUE DE ALVARENGA PINTO COTRIM

**DESIGN DE TECIDOS FUNCIONAIS: UMA VISÃO INOVADORA
SOBRE COMPLEXAÇÃO DE ÓLEO DE CAPIM LIMÃO
(*CYMBOPOGON CITRATUS*) COM β -CICLODEXTRINA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Design da Universidade do Estado de Minas Gerais – UEMG como requisito parcial para a obtenção de grau de Mestre em Design, na linha de pesquisa: Design, Materiais, Tecnologia e Processos.

Orientadora: Dr^a Eliane Ayres

Coorientadora: Dr^a. Janáina Cecília Oliveira Villanova Konishi

Belo Horizonte, 13 de agosto de 2015

C845d Cotrim, Monique de Alvarenga Pinto

Design de tecidos funcionais: uma visão inovadora sobre complexação de óleo de capim limão (*Cymbopogon citratus*) com β -ciclodextrina. / Monique de Alvarenga Pinto Cotrim. --2015.

87 f., enc.; il.

Orientadora: Eliane Ayres.

Coorientadora: Janaina Cecília Oliveira Villanova Konishi.

Área de concentração: Design, Materiais, Tecnologia e Processos.

Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado de Minas Gerais, Escola de Design.

Inclui bibliografia.

1. Fibras têxteis. 2. Fios de algodão. 3. Química têxtil. 4. Essências e óleos essenciais. 5. Indústria têxtil. I. Ayres, Eliane. II. Universidade do Estado de Minas Gerais. Escola de Design. III. Título.

CDU: 7.05:677

MESTRADO
EM DESIGN



UNIVERSIDADE
DO ESTADO DE MINAS GERAIS



ESCOLA DE DESIGN

Programa de Pós-graduação em Design (PPGD)
MESTRADO EM DESIGN

DESIGN DE TECIDOS FUNCIONAIS: UMA VISÃO INOVADORA SOBRE COMPLEXAÇÃO DE ÓLEO DE CAPIM LIMÃO (*CYMBOPOGON CITRATUS*) COM β -CICLODEXTRINA.

Autora: Monique de Alvarenga Pinto Cotrim

Esta dissertação foi julgada e aprovada em sua forma final para a obtenção do título de Mestre em Design no Programa de Pós-Graduação em Design da Universidade do Estado de Minas Gerais.

Belo Horizonte, 13 de agosto de 2015.

Rita de Castro Engler
Coordenação Doutorado e Mestrado
MASP: 1160198-6
ESCOLA DE DESIGN - UEMG

Prof^ª. Rita de Castro Engler
Coordenadora do PPGD

BANCA EXAMINADORA

Prof^ª. Eliane Ayres, Dr^ª.
Orientadora

Universidade do Estado de Minas Gerais

Prof^ª. Janaína Villanova Konishi, Dr^ª.

Universidade Federal do Espírito Santo

Prof^ª. Nelcy Della Santina Mohallem, Dr^ª.

Universidade Federal de Minas Gerais

Prof. Antonio Valadão Cardoso, Dr.

Universidade do Estado de Minas Gerais

AGRADECIMENTOS

A Deus pela realização desse sonho;

Aos meus pais pelo incentivo e amor;

Aos meus irmãos pelo carinho e apoio;

À Profa. Eliane Ayres pela orientação, aprendizado, disponibilidade e exemplo;

À Profa. Janaína Cecília Oliveira Villanova Konishi pela coorientação, disponibilidade, auxílio na produção do complexo e caracterizações;

A Profa. Viviane Alves Gouveia pelo aprendizado e orientação nos testes biológicos;

Ao Prof. Rodrigo Oréfice pela disponibilização da infraestrutura do LEPcom e caracterizações.

À Profa. Nelcy Della Santana Mohallem pela liofilização do complexo;

A equipe do LEPcom: Tadeu, Sarah, Nicolas, Orlando, pelo auxílio nas caracterizações, atenção e disponibilidade;

A bióloga Ludmila Queiroz pelo auxílio nos testes biológicos;

A Profa. Mercês Coelho da Silva e a doutora Virgínia Ribeiro da Silva pelos ensaios de difração de raios-x;

Ao Nanolab da Redemat pelas imagens de MEV.

À CAPES pela bolsa concedida.

RESUMO

Nos últimos anos a demanda por têxteis funcionais, como tecidos antimicrobianos, ambientalmente mais amigáveis tem sido ampliada. Nesse sentido, componentes ativos derivados da natureza, como óleos essenciais, têm sido apontados como alternativas mais seguras ao ser humano e ao meio ambiente quando comparados aos agentes sintéticos convencionalmente empregados. O presente trabalho propôs a obtenção de têxteis antimicrobianos a partir da fixação no tecido de algodão de um complexo natural formado por β -ciclodextrina (β -CD) e óleo essencial de capim-limão (*Cymbopogon citratus*) (OE). Foram avaliadas três vias para fixação da β -CD no substrato têxtil, sendo denominadas respectivamente rota 1, rota 2 e rota 3. Na rota 1, inicialmente o complexo β -CDOE foi preparado pela técnica de complexação em solução e posteriormente caracterizado através de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O complexo assim obtido foi incorporado ao têxtil por meio de resina acrílica sintetizada no laboratório, e o produto final avaliado pelas técnicas de FTIR, difração de raios-X (DRX), medida de ângulo de contato, MEV e ensaio biológico. As outras duas rotas investigadas para fixação de β -CD no têxtil, foram reticulação com ácido itacônico associado à resina (rota 2) e reticulação direta com ácido cítrico ou ácido itacônico (rota 3). Tais rotas mostraram-se promissoras, visto que foram encontradas bandas adicionais nos espectros de FTIR, sendo estas consideradas indicativas da formação de ligações éster entre a CD e a celulose. O complexo β -CDOE demonstrou atividade antimicrobiana, embora o resultado do teste antimicrobiano do têxtil modificado com o complexo através da rota 1 tenha sido inconclusivo.

Palavras chave: Têxtil antimicrobiano, Algodão, Complexos de inclusão com β -CD, Óleo essencial de capim-limão.

ABSTRACT

In recent years the demand for functional textiles such as environmental friendly antimicrobial textiles has been increased. Active components derived from nature such as essential oils have been pointed out as safer alternative for the human being and environment when compared with conventional synthetic agents. In this context, the aim of the present work was to obtain antimicrobial textiles by fixing a natural complex composed of β -cyclodextrin (β -CD) and essential oil of lemongrass (*Cymbopogon citratus*) (OE) onto cotton fabric. Three ways for fixing β -CD onto textile substrate, namely route 1, route 2 and route 3, were evaluated. In route 1, first of all the complex β -CDOE was prepared by inclusion complexation in aqueous solution and then characterized through infrared spectroscopy by Fourier transform (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM). Such complex was fixed onto the textile with the aid of an acrylic resin synthesized in the laboratory. Samples were characterized by FTIR, X-ray diffraction (XRD), measurement of contact angle, SEM, and antimicrobial test. The routes 2 and 3 involved crosslinking with itaconic acid along with the resin and crosslinking with citric acid and itaconic acid respectively. Such routes have demonstrated to be promising, since additional bands were found in FTIR spectra indicating the formation of ester linkages between β -CD and cellulose. The β -CDOE complex demonstrated to have antimicrobial activity, although the results of the antimicrobial test with modified textiles via route 1 have been inconclusive.

Keywords: Antimicrobial textile, Cotton, β -CD inclusion complexes, Lemongrass essential oil.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

β -CD: beta ciclodextrina

AA: ácido acrílico

AC: ácido cítrico

Ag: prata

AI: ácido Itacônico

APC: ácido policarboxílico

BTCA: 1,2,3,4-butano ácido tetracarboxílico

CBM :concentração biocida mínima

CD: ciclodextrina

CIM : concentração inibitória mínima

CLAE : cromatografia líquida de alta eficiência

CuO: óxido de cobre

DSC: calorimetria diferencial exploratória

DTG: derivada da TG

FRP: filme de resina pura

FTIR-ATR: espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier/reflectância total atenuada

GMA: glicidil metacrilato

H β -CD: hidroxipropil beta ciclodextrina

ICB: Instituto de Ciências Biológicas

LEPCom : Laboratório de Engenharia de Polímeros e Compósitos

MCT- β -CD: monoclorotriazina beta ciclodextrina

MEV: microscopia eletrônica de varredura

MgO: óxido de magnésio

Nano- TiO₂: nanopartículas de dióxido de titânio

Nano-Ag: nanopartículas de prata

NP: nanopartículas

OE: óleo essencial

OECL: óleo essencial de capim-limão

PEG: polietileno glicol

PCM: *phase change materials*

PI: polímero inteligente

PLA: poli(ácido láctico)

PSEs: polímeros sensíveis a estímulo

PVA: poli(álcool vinílico)

SHP: hipofosfito de sódio

TG: termogravimetria

THPC: tetraquis (hidroximetil)-cloreto de fosfônio

TiO₂: dióxido de titânio

TP: têxtil não modificado (branco)

TRCD: têxtil + resina + β-CD

TRCom: têxtil+ resina + complexo β-CDOE

TRD/AC: têxtil reticulação direta ácido cítrico + β-CD

TRD/AI: têxtil reticulação direta ácido itacônico + β-CD

TRDL: têxtil reticulação direta + agente ligante

TRP: têxtil +resina

UV-Vis: espectroscopia na região do ultravioleta visível

ZnO: óxido de zinco

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema Triclosan complexado em ciclodextrinas	14
Figura 2: Capim-limão	18
Figura 3: Potencial capim-limão para aplicações em têxtil.....	21
Figura 4: Cavidade hidrófoba CDs.....	24
Figura 5: Incorporação de odor, CD (receptor) e odor (substrato)	25
Figura 6: Liberação aroma, CD (hospedeiro) e aroma (hóspede)	25
Figura 7: Representação do complexo de inclusão β -CD (hospedeiro) e mentol (hóspede)	26
Figura 8: Representação β -CD	27
Figura 9: β -CD modificada e enxertada em fibra celulósica.	28
Figura 10: Processo de formação de itaconato de β -CD	32
Figura 11: Esquema da ação dermocosmética dos têxteis contendo microcápsulas Nurel.	33
Figura 12: Mecanismo termorregulador tecnologia Outlast.....	35
Figura 13:Esquema da metodologia empregada.....	37
Figura 14: Imagens de microscopia óptica: <i>Penicillium sp</i> (a), esporos <i>Penicillium sp</i> . (b).	44
Figura 15: Montagem do teste biológico nas placas de 24 poços.	45
Figura 16: Diagrama que mostra o ângulo de contato θ entre uma gota líquida e uma superfície plana horizontal.....	46
Figura 17: Diagrama que mostra a relação do ângulo de contato θ com a molhabilidade da superfície.....	46
Figura 18: Ação antimicrobiana do óleo essencial de capim-limão: <i>Candida Albicans</i> (a) e halo de inibição (b).	47
Figura 19: Espectro de FTIR do óleo essencial de capim-limão.....	49
Figura 20: Espectro de FTIR β -CD.	49
Figura 21: Espectro de FTIR do complexo β -CDOE. Erro! Indicador não definido.	
Figura 22:Espectro de FTIR da subtração: subtração (a) e óleo (b).....	51

Figura 23: Curvas TG e DTG da β -ciclodextrina e do complexo (β CDOE) em atmosfera de nitrogênio (50 mL/min) e razão de aquecimento de 10 °C.	52
Figura 24: Micrografias β -CD (a) e Complexo β -CDOE (b).	53
Figura 25: Teste biológico: crescimento fúngico na β -CD (camada acinzentada) (a), atividade antimicrobiana do complexo (b) e do óleo essencial (c).	54
Figura 26: Espectro de FTIR do tecido sem modificação (TP).	55
Figura 27: Espectros de FTIR subtração (a) e β -CD (b).	56
Figura 28: Espectros de FTIR TRCD (a) e TRCom (b).	56
Figura 29: Micrografias TP (a) e TRP (tecido + resina) (b).	57
Figura 30: Micrografias TRCD (a) e TRCom (b).	58
Figura 31: Medidas dos ângulos de contato TRP (a) e FRP (b).	59
Figura 32: Medidas dos ângulos de contato TRCD (a) e TRCom (b).	60
Figura 33: Difração de raios-X da β -CD.	61
Figura 34: Difração de raios-X do TRP.	61
Figura 35: Difração de raios-X do TRCD.	62
Figura 36: Difração de raios-X do TRCom.	63
Figura 37: Crescimento fúngico nos poços com meio de cultura após 1 semana, TP (coluna 2) e TRCom (coluna 6).	64
Figura 38: Crescimento de película fúngica no meio de cultura após 15 dias, TP (a) e TRCom (b).	64
Figura 39: Amostras TP (a) e TRCom (b), lavadas com água após 15 dias de ensaio biológico.	64
Figura 40: Comparação entre os espectros de FTIR TP (a) e TRDL/4 (b).	66
Figura 41: Comparação entre os espectros de FTIR das amostras (a) TRDL/4 e TRDL/4 após a lavagem (b).	66
Figura 42: DRX da amostra TRDL/4.	67
Figura 43: Micrografias TRDL/4 (a), (b).	68
Figura 44: Comparação entre os espectros de FTIR das amostras TRD/AC1(a), TRD/AC2 (b), TP(c).	69

Figura 45: Bandas em 1740 cm^{-1} nos espectros TRD/AC1(a) e TRD/AC2 (b), ambos após a lavagem.....	70
Figura 46: Detalhe da não imposição dos espectros na região da impressão digital, TRD/AC2 (a), e TP (b) .	70
Figura 47: Micrografia TRD/AC2.....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros empregados na Rota 2.....	40
Tabela 2: Resumo dos parâmetros empregados na rota 3.....	41
Tabela 3: Ganho de massa (%) após processo de reticulação direta + agente ligante....	65

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1. OBJETIVO GERAL	4
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. NANOTECNOLOGIA APLICADA AO DESIGN	5
3.2. TÊXTEIS FUNCIONAIS	6
3.3. APLICAÇÃO EM TÊXTEIS DE COMPOSTOS VOLÁTEIS E ANTIMICROBIANOS	16
3.4. ESTRATÉGIAS PARA INCORPORAÇÃO DE COMPOSTOS EM TÊXTEIS	21
3.5. FIXAÇÃO DE CICLODEXTRINAS E COMPLEXOS EM TÊXTEIS	29
3.6. PRODUTOS JÁ COMERCIALIZADOS	32
3.7. CONTRIBUIÇÃO DA PRESENTE PESQUISA	35
4. PARTE EXPERIMENTAL	36
4.1. METODOLOGIA	36
4.2. MATERIAIS	37
4.3. MÉTODOS	37
4.3.1. <i>Pré-tratamento: lavagem</i>	37
4.3.2. <i>Preparação do complexo β-CDOE</i>	38
4.3.3. <i>Fixação da β-CD no tecido de algodão pela rota 1</i>	38
4.3.4. <i>Fixação do complexo β-CDOE no tecido de algodão pela rota 1</i>	39
4.3.5. <i>Fixação da β-CD no tecido de algodão pela rota 2</i>	39
4.3.6. <i>Fixação da β-CD no tecido de algodão pela rota 3</i>	40
4.4. CARACTERIZAÇÕES	41
4.4.1. <i>Atividade antimicrobiana do óleo essencial de capim-limão</i>	41
4.4.2. <i>Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</i>	42
4.4.3. <i>Análise termogravimétrica (TGA)</i>	42
4.4.4. <i>Morfologia</i>	43
4.4.5. <i>Difração de raios-X (DRX)</i>	43
4.4.6. <i>Testes biológicos</i>	43
4.4.7. <i>Estimativa da eficiência de enxertia</i>	45
4.4.8. <i>Medida de ângulo de contato</i>	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1. ATIVIDADE ANTIMICROBIANA DO ÓLEO ESSENCIAL DE CAPIM-LIMÃO	47
5.2. COMPLEXO B-CDOE	47
5.2.1. <i>Preparo do complexo</i>	47
5.2.2. <i>FTIR – Complexo</i>	48
5.2.3. <i>Caracterização por termogravimetria - TG, DTG</i>	51
5.2.4. <i>Morfologia do complexo</i>	52
5.2.5. <i>Ensaio Biológico - Complexo</i>	53

5.3. ROTA 1	55
5.3.1. FTIR rota 1	55
5.3.2. Morfologia.....	57
5.3.3. Molhabilidade	58
5.3.4. Difração de raios- X rota 1	60
5.3.5. Ensaio biológico- têxtil	63
5.4. ROTA 2	64
5.4.1. Estimativa da eficiência de enxertia	64
5.4.2. FTIR-TRDL- rota 2	65
5.4.3. Difração de raios-X rota 2	67
5.4.4. Morfologia TRDL- rota 2	68
5.5. ROTA 3	68
5.5.1. FTIR rota 3.....	68
5.5.2. Morfologia.....	70
6. CONCLUSÕES.....	71
7. PERSPECTIVAS FUTURAS	73
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74
ANEXO 1	
ANEXO 2	

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a abordagem tradicional do design, relacionada a um produto, tem sido ampliada para uma perspectiva mais ampla e sistêmica, abrangendo sistemas, serviços e processos. Nesse contexto, o design é apontado como uma ferramenta de projeto e processo, e como um mediador cuja função está estreitamente ligada a contribuição para melhoria da qualidade de vida do usuário. Um dos focos de projeto do design no contexto contemporâneo compreende a investigação de soluções sustentáveis para desafios globais (DESIGN TO IMPROVE LIFE, 2014).

Os materiais têxteis fazem parte da vida cotidiana sendo encontrados em quase todo o ambiente artificial que nos rodeia. Em 2008 a média de consumo per capita de fibra têxtil foi de 10,4 Kg (WINDLER, HEIGHT, & NOWACK, 2013) e tendo em vista que a população mundial conta com bilhões de habitantes falamos de milhares de toneladas de têxtil ao ano. Originalmente a função dos têxteis era proteger o ser humano da hostilidade do ambiente, como o frio e a chuva. Mais tarde o aspecto estético, através da indumentária e posteriormente da moda, passou a desempenhar um papel fundamental. Mais recentemente tem surgido uma nova geração de têxteis dotados com funções diferenciadas, que vão ao encontro da busca crescente por um estilo de vida mais ativo e produtivo por parte do usuário (LANGENHOVE, 2007; NELSON, 2002). De acordo com Nelson (2002), nos países mais desenvolvidos é perceptível o movimento em direção ao desenvolvimento de têxteis com novas propriedades, que possuam maior valor agregado para aplicação, por exemplo, no setor hospitalar e profissional. Segundo Baurley (2004), no futuro serão bem sucedidos os produtos que de alguma forma contribuam para a qualidade de vida e tenham valor agregado em termos de funcionalidade e desempenho.

A modificação da superfície do têxtil é uma alternativa que permite incorporar ao material novas propriedades, sem prejudicar o conforto e a resistência mecânica do mesmo (FOUDA, ABDEL-HALIM, & AL-DEYAB, 2013). Os acabamentos têxteis podem ser classificados em estéticos e funcionais. Acabamentos estéticos são aqueles que modificam a aparência ou manejo de uma fibra ou tecido, já os funcionais modificam o desempenho, manutenção, durabilidade, segurança e resistência ambiental. Dentre os acabamentos funcionais mais usuais, podemos apontar: antimicrobiano,

antiestático, *durable press*¹, retardante/resistente à chama, à prova d'água e proteção UV.

Entre as técnicas disponíveis para a funcionalização de têxteis, o processo de microencapsulação é apontado como uma forma economicamente viável para a produção de têxteis funcionalizados (NELSON, 2002). Através dessa tecnologia, substâncias (ex: perfumes, vitaminas, fármacos) sólidas, líquidas ou gasosas são armazenadas em cápsulas (encapsuladas) e liberadas gradativamente (HUERTAS, 2010). Através da microencapsulação, compostos voláteis como os óleos essenciais podem ser inseridos no interior de cápsulas formadas por materiais naturais ou sintéticos, sendo essas fixadas à superfície do têxtil permanecendo, por exemplo, em um item de vestuário durante um tempo significativo de sua vida útil (NELSON, 2002). Vários materiais podem ser utilizados como agentes de encapsulação ou incorporação de substâncias, dentre os quais podemos destacar as ciclodextrinas, estruturas dotadas de cavidade nanométrica.

Dentre os têxteis funcionais, é crescente a demanda por materiais que ofereçam atividade antimicrobiana. O produto desenvolvido além da eficácia contra microorganismos precisa ser seguro para o ser humano e para o ambiente, e por isso a escolha do agente funcional deve ser feita de maneira responsável e através de uma perspectiva sistêmica. Ativos derivados da natureza, por exemplo, óleos essenciais têm sido apontados como uma alternativa que potencialmente cumpre esse propósito.

O trabalho em questão propôs o desenvolvimento de um têxtil antimicrobiano a partir da modificação superficial de um tecido de algodão convencional com um complexo de β -CD-óleo essencial de capim-limão. O projeto buscou investigar o desenvolvimento de uma alternativa sustentável para o design, oferecendo potencial para a criação de produtos que atendam a demanda existente no mercado por artigos antimicrobianos de forma ambientalmente responsável. Além disso, que possa contribuir na profilaxia de doenças visando à melhoria da saúde coletiva e individual, possibilitando a menor frequência nas lavagens, promovendo economia de água e

1 Podem ser referidos como acabamento do tipo *durable press* (ou *easy care/wash*) acabamentos têxteis aplicados através de tratamento químico, com o propósito de conferir resistência a dobra (*wrinkle resistance*), pregas permanentes, resistência ao encolhimento, e propriedades *smooth drying* (PASTORE & KIEKENS, 2001).

energia durante a fase de uso e evitando a deterioração precoce dos têxteis aumentando a vida útil desses.

A presente dissertação estrutura-se da seguinte forma: Introdução, Objetivos, Revisão bibliográfica, Metodologia Experimental, Resultados e discussão, Conclusões e Perspectivas futuras.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo dessa pesquisa é apresentar possíveis rotas para o design de têxteis funcionais, baseadas na modificação superficial do tecido de algodão, fixando um complexo preparado a partir da β -ciclodextrina e do óleo essencial de capim-limão (β -CDOE), visando à obtenção de tecido com função antimicrobiana.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a ação antimicrobiana do óleo essencial comercial de capim-limão.
- Preparar o complexo β -Ciclodextrina/OE (β -CDOE).
- Caracterizar o complexo β -CD/óleo essencial através de FTIR, TG e em relação à atividade antimicrobiana por meio de ensaio biológico.
- Investigar métodos de fixação permanente da β -CD na superfície do tecido de algodão e caracterizar as amostras por FTIR e/ou DRX, MEV.
- Fixar e avaliar a fixação do complexo β -CDOE na superfície do tecido por FTIR e DRX.
- Analisar a superfície do têxtil modificado com o complexo β -CDOE utilizando MEV e medida do ângulo de contato.
- Testar a ação antimicrobiana do têxtil funcionalizado com o complexo β -CDOE através de ensaio biológico.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Nanotecnologia aplicada ao design

Nos últimos anos a nanotecnologia tem se tornado um dos campos de vanguarda mais importantes e promissores em diversas áreas, como física, química, engenharias e biologia, sendo apontada como uma tecnologia-chave no século XXI (FOUDA, ABDEL-HALIM, & AL-DEYAB, 2013; FLEISCHER & GRUNWALD, 2008).

Nanotecnologia pode ser definida como um conjunto heterogêneo de tecnologias que são aplicadas ou empregam sistemas em escala nanométrica, isso é, que contam com pelo menos um componente com 1 e 100 nm (FLEISCHER & GRUNWALD, 2008). Há grandes expectativas relacionadas às contribuições positivas desse campo, uma vez que o processo de miniaturização, através da manipulação da matéria em escala quase atômica, permite a obtenção de novas estruturas, dispositivos e materiais que podem apresentar efeitos e propriedades diferentes de materiais análogos em escala macro (MOROSE, 2010).

Segundo Fleischer & Grunwald (2008) a nanotecnologia desempenha um papel fundamental como uma tecnologia de funcionalização, ou seja, é empregada principalmente para dotar um produto geralmente macro com propriedades inovadoras, gerando maior valor agregado (FLEISCHER & GRUNWALD, 2008). Nesse contexto, o desenvolvimento de produtos nano funcionalizados têm se expandido rapidamente, sendo empregado em diversos segmentos como: eletrônicos, fármacos, químicos, cosméticos, materiais, energia e têxtil (MOROSE, 2010; FOUDA, ABDEL-HALIM, & AL-DEYAB, 2013). Em 2007, o ganho do setor de produtos funcionalizados com nanomateriais foi de \$147 milhões, e estima-se que em 2015 esse valor chegará a \$3,1 bilhões (MOROSE, 2010).

Processos nanotecnológicos foram recentemente introduzidos no setor têxtil (MONLLOR, BONET, & CASES, 2007) e têm sido apontados como uma rota para incorporar aos materiais novas funcionalidades, elevado desempenho e maior valor agregado associado a um baixo consumo de insumos (IBRAHIM et al., 2012; FOUDA, ABDEL-HALIM, & AL-DEYAB, 2013). Gugliuzza & Drioli (2013) acrescentam que a adoção de processos nanotecnológicos direcionados ao desenvolvimento de têxteis

inteligentes, funcionalizados e adaptáveis, pode servir para dar impulso a esse setor da indústria que atualmente enfrenta dificuldades (GUGLIUZZA & DRIOLI, 2013).

3.2. Têxteis funcionais

Têxteis funcionais compreendem uma gama de produtos como tecidos com propriedade *easy-care*, autolimpantes, termorreguladores, luminescentes, retardantes à chama, antimicrobianos entre outros (FOUDA, ABDEL-HALIM, & AL-DEYAB, 2013; HU et al., 2010). Um dos focos dos processos de funcionalização atuais tem sido a investigação de propriedades relacionadas ao conforto e a segurança do usuário (MONLLOR, BONET, & CASES, 2007) principalmente devido à demanda crescente por materiais de elevado desempenho com controle de umidade, absorção e retenção de fluidos, confortáveis para pele sensível ou frágil, biocompatíveis e que ofereçam proteção contra micro-organismos (GUGLIUZZA & DRIOLI, 2013).

Nesse sentido, desde a última década uma estratégia bastante investigada tem sido a utilização de polímeros sensíveis a estímulos (PSEs), também denominados polímeros inteligentes (PIs), materiais que são capazes de perceber sinais do meio e reagir a eles através de mudanças na configuração, dimensão e propriedades físicas, isto devido a presença de estruturas e características autorreguladoras (HU et al., 2012).

Os PIs podem ser aplicados ao têxtil por meio de processos convencionais como laminação de revestimentos (*coatings*), ou durante o processamento de fibras sintéticas (HU et al., 2010). Dentre todos os PIs, os mais estudados em relação aos têxteis são os que respondem a mudanças na temperatura, umidade e pH, pois são capazes de reagir aos estímulos mais comuns (HU et al., 2010).

Têxteis beneficiados com PIs podem controlar a umidade e temperatura, proteger contra condições climáticas extremas, monitorar feridas, liberar aromas, fármacos, vitaminas, resistir ao amarrotamento, amortecer impactos, ter memória de forma, dentre outras (HU et al., 2010). Um dos exemplos da aplicação desse tipo de polímero são os tecidos incorporados com material de mudança de fase (PCM) que podem armazenar calor quando a temperatura do ambiente está elevada e liberá-lo quando o ambiente está mais frio, conferindo ao tecido propriedade termorreguladora (HU et al., 2010).

Salaün e colaboradores (2010) propuseram a investigação de têxtil com essa propriedade a partir de aplicação de *coating* constituído por ligante de poliuretano e microcápsulas de melamina-formaldeído contendo mistura de n-alcanos como material de mudança de fase (micro PCM). No estudo proposto o PCM empregado é sensível ao aumento da temperatura ambiente e possui a capacidade de absorver a energia térmica ao passar do estado sólido para líquido produzindo um efeito de arrefecimento temporário enquanto dura a mudança de fase. Os autores apontaram que a resposta térmica de um tecido depende principalmente da permeabilidade ao ar e da quantidade de microcápsulas fixadas, dessa forma é essencial equilibrar respirabilidade e transferência de calor. Nesse sentido, foi verificado que amostras cobertas apenas com o ligante ou somente com as microcápsulas diminuiriam drasticamente a respirabilidade do têxtil, o que não aconteceu nas amostras tratadas com microcápsulas associadas ao ligante. Observou-se que a eficiência no retardamento do aumento da temperatura das microcápsulas fixadas ao tecido foi maior quanto mais rápida foi a velocidade de calor fornecida e mais baixa a temperatura inicial do teste.

A demanda atual por produtos ecologicamente amigáveis, biodegradáveis e com baixa toxicidade tem estimulado a pesquisa para a criação de novas funcionalidades em fibras naturais (GUGLIUZZA & DRIOLI, 2013; ISLAM, SHAHID, & MOHAMMAD 2013; SELVAM et al., 2012), visando o desenvolvimento de produtos celulósicos inovadores com elevado valor agregado (IBRAHIM et al., 2012; SALAÜN et al., 2010). Segundo Karthik, Rathinamoorthy & Murugan (2012) a utilização de novos acabamentos têxteis e tecnologias inovadoras na modificação com materiais naturais pode ser uma alternativa mais barata de produzir têxteis de elevado desempenho se comparado à produção de fibras sintéticas/artificiais funcionalizadas durante o processamento.

Dentre as fibras naturais, a mais consumida em âmbito mundial é o algodão, fibra celulósica amplamente utilizada na confecção de peças de vestuário, têxteis para ambientes e produtos industriais, devido a suas excelentes características como: maciez, elevada hidrofiliade, conforto, boa capacidade de descarregar energia estática, fácil tingimento, somado ao fato de ser renovável e biodegradável (EL-HADY, FAROUK, & SHARAF, 2012; WAKELYN et al., 2007; ABDEL-HALIM, AL-DEYAB, & ALFAIFI, 2014; RUKMANI & SUNDRARAJAN, 2011). O algodão assim como outras fibras naturais possui habilidade de criar ventilação o que diminui as chances de irritação da

pele, coceira e alergias (GUGLIUZZA & DRIOLI, 2013). Embora possua muitas características favoráveis, essa fibra possui alguns aspectos negativos que prejudicam o desempenho do material e limitam a aplicação em alguns setores. Portanto diversas iniciativas têm sido realizadas visando melhorá-la.

O algodão possui baixa resistência ao amarrotamento, principalmente na presença de umidade. Nessa fibra as moléculas da celulose são arranjadas linearmente e atravessam as regiões cristalinas e amorfas. Nas regiões cristalinas as cadeias celulósicas são bem empacotadas, já nas regiões amorfas as cadeias são mantidas unidas de forma temporária através de ligações de hidrogênio que podem ser quebradas e distorcidas pela ação da água ou por aplicação de força. Quando isso acontece, ocorre o deslizamento entre as cadeias celulósicas e são formadas novas ligações de hidrogênio que tendem a manter o material no estado enrugado, deixando-o com aparência de amarrotado (KARTHIK, RATHINAMOORTHY, & MURUGAN, 2012).

Com o objetivo de melhorar essa característica são empregados acabamentos têxteis denominados *durable press* ou *easy care*, processos químicos nos quais um componente chamado agente de ligação cruzada reage com os grupos OH da celulose em presença de calor e catalisador, formando ligações cruzadas covalentes com cadeias adjacentes da celulose, estabilizando-as através da formação de pontes impedindo que deslizem umas sobre as outras (PASTORE & KIEKENS, 2001; NETO & PITA, 1996; HARIFI & MONTAZER, 2012).

Os agentes de ligação cruzada mais baratos e convencionalmente usados são baseados em formaldeído, componente apontado como carcinogênico, mutagênico, tóxico (PASTORE & KIEKENS, 2001) e prejudicial às propriedades mecânicas do têxtil (KARTHIK, RATHINAMOORTHY, & MURUGAN, 2012). Desde a década de 1980 várias substâncias têm sido investigadas com o propósito de substituir os formaldeídos, dentre elas os ácidos policarboxílicos (APCs), que possuem bom custo-benefício, ampla disponibilidade e são resistentes aos ácidos e ao cloro (KARTHIK, RATHINAMOORTHY, & MURUGAN, 2012). Um exemplo é o BTCA (ácido 1,2,3,4-butano tetracarboxílico) que tem demonstrado elevada eficácia na reticulação do tecido de algodão (YANG, HU, & LICKFIELD, 2003).

Ácidos policarboxílicos são compostos que possuem dois ou mais grupos carboxila em cada molécula e são capazes de formar ligações cruzadas com a celulose na presença de sais metálicos alcalinos fosfóricos como hipofosfito de sódio

(RUKMANI & SUNDRARAJAN, 2011), através da reação de esterificação com as hidroxilas das cadeias celulósicas adjacentes da fibra de algodão (PASTORE & KIEKENS, 2001).

A reação entre o APC e os grupos hidroxila da celulose ocorre em dois estágios. A primeira etapa compreende a formação de um anidrido cíclico de cinco membros intermediário, e a segunda a reação de esterificação entre o anel anidrido cíclico e os grupos OH da celulose. Como os anidridos formados são reativos e capazes de esterificar o algodão, o papel principal do catalisador é acelerar a formação do anidrido dos APCs (KARTHIK, RATHINAMOORTHY, & MURUGAN, 2012).

Ghosh & Das (2000) investigaram a funcionalização de tecido de algodão com essa estratégia a partir de uma composição de ácido acrílico (AA) associado ao hidrogenofosfato de sódio como catalisador e persulfato de potássio como iniciador. Os autores concluíram que o pH neutro (pH 7) da solução em relação ao pH ligeiramente alcalino, favoreceu a enxertia (*grafting*) e esterificação, modificando simultaneamente a superfície e o interior da fibra, sem prejudicar significativamente a tenacidade, permitindo uma rota eficiente livre de formaldeído.

Yang, Hu & Lickfield (2003) reportaram aplicação de acabamento *durable press* em algodão a partir de reticulação com ácido itacônico (AI) e ácido itacônico polimerizado (AIP). No estudo foi apontado que devido ao menor tamanho molecular o AI foi mais eficiente na obtenção da propriedade proposta do que AIP, pois se difundiu melhor nas regiões amorfas das fibras permitindo uma distribuição mais homogênea das ligações cruzadas, contribuindo também para maior resistência mecânica e resistência à abrasão.

Karthik, Rathinamoorthy & Murugan (2012) avaliaram a influência de nanopartículas de dióxido de titânio (nano- TiO_2) na melhora da resistência ao amarrotamento de tecidos de algodão em acabamento *durable press* baseado em ácido cítrico (AC) e hipofosfito de sódio (SHP). Os autores sugerem que devido ao tamanho nanométrico as nano- TiO_2 poderiam preencher as regiões amorfas da celulose o que restringiria o movimento das cadeias. Entretanto, verificaram que em concentrações de nano- TiO_2 abaixo de 0,05% e acima de 0,1% não houve melhora significativa do ângulo de resistência a dobra, parâmetro que avalia a capacidade de um material de recuperar sua aparência lisa (sem vincos) após aplicação de uma força. Na concentração 0,05% de nanopartículas, o aumento das concentrações do ácido policarboxílico e do

catalisador, refletiu na melhora dos resultados no teste de ângulo de recuperação a dobra. Mantendo fixo o parâmetro concentração AC (10%) foi verificado que o aumento na concentração de SHP e nano-TiO₂ reduziu a resistência à tração, pois o catalisador e co-catalisador aumentaram a quantidade de agente de ligação cruzada na reação, deixando a fibra mais frágil. Concluiu-se que em concentrações adequadas nano-TiO₂ podem melhorar a resistência do tecido de algodão ao amarrotamento, bem como deixar o tecido mais macio em acabamento com ácido cítrico, porém ocorre redução da resistência mecânica.

Outro grande desafio da indústria têxtil tem sido reduzir a flamabilidade das fibras celulósicas, como a de algodão, uma vez que essas queimam fácil e rapidamente. (EL-HADY, FAROUK, & SHARAF, 2012). Segundo Mohamed, El-Sheikh & Waly (2014) a implementação contínua de padrões globais de flamabilidade somado ao elevado padrão de consumo dessa fibra implica na necessidade crescente no mercado por algodão retardante à chama. Com a introdução da nanotecnologia na indústria têxtil, processos convencionais de tratamento antichama através da aplicação de reagentes prejudiciais ao meio ambiente como retardantes de chama halogenados, têm sido substituídos pela funcionalização com nanopartículas.

Mohamed, El-Sheikh & Waly (2014) divulgaram o desenvolvimento de têxtil de algodão com tratamento retardante à chama e super hidrofóbico a partir da modificação com nanopartículas de sílica funcionalizadas com grupo amina e nanopartículas de óxido de zinco, visando uma alternativa mais ambientalmente amigável do que as empregadas convencionalmente com esse propósito. As nanopartículas foram aplicadas ao tecido celulósico previamente copolimerizado com nanoemulsão de glicidil metacrilato e ácido acrílico (GMA/AA) e tratado com dietil fosfito. Os autores verificaram que o aumento no teor de sílica reativa no tecido aumentou o conteúdo de nitrogênio no têxtil. Sabe-se que o nitrogênio faz um ácido de Lewis mais forte e também auxilia na promoção da reação de fosforilação com o grupo C₆ da hidroxila da unidade de anidroglicose, impedindo a formação de levoglucosano (fonte de combustível) e dessa forma reduzindo a flamabilidade do tecido. Concluiu-se que a adição de nanopartículas de sílica modificou o comportamento de combustão do tecido, diminuindo a quantidade total de calor liberado, a massa perdida e o calor gerado pela combustão, o que segundo os autores sugere que o *coating* de sílica pode proteger o polímero do oxigênio e transferência de calor bloqueando sua decomposição e atrasar a

velocidade de ignição da amostra. Em relação à sensibilidade a umidade, verificou-se que todas as amostras tratadas com as nanopartículas de Zn e de sílica apresentaram caráter hidrofóbico, sendo que o aumento no teor de nano-Zn contribuiu para forte repelência água, constituindo um material super hidrofóbico. A propriedade antichama foi eficaz na presença e ausência de nanopartículas de óxido de zinco.

El-Hady, Farouk & Sharaf (2012) também investigaram o acabamento antichama a partir da fixação de nanopartículas de zinco através de reticulação com ácidos policarboxílicos (ácido butano-tetracarboxílico-BTCA e ácido succínico) e emprego de hipofosfito de sódio, sal de base fosfórica como catalisador. Os autores verificaram que os aumentos na concentração de BTCA, nanopartículas e catalisador contribuíram para melhores resultados na propriedade proposta, porém destacaram a importância do depósito do componente à base de fósforo SHP, uma vez que com aumento na concentração de catalisador para 6% a propriedade de retardante à chama foi aumentada, o que foi demonstrado pela redução da taxa de combustão e aumento no rendimento do resíduo após a queima.

As fibras naturais além de serem suscetíveis ao amarrotamento e possuírem elevada flamabilidade, também são um meio favorável para o crescimento de bactérias e fungos, micro-organismos encontrados em quase toda parte e que podem se multiplicar rapidamente em condições básicas de umidade, nutrientes e temperatura (FOUDA, ABDEL-HALIM, & AL-DEYAB, 2013; HEBEISH et al., 2014a; GAO & CRANSTON, 2008).

O crescimento de micro-organismos em têxteis pode ocasionar efeitos indesejados como: geração de odores desagradáveis (GAO & CRANSTON, 2008; KUBOTA et al., 2012), diminuição da vida útil do têxtil devido à perda da resistência mecânica e ao surgimento de manchas (WINDLER, HEIGHT, & NOWACK, 2013) e aumento no risco de contaminação em ambientes clínicos (FOUDA, ABDEL-HALIM, & AL-DEYAB, 2013; ABDEL-HALIM et al., 2010; WIENER-WELL et al., 2011).

Kubota et al. (2012) concluíram através de metodologia experimental que o mau odor em materiais têxteis, percebido por usuários, até mesmo em roupas lavadas, um problema recorrente no Japão, podia ser atribuído à presença do ácido graxo 4-metil-3 hexenoico produzido pelo metabolismo da bactéria *Moraxella Osloensis*, um micro-organismo resistente ao processo de lavagem/secagem, devido à sua elevada tolerância à dessecação (perda de umidade) e radiação UV.

Wiener-Well et al. (2011) a partir de investigação realizada em ambiente hospitalar, constataram que 60% dos uniformes de médicos e enfermeiras estavam colonizados por bactérias potencialmente patogênicas, sendo que 14% das amostras relativas aos uniformes das enfermeiras e 6% das amostras relativas aos médicos, apresentavam bactérias resistentes a antibióticos. Um aspecto que chama atenção, é que segundo os autores as áreas de maior contaminação dos uniformes se davam em regiões de grande contato, como bolsos e punhos, o que permitiria a recontaminação de mãos já lavadas contribuindo para o risco de infecções cruzadas.

A necessidade de evitar esses e outros efeitos negativos causados por micro-organismos nos tecidos, somado à busca por um estilo de vida mais ativo e a procura de bem-estar por parte do usuário favorece a crescente demanda por artigos têxteis antimicrobianos (WINDLER, HEIGHT, & NOWACK, 2013; ABDEL-HALIM et al., 2010) e intensifica pesquisas e desenvolvimento de produtos com essas propriedades (GAO & CRANSTON, 2008).

Embora os têxteis antimicrobianos não sejam um fenômeno recente, nos últimos anos esse tipo de material tem tido seu uso expandido para vários setores tais como vestuário, farmacêutico, médico, engenharia, agricultura e alimentício (FOUDA, ABDEL-HALIM, & AL-DEYAB, 2013). Tecidos com essa propriedade são empregados, por exemplo, em artigos para uso *outdoor* (lonas de caminhão, mobiliário), segmento hospitalar (uniformes, jalecos, roupa de cama, colchões), automotivo, filtros de ar, doméstico (cortinas de banheiro, forros de colchão), e a maior aplicação (85% do total produzido) é direcionada para o setor de vestuário e calçados (WINDLER, HEIGHT, & NOWACK, 2013; GAO & CRANSTON, 2008). Em fibras naturais esse tipo de funcionalização pode ser obtida através da aplicação de acabamentos via *coating, pad-dry-cure*², spray e aplicação de *mousse* (FOUDA, ABDEL-HALIM, & AL-DEYAB, 2013; ABDEL-HALIM et al., 2010).

Os agentes antimicrobianos agem de várias formas contra os micro-organismos, podendo coagular proteínas, romper a membrana celular, remover grupos necessários ao funcionamento enzimático e competir pelo mesmo substrato (HEBEISH et al., 2014a). Dessa forma diferentes substâncias são utilizadas para conferir ação antimicrobiana em

2 Processo de modificação química de têxtil composta por 4 estágios, sendo eles: aplicação da solução química no têxtil, remoção do excesso de solução, secagem, cura.

têxteis, como compostos orgânicos sintéticos, tais como triclosan, compostos de amônio quaternário, polibiguanidas, N-halaminas, nanopartículas de óxidos e metais nobres, como a prata nanométrica, compostos naturais como quitosana e bioativos derivados de plantas (SIMONCIC & TOMSIC, 2010; WINDLER, HEIGHT, & NOWACK, 2013). Sais de amônio, por exemplo, podem penetrar na membrana celular e desnaturar a parede celular da bactéria, e compostos heterocíclicos como N-halaminas, que possuem um amplo espectro de ação biocida, podem substituir o hidrogênio por halogênio nos grupos N-H convertendo-os em N-X via mecanismo redox na presença de água (GUGLIUZZA & DRIOLI, 2013).

Cheng et al. (2014) propuseram a funcionalização de têxtil convencional de algodão com propósito antimicrobiano e *durable press* a partir da fixação de quitosana modificada com N-halamina através de reticulação com BTCA e ácido cítrico, associado a tratamento com cloro. A modificação com N-halamina foi proposta para aumentar a eficácia antimicrobiana da quitosana e simultaneamente torná-la mais estável a variação no pH, tendo em vista que em meio alcalino esse polímero perde sua atividade antimicrobiana. Os autores concluíram que as amostras tratadas com quitosana-N-halamina clorada tiveram desempenho muito superior em relação à atividade antimicrobiana do que as amostras recobertas com quitosana-N-halamina não clorada, de forma que atribuíram como fator fundamental na atividade proposta a presença do cloro.

Gao & Cranston (2008) alertaram que além da eficácia antimicrobiana o tratamento com esse propósito deve satisfazer uma série de outros requisitos, tais como: apresentar baixa toxicidade para o usuário (não causar alergia, irritação), ser resistente a lavagem, ser compatível com processos têxteis convencionais e não produzir subprodutos nocivos. Segundo Simoncic & Tomsic (2010), de acordo com o mecanismo da atividade antimicrobiana, a toxicidade, a durabilidade e impacto ecológico, os agentes antimicrobianos empregados atualmente em têxteis são classificados como biocidas ou bioestáticos, com boa ou má resistência a lavagem, isto é, lixiviáveis ou fixos, e ainda de liberação controlada ou formadores de barreira.

Um têxtil com ação bioestática inibe o crescimento microbiano e para isso é necessário que a concentração do ativo no material seja pelo menos igual à concentração inibitória mínima (CIM). Já aquele com ação biocida mata o micro-

organismo alvo, e para isso é essencial que a concentração do ativo seja superior a CIM (FOUDA, ABDEL-HALIM, & AL-DEYAB, 2013).

Agentes antimicrobianos do tipo lixiviáveis não são quimicamente ligados ao têxtil, por isso aos poucos se desprendem e podem perder a eficácia (FOUDA, ABDEL-HALIM, & AL-DEYAB, 2013). Já os compostos fixados ao tecido tendem a ser mais duráveis e oferecem menor potencial para desenvolvimento de resistência, uma vez que não se desprendem do material durante a lavagem e tem ação apenas sobre os microorganismos que entram em contato com a superfície do têxtil. Este tipo de fixação tem sido realizada através da utilização de sais de amônio quaternário com grupos acrilato polimerizáveis, alquil tri-alcoxi silanos com grupos acrilato, tingimento com corantes catiônicos reativos, nanopartículas em matrizes poliméricas, agentes de ligação cruzada e complexação com ciclodextrinas (figura 1) (SIMONCIC & TOMSIC, 2010).

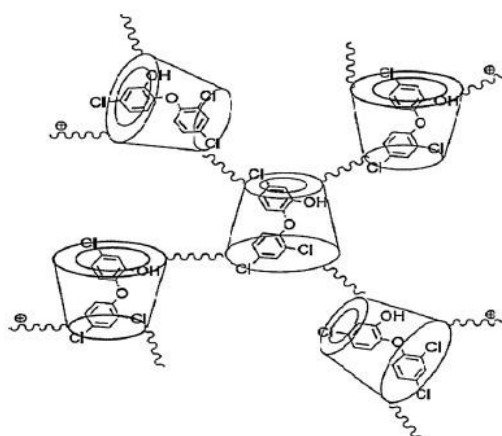


Figura 1: Esquema Triclosan complexado em ciclodextrinas.
Fonte: FOUDA, ABDEL-HALIM, & AL-DEYAB, 2013.

Islam, Shahid & Mohammad (2013) ressaltaram que é fundamental que sejam utilizadas alternativas que não acarretem problemas maiores do que seus potenciais benefícios, pois devido a não-biodegradabilidade, alguns agentes sintéticos podem causar efeitos letais em todas as formas de vida. Como exemplo, podemos citar os efeitos do triclosan no ser humano e no ambiente. Uma série de indústrias produz e comercializa têxteis funcionalizados com esse ativo sintético. Entretanto, a resistência bacteriana a esse componente já é bastante documentada e motivo de preocupação, a ponto de sua utilização ser proibida em alguns países em determinados segmentos. Somado a isso, quando exposto à luz solar o triclosan se quebra e se transforma em uma

substância relacionada quimicamente a substâncias tóxicas (GAO & CRANSTON, 2008).

Óxidos metálicos, como óxido de zinco (ZnO), óxido de cobre (CuO), óxido de magnésio (MgO), dióxido de titânio (TiO₂) são outros compostos largamente empregados em têxteis hospitalares, graças a habilidade que possuem de interagir com a células bacterianas via mecanismos de foto-oxidação e foto-catálise, somados a resistência dos metais e óxidos metálicos ao calor e a tensão, e baixa toxicidade a células humanas (GUGLIUZZA & DRIOLI, 2013).

Antimicrobianos a base de prata são eficazes contra bactérias embora não sejam tão eficientes na ação contra outros micro-organismos como fungos e leveduras. Nanopartículas de prata ou outros metais são apontados como alternativa para melhorar a atividade antifúngica, pois a grande área superficial permite maior contato entre o micro-organismo e o antimicrobiano (HEBEISH et al., 2014a).

Dastjerdi & Montazer (2010) sugeriram a substituição de antimicrobianos sintéticos pela aplicação de nanopartículas inorgânicas, como nanopartículas de prata, ouro, cobre, titânio, zinco e seus nanocompósitos. Gugliuzza & Drioli (2013) relatam que nanopartículas de prata metálica têm sido encapsuladas em membranas de nanocompósitos de poli(ácido láctico) (Ag/PLA) com propósito de dotar têxteis com propriedades antibacterianas, uma vez que assim como íons da prata, as nanopartículas de prata metálica tornam os micro-organismos inativos através da interação com os grupos S-H das enzimas e proteínas que formam as células ou interagem com o DNA.

Hebeish et al. (2014a) demonstraram o desenvolvimento de têxtil antimicrobiano a partir da síntese *in situ* de nanopartículas de prata (nano-Ag) em têxteis modificados com poli(ácido acrílico) (PAA) enxertado em (monoclorotriazina-β-ciclodextrina) (MCT-β-CD-g-PAA). Os têxteis modificados foram imersos em nitrato de prata e a redução foi realizada tanto com um redutor convencional (boroidreto de sódio) como com o copolímero enxertado β-CD-g-PAA. Segundo os autores o copolímero β-CD-g-PAA além de ter sido eficaz como agente redutor, teve um papel importante como agente de estabilização, permitindo a distribuição homogênea de nano-Ag prevenindo/diminuindo a aglomeração e agregação das mesmas. O têxtil foi eficaz na ação proposta contra bactéria gram-positiva e gram-negativa, o que de acordo com os autores foi possível devido à liberação dos íons de prata pelas nano-Ag fixadas ao têxtil.

Ibrahim et al. (2012) apresentaram a síntese de aduto de PAA/polietileno glicol (PEG 6000) e investigaram várias aplicações desse material, entre elas a fixação no substrato têxtil de nanopartículas de prata (nano-Ag) com propósito antimicrobiano. Os autores verificaram que a incorporação das nano-Ag permitiu atividade antimicrobiana significativa, principalmente contra bactérias gram-positivas, além de ter contribuído para melhoria na propriedade de rigidez do têxtil o que foi atribuído entre outros fatores à formação de pontes entre as fibras e nano-Ag.

Por outro lado, Walser et al (2011) advertiram que embora componentes em nanoescala, como a prata nanométrica, apresentem-se como uma alternativa segura para o usuário, é fundamental esclarecer que esse tipo de material exerce um impacto ambiental significativo devido ao processo de produção e síntese. Somado a isso, no descarte final de materiais têxteis através de incineração os componentes não podem ser recuperados, e estima-se que uma determinada parcela desse material seja dispersa no ar, embora ainda não se saiba quais são os efeitos ocasionados por nanopartículas durante o processo de incineração (WALSER et al., 2011). Fleischer & Grunwald (2008) alertam que é necessário garantir que os benefícios ambientais decorrentes do uso de nanomateriais artificiais não sejam ofuscados pelos riscos de efeitos negativos.

Nesse contexto, o desenvolvimento de novos e melhores antimicrobianos é um tópico recorrente de pesquisa e há uma grande demanda por ativos derivados da natureza para o desenvolvimento de têxteis antimicrobianos biocompatíveis, com baixa toxicidade, ambientalmente amigáveis e com ampla disponibilidade (WINDLER, HEIGHT, & NOWACK, 2013; ISLAM, SHAHID, & MOHAMMAD, 2013; PINHO et al., 2013). Recentemente, o emprego de materiais naturais para modificação de têxteis tem sido preferido, frente aos possíveis efeitos tóxicos ou nocivos de muitos agentes antimicrobianos convencionais (sintéticos) (DASTJERDI & MONTAZER, 2010).

3.3. Aplicação em têxteis de compostos voláteis e antimicrobianos

As plantas desempenham um papel importante na medicina tradicional tanto em países desenvolvidos como em desenvolvimento. Nos últimos anos, devido à evolução constante da resistência de bactérias aos antibióticos convencionais, compostos bioativos oriundos de fontes naturais têm sido investigados com relação aos seus reais benefícios à saúde humana (FAGBEMI et al., 2009; BOUKHATEM et al., 2014).

Componentes fenólicos, presentes em uma vasta gama de compostos bioativos, entre eles nos óleos essenciais, são objetos de grande interesse de estudo (PINHO et al., 2013).

Óleos essenciais ou voláteis podem ser definidos como compostos oriundos do metabolismo vegetal secundário, constituídos por uma mistura complexa de componentes orgânicos voláteis, líquidos e lipofílicos. São matérias-primas com aplicações diversas nas áreas de medicamentos, cosméticos, produtos de higiene, alimentos e têxteis (MILLEZI et al., 2012; BARBOSA, 2011; PINHO et al., 2013; CIOBANU et al., 2012; MACHADO et al., 2012). Tais substâncias têm sido apontadas como alternativas naturais e com baixa toxicidade para o uso humano (MACHADO et al., 2012; AKIN-OSANAIYE, AGBAJI, & DAKARE, 2007). Dentre as inúmeras atividades atribuídas aos OEs, em função da presença de grupos funcionais específicos, cabe destacar a antimicrobiana.

De acordo com Hammer, Carson & Riley (1999) a ação antimicrobiana de óleos essenciais e extratos de plantas é reconhecida há muitos anos. Millezi et al. (2012) corroboram com essa afirmação ao apontar que vários óleos essenciais são comprovadamente eficazes na atividade antimicrobiana. De acordo com esses autores, sua característica hidrófoba permite que os mesmos atuem sobre os lipídeos da membrana celular modificando a sua estrutura e tornando-a mais permeável, permitindo a passagem de íons e de outras substâncias. Na literatura podem ser encontrados diversos estudos (AKIN-OSANAIYE, AGBAJI, & DAKARE, 2007; FAGBEMI et al., 2009; MILLEZI et al., 2011; HAMMER, CARSON, & RILEY, 1999; SCHUCK et al., 2001) que investigam e apontam a atividade antimicrobiana desse tipo de substância.

No segmento têxtil, diversas publicações relatam a aplicação de extratos e óleos essenciais com finalidade antimicrobiana, entre elas: a aplicação de extrato de folhas de gerânio em tecidos de algodão com objetivo de produzir tecido antimicrobiano e aromático; acabamento antimicrobiano baseado em extrato metanólico de sementes de tomilho selvagem (*Thymus serpyllum*); ação antibacteriana de dois extratos de folhas de Eucalipto tunisianos (*Eucalyptus odorata* e *Eucalyptus cinerea*) em tecidos de lã e algodão. Também foram relatadas outras pesquisas que utilizaram como bioativos os extratos de: Aloe vera, folhas de manjeriço sagrado (*Ocimum sanctum*), *devil's horsewhip* (*Achyranthes aspera*), manjeriço doce (*Ocimum basilicum*) e romã (*P. Granatum*). Muitos OEs têm sido testados com esse propósito como: óleo da noz da

amargosa (neem), alho, tulsi (termo hindu para manjerição sagrado) e karanja (óleo extraído da noz da *Pongamia pinnata*) e mais recentemente o óleo essencial de tomilho, apresentado na literatura como eficaz na incorporação de propriedades antimicrobianas em tecidos naturais (ISLAM et al., 2013).

Rukmani & Sundrarajan (2011) pesquisaram a eficácia antimicrobiana de têxtil de algodão convencional modificado com CDs associadas ao timol, substância natural presente no orégano e tomilho. Aksoy & Kaplan (2013) apresentaram o desenvolvimento de uma palmilha antimicrobiana funcionalizada com dois óleos voláteis, cinamaldeído e geranial, e concluíram que a atividade antimicrobiana do primeiro foi superior a proporcionada pelo agente sintético comumente utilizado.

Dentre inúmeros óleos essenciais estudados, o óleo essencial de capim-limão apresenta-se como uma alternativa promissora para aplicação têxtil, pois de acordo com a literatura possui atividade antimicrobiana sobre uma série bactérias e fungos. O capim limão (figura 2), espécie conhecida como *Cymbopogon citratus*, é uma gramínea alta e perene, de fácil cultivo e obtenção, pertencente à família Poaceae (MACHADO et al., 2012). Originária da Ásia atualmente é cultivada em diversas regiões tropicais e subtropicais da América do Sul e África (SHAH et al., 2011; NAIK et al., 2010).



Figura 2: Capim-limão.
Fonte: MACHADO et al., 2012.

No Brasil, a planta foi introduzida durante a colonização e disseminada no território nacional devido à facilidade de adaptação a diferentes tipos de solos e clima (MILLEZI et al., 2012). Essa gramínea é conhecida por vários nomes, como capim-santo, capim-cidrao, capim-cheiroso (GUIMARÃES et al., 2008; SCHUCK et al., 2001). O capim-limão é caracterizado pelo forte odor de limão e sabor cítrico (GUIMARÃES et al., 2008). Na medicina popular é consumida na forma de chá, obtido

por cocção e/ou infusão em água. As ações farmacológicas atribuídas ao seu uso são: calmante, analgésica, diurética, antirreumática, antiespasmódica e cicatrizante (MACHADO et al., 2012; NAIK et al., 2010; RAVINDER et al., 2011). Outras propriedades atribuídas são antidepressiva, antioxidante, anti-séptica, adstringente, bactericida, fungicida, sedativa e anti-inflamatória (NAIK et al., 2010; FRANCISCO et al., 2011; BOUKHATEM et al., 2014). O óleo essencial de capim-limão (*Cymbopogon citratus*), que doravante será mencionado como OECL, é uma substância volátil de tonalidade amarelo clara. A atividade antimicrobiana é atribuída principalmente à presença dos compostos α -citral (geranial) e β -citral (neral), genericamente denominados citral (ONAWUNMI, YISAK, & OGUNLANA, 1984), cujo teor no óleo é apontado entre 65-85% (MADIVOLI, GITU, & GUMBA, 2012). Esse óleo é empregado na fabricação de fragrâncias, flavorizantes, produtos de perfumaria, cosméticos, limpeza e fármacos (BOUKHATEM et al., 2014).

Shah et al. (2011) demonstraram a eficácia de dois componentes presentes no OECL (citral e geranial) contra *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Salmonella paratyphi* e *Shigella flexneri*. Outro estudo relatou a elevada atividade antimicrobiana do OECL contra *Escherichia coli*, *Salmonella typhi* e *Staphylococcus Aureus* (AKIN-OSANAIYE et al., 2007)

Naik et al (2010), através de procedimento experimental, verificaram que embora bactérias gram-positivas sejam mais sensíveis à ação bactericida do OECL, foi percebido que a presença do óleo inibiu o crescimento de bactérias gram-negativas que têm demonstrado resistência a diferentes antibióticos convencionais. Os mesmos autores reportaram que de acordo com a literatura, o OECL demonstrou eficácia contra: *Acinetobacter baumannii*, *Aeromonas veronii*, *Enterococcus faecalis*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Salmonella enterica*, *Serotype typhimurium*, *Serratia marcescens*, *Proteus vulgaris*, *Enterobacter aerogenes*, *Corynebacterium equi* e *Staphylococcus aureus*.

Hammer, Carson & Riley (1999) comprovaram em estudo comparativo com 52 óleos e extratos de plantas, a ação eficaz do óleo essencial de capim-limão sobre todos os micro-organismos contra os quais foi testado – *Acinetobacter baumannii*, *Aeromonas veronii* biogrupo sobria, *Candida albicans*, *Enterococcus faecalis*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomas aeruginosa*, *Salmonella entérica*, *Serratia*

marcescens e *Staphylococcus aureus* – com uma concentração menor ou igual a 2% (v/v).

Milezzi et al. (2012) em estudo para verificar a eficiência do OECL contra patógenos alimentares – *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Listeria monocytogenes*, *Salmonella entérica*, *Salmonella enteritidis* e *Pseudomonas aeruginosa* – comparando com dois outros óleos essenciais de tomilho e loureiro (*Thymus vulgaris* e *Laurus nobilis* respectivamente) observaram que os maiores halos de inibição bacteriana (exceto contra *E. coli*) apareceram com o OECL, fato que indicou uma ação mais eficaz.

Fagbemi et al. (2009) demonstraram através de metodologia experimental que a concentração bactericida mínima (CBM) do extrato etanólico de capim-limão teve um bom efeito bactericida sobre as bactérias *E. coli*, *S. paratyphi*, *S. flexnerii*, *K. pneumoniae*, *P. aeruginosa* e *B. subtilis*.

Shah et al. (2011) relatam que na literatura é reportada a atividade antifúngica do OECL contra fungos dermatófitos como: *Trichophyton rubrum*, *Epidermophyton floccosum* e *Microsporum gypseum*. O estudo conduzido por Schuck et al. (2001) obteve resultados que comprovaram a acentuada atividade antifúngica do OECL, superando os valores de inibição do antifúngico padrão (nistatina) e comprovando o potencial do óleo volátil na fabricação de novos medicamentos fitoterápicos para esse propósito.

Boukhatem et al (2014) investigaram a atividade antifúngica do OECL, em sua forma líquida e vapor, contra cepas do fungo *Candida* (*C. albicans*, *C. parapsilosis*, and *C. tropicalis*), *Aspergillus* (*A. niger*, *A. terreus*, *A. flavus*, e *A.fumigatus*), *Penicillium sp.* e *Mucor*. Os autores verificaram que comparado aos fármacos convencionais empregados como controle no ensaio (Anfotericina B e Hexomedine), o OECL mostrou-se mais eficaz principalmente em relação às cepas de *C. albicans*. Dentre as cepas de mofo, *Penicillium sp.* e *A. niger* foram mais suscetíveis à ação do óleo. Foi apontado que no estado de vapor, o óleo demonstrou maior eficácia contra os organismos testados, necessitando de menores dosagens para os mesmos efeitos obtidos na fase líquida. Embora os experimentos relatados na literatura não tenham sido realizados com a finalidade de aplicação em têxtil, os resultados apresentados podem ser utilizados para sinalizar a potencialidade de aplicação neste segmento (figura 3). A eficácia do óleo contra a bactéria gram-negativa *Acinetobacter baumannii*, relacionada a

infecções hospitalares, principalmente na unidade de terapia intensiva, revela um possível uso em têxtil com aplicação em ambiente clínico. A ação contra bactérias do gênero *Corynebacterium* demonstra potencial para aplicação em vestuário para o controle de mau-cheiro, uma vez que essa bactéria pode ser relacionada à bromidrose plantar e axilar. A ação contra fungos filamentosos dermatófitos como do gênero *Microsporum* ilustra o potencial de aplicação do óleo em artigos como meias, uma vez que esse micro-organismo é responsável por infecções na pele, como pé de atleta (MICOLOGY ONLINE, 2014).



Capim-limão atividade contra:	Manifestações clínicas ocasionadas pelo microrganismo	Potencial aplicação - design
BACTÉRIAS a) <i>Acinetobacter baumannii</i> b) <i>Aeromonas veronii</i> c) <i>Corynebacterium equii</i> d) <i>Enterobacter aerogenes</i> e) <i>Klebsiella pneumoniae</i> f) <i>Listeria monocytogenes</i> g) <i>hPseudomas aeruginosa</i> h) <i>Proteus vulgaris</i> i) <i>Serratia marcesens</i> j) <i>Shigella flexneri</i> k) <i>Staphylococcus aureus</i>	a) Infecções hospitalares (pneumonias, septicemia, meningite, infecções trato urinário) b) Infecções ulcerosas (feridas), diarreia, septicemia c) Bromidrose plantar e axilar, Broncopneumonia em indivíduos imunodeficientes d) Infecções oportunistas e) Infecções hospitalares (trato urinário, feridas), pneumonia f) Listeriose (diarreia, meningites, septicemia, infecção cervical, infecção intra-uterina) g) Infecções hospitalares, infecções em indivíduos imunocomprometidos h) Infecções nosocomiais i) Infecções hospitalares e urinárias (resistente a antibióticos) j) Shigelose (compreende: Diarreia, febre (principalmente em crianças até os 5 anos)) k) Infecções na pele (impetigo), feridas; bacteremia, miocardite, pneumonia, meningite	
FUNGOS E LEVEDURAS l) <i>Candida albicans</i> m) <i>Epidermophyton floccosum</i> n) <i>Microsporum gypseum</i> o) <i>Trichophyton rubrum</i>	l) Candidíase m) Micoses n) Micoses (especialmente em crianças e trabalhadores rurais) o) Infecções crônicas na pele, unhas (e raramente couro cabeludo); pé de atleta	

Figura 3: Potencial capim-limão para aplicações em têxtil.

Fonte: Elaborada pela autora, 2014.

3.4. Estratégias para incorporação de compostos em têxteis

Segundo Nelson (2002) uma série de pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de fixar de forma durável no substrato têxtil, compostos voláteis (NELSON, 2002). Tendo em vista que tais componentes perdem sua atividade rapidamente no período de armazenagem e durante o uso, um sistema de liberação controlada é necessário para prolongar a durabilidade desse tipo de acabamento (HU et al., 2011). O setor tem demonstrado grande interesse nessa aplicação com o propósito de desenvolver tecidos perfumados, hidratantes, repelente de insetos, retardante à chama, antibióticos, antimicrobianos entre outros (MONLLOR, BONET, & CASES, 2007).

Nesse sentido, uma alternativa é o processo de microencapsulação, que permite aumentar a estabilidade e retardar a velocidade de liberação de ingredientes ativos, prolongando o tempo de ação de compostos voláteis (MONLLOR, BONET, &

CASES, 2007; HU et al., 2011). Segundo Salaün et al. (2010), a incorporação de microcápsulas ou o emprego do processo de microencapsulação para acabamento têxtil é um caminho possível para a produção de produtos têxteis funcionais ou inteligentes.

As microcápsulas têm sido usadas há muito tempo em diversos setores como adesivos, cosméticos, inseticidas, fármacos e alimentos (MONLLOR, BONET, & CASES, 2007), mas somente na década de 1990 foram introduzidas na indústria têxtil (NELSON, 2002). Microcápsulas, assim como cápsulas convencionais, possuem um invólucro polimérico (polímero natural ou sintético), sendo que o interior dessas pode conter materiais diversos como agentes ativos, vitaminas, fármacos, proteínas, materiais de mudança de fase entre outros (DASTJERDI & MONTAZER, 2010). Podem ser aplicadas em têxteis por processos convencionais como imersão/impregnação em dispersão aquosa, com auxílio de agente ligante ou *mousse* (NELSON, 2002; MONLLOR, BONET, & CASES, 2007; SALAÛN et al., 2010).

Monllor, Bonet & Cases (2007) investigaram o desenvolvimento de têxtil de algodão contendo aroma mentolado, através da aplicação por processo de exaustão e impregnação de *coating* contendo microcápsulas e resina acrílica como ligante. Os autores verificaram que mesmo após 10 ciclos de lavagem ainda havia presença de microcápsulas no tecido.

Sariisik et al (2013) prepararam microcápsulas de etil celulose contendo diclofenaco de sódio (anti-inflamatório não hormonal) e aplicaram-nas em têxtil para suportes ortopédicos, com auxílio de nanoemulsão de poliuretano (ligante). Através de ensaio *in vitro* os autores verificaram que na proporção 1:2 (fármaco/polímero) o tempo de liberação do fármaco foi duas vezes mais longo quando comparado ao fármaco puro, e os tecidos modificados com cápsulas na proporção 1:2 e 1:4 foram capazes de liberar o fármaco de forma prolongada. Entretanto, o acabamento proposto diminuiu ligeiramente a permeabilidade ao ar do tecido modificado, uma vez que as microcápsulas se alojaram nos espaços existentes entre as fibras.

Atualmente o método mais empregado com o propósito de fixar fragrâncias em matriz polimérica é a microencapsulação assistida por emulsão, pois por esse processo as microcápsulas podem ser manipuladas com facilidade, fixadas na superfície do tecido e a fragrância liberada gradativamente (CAMERLO et al., 2013). Um novo método de encapsulação consiste em incorporar fragrâncias em nanofibras poliméricas produzidas por meio de eletrospinning (*electrospinning*), empregando o mesmo estágio

inicial utilizado na microencapsulação, ou seja, emulsificação do aroma em uma solução polimérica. O método por *electrospinning* permite a deposição homogênea na superfície de um tecido e limita a quantidade de material a ser produzido, o que não é possível com microcápsulas convencionais contendo fragrâncias, pois essas são propensas à aglomeração (CAMERLO et al., 2013). Os autores empregaram esse novo método e obtiveram sucesso na encapsulação de limoneno (um composto extremamente volátil) em nanofibras de álcool polivinílico (PVA). A partir dos resultados obtidos concluíram que esse processo pode ser aplicado em grande escala podendo ser utilizado em embalagens alimentícias e têxteis com liberação controlada de fragrância.

Alguns autores apontam que quanto menor a cápsula, mais lenta a liberação do material encapsulado (NELSON, 2002; MONLLOR, BONET, & CASES, 2007; HU et al., 2011). Dessa forma, nanocápsulas, que possuem tamanho inferior a 100 nm oferecem potencial de liberação mais controlada do que microcápsulas convencionalmente empregadas em têxteis que podem ter até 100 µm de dimensão (HU et al., 2011; ELDER & BELL, 2005). A estrutura diferenciada desses materiais pode facilitar a penetração no substrato têxtil, melhorar a interação com a fibra (HU et al., 2011) e não alterar de forma significativa o manejo do tecido (DASTJERDI & MONTAZER, 2010).

Hu et al. (2011) propuseram um sistema de liberação controlada de fragrância a partir da síntese de nanocápsula de poli(n-butil cianoacrilato) incorporada com fragrância de rosa e posterior aplicação em têxtil de algodão. Os autores verificaram que o acabamento com nanocápsulas permitiu a retenção do aroma por mais de 50 ciclos de lavagem, o que segundo eles sugere a eficiência do sistema liberação controlada proposto.

Dastjerdi & Montazer (2010) através de artigo de revisão abordaram métodos de aplicações de nanoestruturas inorgânicas com potencial antimicrobiano incorporadas em lipossomos, dendrímeros e ciclodextrinas. Em uma das pesquisas citadas pelos autores, o encapsulamento de nanopartículas de ouro em lipossomos, foi concluído que tal estratégia permitiu aumentar a fluidez e permeabilidade da barreira lipídica e deu origem a uma espécie de lipossomo termossensível, podendo ser empregado em sistema de liberação controlada em temperaturas específicas.

Ciclodextrinas ou cicloamiloses compõe uma família de oligossacarídeos macrocíclicos (MORIN-CRINI & CRINI, 2013) obtidos durante o processo de

degradação enzimática do amido (GAFFAR, EL-RAFIE, & EL-TAHLAWY, 2004; OLIVEIRA et al., 2009). Possuem estrutura tridimensional que se assemelha a um anel cônico truncado, sendo constituídas por unidades de D-glicopiranosose unidas por ligações glicosídicas (α -1,4) (CIOBANU et al., 2012; MEDRONHO et al., 2013; HEBEISH et al., 2008). Foram obtidas pela primeira vez e mencionadas na literatura por Villiers em 1891, e caracterizadas como oligossacarídeos cíclicos por Schardinger, em 1904 (EL-TAHLAWY, GAFFAR, & EL-RAFIE, 2006; NAZI, MALEK, & MOGHADAM, 2012).

As CDs naturais mais importantes possuem 6, 7 ou 8 unidades de glicopiranosose e são denominadas respectivamente, alfa (α), beta (β) e gama (γ) ciclodextrinas (MOHAMED et al., 2012; ANDREAUS et al., 2010; EL-TAHLAWY, GAFFAR, & EL-RAFIE, 2006; MORIN-CRINI & CRINI, 2013). Cada unidade glicopiranosólica possui 3 grupos hidroxila (OH) livres, sendo que estes se posicionam na parte inferior e superior da estrutura de anel (ABDEL-HALIM, AL-DEYAB, & ALFAIFI, 2014). A distribuição dos grupos OH faz com que as CDs tenham uma superfície hidrófila, e uma cavidade interna hidrófoba (figura 4), que devido à presença dos átomos de oxigênio provenientes das moléculas glicosídicas tornam o ambiente da cavidade interna rico em elétrons (NAZI, MALEK, & KOTEK, 2012; ABDEL-HALIM, AL-DEYAB, & ALFAIFI, 2014). É essa característica que permite a esses polissacarídeos cíclicos formar complexos de inclusão com uma variedade de moléculas hidrófobas em solução aquosa, gás e estado sólido, através da formação de complexo hospedeiro-hóspede (*host-guest*) (NAZI, MALEK, & MOGHADAM, 2012; EL-TAHLAWY, GAFFAR, & EL-RAFIE, 2006; ABDEL-HALIM, AL-DEYAB, & ALFAIFI, 2014; MOHAMED et al., 2012).

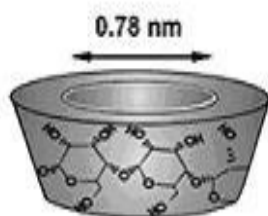


Figura 4: Cavidade hidrófoba CDs.

Fonte: RACU, 2011.

A formação e estabilização do complexo não ocorrem através de ligações covalentes, mas por meio de interações eletrostáticas, forças de van der Waals, ligações

de hidrogênio e interações hidrofóbicas (CIOBANU et al, 2012; LOFTSSON et al., 2005; OLIVEIRA et al., 2009). Segundo Fourmentin et al. (2013) a força motriz da formação do complexo de inclusão é a expulsão de "água de alta energia" do interior da cavidade por um substrato hidrofóbico, devido à relação energeticamente desfavorável entre a água e a cavidade (polar-apolar) e energeticamente favorável entre a cavidade e o componente hidrofóbico (apolar-apolar) (FOURMENTIN et al., 2013). As relações estequiométricas dependem do tamanho e estrutura molecular do substrato (hóspede) em relação à cavidade, sendo consideradas mais comuns para a formação de complexos de inclusão (CD/substrato) as relações de: 1:1, 1:2, 2:1 e 2:2 (VENTURINI et al., 2008).

Ciclodextrinas (CDs) e seus derivados, além de poderem encapsular compostos inorgânicos, podem também abrigar diversos compostos como derivados de benzeno, ciclohexano, compostos alifáticos, aromáticos e antimicrobianos, através da formação de complexos de inclusão (HILL, GOMES, & TAYLOR, 2013; FOURMENTIN et al., 2013). A formação de complexos com CDs pode aumentar a estabilidade da molécula hóspede (substrato), contribuir para solubilidade em meio aquoso, proteger contra a degradação térmica e foto-oxidativa, mascarar ou reduzir efeitos fisiológicos (figura 5), reduzir a volatilidade, permitir a liberação controlada da substância ativa incorporada (figura 6) e aumentar a atividade de componentes antimicrobianos (CIOBANU et al., 2012; HILL, GOMES, & TAYLOR, 2013; PINHO et al., 2013). A capacidade de complexação somada a não toxicidade faz com que as CDs sejam aplicadas em diversos setores como farmacêutico, cosmético, alimentício e têxtil (CIOBANU et al., 2013; OLIVEIRA et al., 2009).

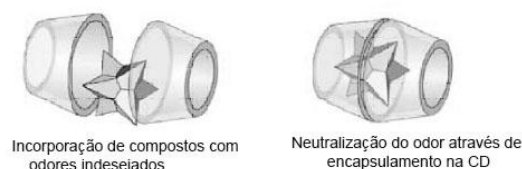


Figura 5: Incorporação de odor, CD (receptor) e odor (substrato).

Fonte: ANDREAUS et al., 2010.

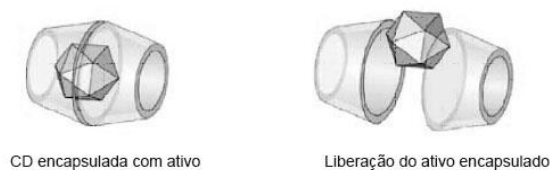


Figura 6: Liberação aroma, CD (hospedeiro) e aroma (hóspede).

Fonte: ANDREAUS, 2010.

Ciobanu et al. (2013) investigaram um sistema de liberação controlada do óleo essencial de menta piperita complexados com CDs (figura 7) e CDs poliméricas, em suporte sólido e meio aquoso. A estequiometria na formação de complexos de inclusão foi 1:1 para todos os compostos testados, sendo eles, o óleo de menta piperita e também seus principais componentes: mentol, mentona, pulegona e eucaliptol. O estudo demonstrou que a β -CD é o tipo de CD mais versátil e com maior afinidade pelos principais compostos que constituem o óleo essencial de menta (com exceção do eucaliptol), e que β -CDs poliméricas podem desempenhar a tarefa de liberação controlada de OE.

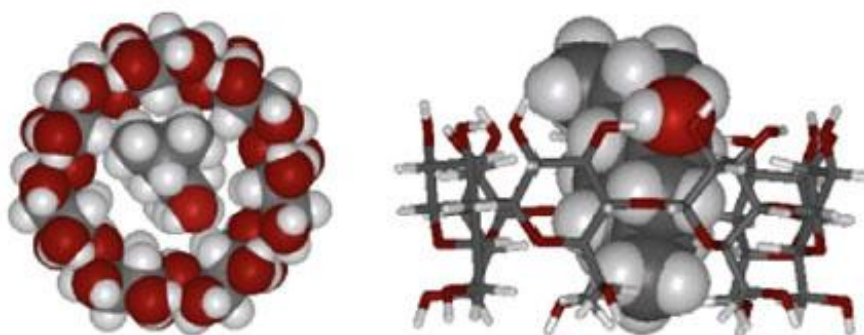


Figura 7: Representação do complexo de inclusão β -CD (hospedeiro) e mentol (hóspede).

Fonte: CIOBANU et al., 2013.

Em artigo de revisão Pinho et al. (2013) apontam uma série de pesquisas desenvolvidas envolvendo a formação de complexos de inclusão entre CDs naturais e CDs derivadas e compostos polifenólicos, como os flavonóides (catequina, epicatequina, rutina, quercetina) e não-flavonóides (ácido ferúlico, ácido caféico, ácido rosmarínico, resveratrol), visando principalmente melhorar a solubilidade desses compostos em água e aumentar a estabilidade fototérmica e biodisponibilidade.

Dentre as CDs naturais, a β -CD (figura 8) é a mais frequentemente utilizada devido principalmente à simplicidade de síntese, disponibilidade e preço (MEDRONHO et al., 2013; ABDEL-HALIM, AL-DEYAB, & ALFAIFI, 2014; HEBEISH et al., 2008; MORIN-CRINI & CRINI, 2013). A aplicação de CDs e seus derivados em larga escala é possível devido à facilidade de fabricação e não-toxicidade (MORIN-CRINI & CRINI, 2013; OLIVEIRA et al., 2009). Assim como outras CDs, a β -ciclodextrina possui capacidade de formar complexos de inclusão com diversas moléculas tais como, derivados aromáticos, hidrocarbonetos policíclicos, compostos orgânicos voláteis,

metais, entre outros (MORIN-CRINI & CRINI, 2013; HEBEISH et al., 2008). A interação entre β -CD (receptor) e compostos ativos (substrato) pode envolver a inclusão total ou associação com a parte hidrofóbica ou hidrofílica da molécula (HILL, GOMES, & TAYLOR, 2013).

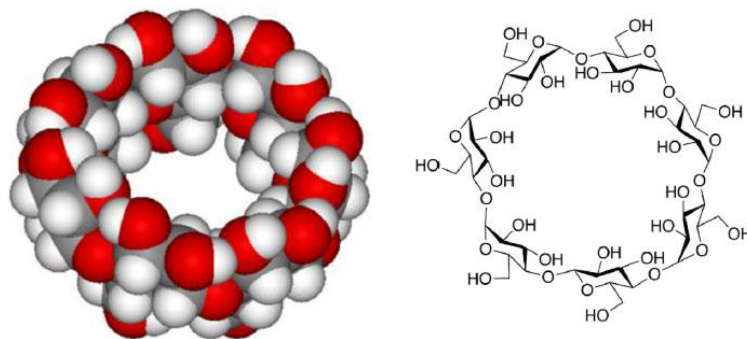


Figura 8: Representação β -CD.
Fonte: MEDRONHO et al., 2013.

Hill, Gomes & Taylor (2013) propuseram a investigação das características físico químicas e atividade antimicrobiana de complexos formados entre β -CDs e os óleos essenciais de trans-cinnamaldeído, eugenol, cravo e canela. Através de ensaio de calorimetria diferencial exploratória (DSC) foi demonstrado que a complexação protegeu os óleos essenciais da degradação por oxidação, o que sugere que foram protegidos nas cavidades das CDs. Os complexos β -CD contribuíram para maior solubilidade em água dos compostos hidrofóbicos e para maior eficácia antimicrobiana dos óleos essenciais em concentrações mais baixas dos ativos. A partir da análise da concentração inibitória mínima concluiu-se que o extrato de canela incorporado na β -CD foi mais eficaz na inibição dos patógenos testados, quando comparado ao extrato de canela puro. Segundo os autores o aumento da solubilidade dos ativos devido a complexação com β -CD, permitiu um acesso maior à membrana e citoplasma bacteriano, o que favoreceu o aumento da eficácia antimicrobiana.

Novos acabamentos de funcionalização de fibras celulósicas tem sido baseadas na fixação permanente de β -CDs nesses substratos, sendo empregada com diversos propósitos como absorção de odores, ação repelente e também atividade antimicrobiana (ABDEL-HALIM et al., 2010).

Dong et al. (2014) investigaram a inclusão de antibiótico em β -CD modificada com ácido cítrico e enxertada na fibra celulósica (figura 9), com objetivo de dotar o material com atividade antimicrobiana e apontaram que a formação de complexo β -CD-

antibiótico permitiu que a quantidade de ativo presente na fibra modificada fosse três vezes superior à encontrada na fibra não modificada e a liberação do mesmo fosse também mais prolongada do que na amostra controle.

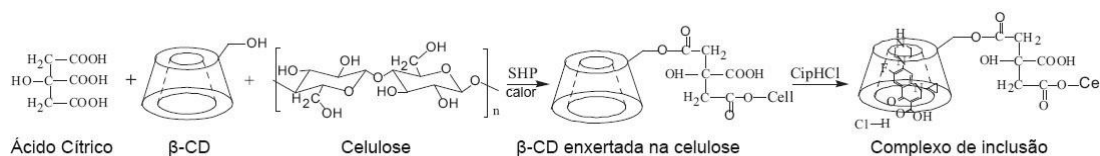


Figura 9: β-CD modificada e enxertada em fibra celulósica.

Fonte: DONG et al., 2014.

Abdel-Halim et al. (2010) investigaram a funcionalização de tecidos de algodão com atividade durável biocida e/ou bioestáticas contra bactérias e fungos, a partir do enxerto de GMA/β-CD e formação *in situ* de complexos de inclusão com agente antimicrobiano sintético. Através de ensaio biológico de difusão em disco, o têxtil enxertado e complexado demonstrou boa atividade antimicrobiana, o que não aconteceu com as amostras sem antimicrobiano, indicando que o antimicrobiano foi retido na cavidade da β-CD fixada ao têxtil.

Em estudo conduzido por Hebeish et al. (2008), β-CDs foram fixadas em têxtil de algodão e complexadas com um inseticida sintético, com o propósito de incorporar propriedade de repelência a insetos. Quando comparada com a amostra controle (sem CDs), as tratadas com β-CDs se mostraram mais eficazes contra mosquitos em termos de mortalidade e repelência após a lavagem. A retenção do inseticida foi atribuída à incorporação do mesmo nas cavidades das β-CDs fixadas no tecido. Os autores verificaram também que a quantidade de inseticida no têxtil aumentou com o aumento de CDs fixadas. O percentual de retenção da atividade proposta nos tecidos modificados chegou a mais de 80% dependendo do tempo de exposição e número de lavagens. Os mesmos autores (HEBEISH et al., 2014b) investigaram a capacidade de liberação controlada do óleo essencial de jasmim em têxtil de algodão cationizado multifuncional modificado com o copolímero MCT-β-CD-Ácido Acrílico. Através de análise sensorial e gravimétrica, foi demonstrado que a fragrância permaneceu no material têxtil funcionalizado com CDs por mais de 6 semanas, enquanto na amostra sem modificação a durabilidade do perfume foi inferior a 1 dia. Segundo os autores os resultados sugerem a viabilidade da utilização do copolímero

proposto no desenvolvimento de acabamento perfumado em têxtil de algodão cationizado.

Abdel-Halim e colaboradores (2014) também empregaram a capacidade de formar complexos de inclusão das β -CDs no desenvolvimento de têxtil com ação antimicrobiana a partir da associação de CDs com agente antimicrobiano sintético. Comparando a eficiência da atividade antimicrobiana do têxtil tratado com β -CD carregada com o agente antimicrobiano, com os têxteis tratados apenas com o antimicrobiano, ambos submetidos a um ciclo de lavagem, verificou-se que o têxtil tratado com o antimicrobiano incorporado na β -CD teve um bom desempenho na atividade antimicrobiana, enquanto o têxtil tratado só com antimicrobiano não apresentou atividade. O alto valor das zonas de inibição encontradas no têxtil modificado com β -CDs-antimicrobiano foi apontado pelos autores como um indicativo do papel da β -CDs de hospedar moléculas de antimicrobiano e mantê-las dentro da cavidade hidrofóbica. Foi concluído também que quanto maior o número de CDs fixadas, maior a quantidade de moléculas de antimicrobiano armazenadas no têxtil, o que refletiu diretamente em maiores zonas de inibição contra os micro-organismos testados.

Como apresentado acima, CDs tem sido empregadas com propósito de funcionalização antimicrobiana de têxtil. Quando associadas a antimicrobianos ambientalmente amigáveis, como óleos essenciais, oferecem a possibilidade de têxteis eficazes contra micro-organismos e seguros para o ser humano e o meio ambiente. A formação de complexos com CDs permite estabilizar essas substâncias voláteis, de forma a aumentar seu tempo de ação e aplicabilidade, permitindo a liberação controlada da substância ativa encapsulada (CIOBANU et al., 2013; ABDEL-HALIM, AL-DEYAB, & ALFAIFI, 2014), prevenindo contra a evaporação acelerada e degradação (MEDRONHO et al., 2013). Hebeish e colaboradores (2014b) sugerem que o mecanismo de liberação de compostos orgânicos incorporados em CDs pode ocorrer através da absorção de pequenas quantidades de água proveniente da umidade atmosférica e da própria pele.

3.5. Fixação de ciclodextrinas e complexos em têxteis

Desde o início da década de 1980 a aplicação de CDs naturais ou derivadas na indústria têxtil tem atraído atenção (HARIFI & MONTAZER, 2012). As CDs podem ser aplicadas ao substrato têxtil através de imersão do tecido em solução de CDs, isto é, por um processo físico que oferece durabilidade temporária, ou através da formação de ligações químicas visando fixação permanente.

Tendo em vista que CDs em seu estado convencional não são capazes de fixar-se ao substrato têxtil de forma permanente, nos últimos anos duas estratégias têm sido investigadas nesse sentido, sendo elas: a modificação de CDs, tornando-as quimicamente reativas e/ou a utilização de processos capazes de ancorar CDs convencionais aos tecidos via ligação cruzada. A modificação química das CDs se dá através da conversão seletiva dos grupos OH em outras funcionalidades (CIOBANU et al., 2013) e um grande número de derivados de CDs capazes de reagir com os grupos OH tem sido introduzidos, uma vez que polímeros naturais ou sintéticos contendo grupos nucleofílicos podem reagir com esses derivados formando ligações covalentes (NAZI, MALEK, & MOGHADAM, 2012).

Diversos agentes de ligação cruzada são utilizados com tal propósito como a epiclorigrina, cloreto cianúrico, N-metilol acrilamida, ácidos policarboxílicos, entre outros (DONG et al., 2014). O primeiro derivado de CD produzido em escala industrial foi o monoclorotriazina- β -ciclodextrina (MCT- β -CD) (HEBEISH et al., 2008), sendo normalmente capaz de ligar-se a membranas, filmes, têxteis ou couro, e podendo ser aplicado em colunas cromatográficas de fase, embora o acesso às cavidades de todas as CDs fixadas não seja fácil. Abdel-Mohdy et al (2008) empregaram a MCT- β -CD associada a inseticidas com propósito de funcionalização de têxtil de algodão com ação repelente e verificaram que quando comparado a amostra tratada apenas com o inseticida as amostras contendo CDs demonstraram maior eficácia em relação a mortalidade dos insetos alvo.

Radu e colaboradores (2013) propuseram a funcionalização de algodão com propósito antialérgico através da fixação de MCT- β -CD e inclusão de três ativos naturais, sendo eles mentol, própolis e viola tricolor. Segundo os autores o mecanismo de liberação dos ativos seria mediado pela transpiração noturna, visto que a proposta era de que o material fosse utilizado na confecção de pijamas (calça e blusa) antialérgicos. Foi verificado que a utilização da β -CD reativa serviu como suporte para a inclusão de ativos naturais e favoreceu a liberação controlada desses componentes. O material

apresentou boa resistência antifúngica quando comparado à amostra sem tratamento, sendo que os melhores resultados foram alcançados nas amostras tratadas com mentol.

Devido à toxicidade da MCT e de outros agentes de ligação cruzada, há uma demanda crescente por derivados de CDs reativas com melhor estabilidade após armazenamento em diferentes condições e processos sem produtos tóxicos ou nocivos como subprodutos (NAZI, MALEK, & MOGHADAM, 2012).

Selvam et al. (2012) propuseram a modificação de β -CD convencional através da introdução de grupo ácido sulfônico, com objetivo de produzir β -CD reativa (β -CD-sb) para reticulação de têxtil de algodão associado ao tratamento com nanopartículas de ZnO, TiO₂ e Ag visando funcionalização antimicrobiana. Através de análises de micrografias os autores argumentaram que a modificação com β -CD-sb assegurou uma superfície mais uniforme no tecido, o que foi fundamental para que maior quantidade de nanopartículas fosse fixada no material. Em relação à atividade antimicrobiana concluiu-se que embora o têxtil reticulado com β -CD-sb tenha tido atividade antibacteriana, os melhores resultados foram obtidos nos tecidos reticulados e contendo nanopartículas, principalmente de ZnO.

Gaffar, El-Rafie & El-Tahlawy (2004) empregaram ácido itacônico, um monômero que possui um grupo vinil capaz polimerizar e grupos carboxila capazes de esterificar, no desenvolvimento de CD quimicamente reativa através de reação de esterificação (figura 10). O itaconato de β -CD resultante foi enxertado no polímero de quitosana, com propósito de empregar esse híbrido como componente de absorção de corantes têxteis em efluentes. Os mesmos autores (2006) desenvolveram outro tipo de CD modificada através de reação de esterificação com ácido cítrico, e posterior enxertia do citrato de β -CD também em quitosana, com propósito antimicrobiano.

Nazi et al. (2012) investigaram a modificação de CD através de reação com ácido itacônico, e posteriormente empregaram a CD quimicamente reativa sintetizada em acabamento de têxtil de algodão. De acordo com os autores a esterificação da β -CD através das carboxilas do ácido itacônico e as hidroxilas da β -CD na presença de catalisador pode ser explicada pelo mecanismo de formação de anidrido cíclico intermediário. Os resultados demonstraram que o itaconato de β -CD (β -CDI) foi capaz de formar ligação covalente com o tecido, mas o rendimento da enxertia foi muito

baixo, o que segundo os autores pode estar relacionado à dificuldade da CD reativa de penetrar na região amorfa da celulose devido ao grande tamanho molecular.



Figura 10: Processo de formação de itaconato de β -CD.

Fonte: GAFFAR, EL-RAFIE & EL-TAHLAWY, 2004.

Rukmani & Sundrajaran (2011) propuseram o desenvolvimento de têxtil antimicrobiano a partir de β -CDs fixadas ao substrato têxtil via reticulação com ácido cítrico e incorporação do monoterpene timol. Através da extração do timol presente no tecido e análise da solução por cromatografia líquida de alto desempenho (CLAE), verificou-se que a concentração de timol no têxtil com β -CDs foi de 0,403 % (m/m) de timol, enquanto na amostra sem modificação foi de apenas 0,018% (m/m), o que segundo os autores demonstrou a incorporação do timol nas cavidades das CDs.

Medronho et al. (2013) investigaram a fixação de β -CD convencional em celulose (alfa-celulose) através de reticulação direta com BTCA e hipofosfito de sódio como catalisador. Os autores verificaram que maiores concentrações de β -CD e BTCA na solução de tratamento, foram diretamente proporcionais ao aumento de ganho de massa da fibra, e isso foi atribuído principalmente à quantidade de CD enxertada. A partir de análise de FTIR, os autores observaram o surgimento de uma nova banda em torno de 1727 cm^{-1} no polímero modificado, atribuída ao estiramento C=O característico de ligação éster que pode sugerir reação de esterificação entre a celulose, o ácido policarboxílico e a β -CD.

3.6. Produtos já comercializados

Atualmente, diversas empresas ao redor do mundo comercializam materiais têxteis contendo microcápsulas e segundo Nelson (2002) o maior interesse na microencapsulação em têxteis é aplicação de fragrâncias e hidratantes corporais com ação duradoura.

Um exemplo é a empresa Nurel, baseada na Espanha que produz filamentos de poliamida 6 e 6,6 funcionalizados com microcápsulas (figura 11). Tais microcápsulas contém ativos como retinol, vitamina E, aloe vera, com o propósito dermocosmético, como ação anti celulítica (Novarel slim), firmadora (Novarel firming), hidratante (Novarel aloe) entre outras. As cápsulas são depositadas na parte interna e externa da fibra durante o processo de spinning e podem ser empregadas na fabricação de têxteis por processo convencional. Segundo o fabricante, materiais contendo essas microcápsulas são indicados principalmente para confecção de lingerie, modeladores, trajas de banho e vestuário esportivo (NUREL, 2015).



Figura 11: Esquema da ação dermocosmética dos têxteis contendo microcápsulas Nurel.

Fonte: NUREL, 2015.

O fabricante de cosméticos Lipotec também produz sistemas de liberação de ativos através de microcápsulas para aplicação em têxtil com propósito dermocosmético. Vesículas lipídicas microfluidizadas são embutidas em rede polimérica catiônica que são ancoradas no tecido por atração eletrostática. As microcápsulas registradas sob a marca “Quiosels” possuem maior afinidade com a pele do que com o tecido, dessa forma a transferência dos ativos para pele é facilitada. As microcápsulas são distribuídas uniformemente no têxtil, e quando as peças de vestuário são usadas os cosméticos são liberados para a pele gradativamente. As funções propostas englobam ação anti celulítica/redução de medidas, hidratação, regeneração da pele entre outras (LIPOTEC, 2015).

A rede norte americana de lojas de departamento Macy’s investiu no segmento através do desenvolvimento de cintas modeladoras com ação anticelulítica e hidratante, a partir da incorporação no material têxtil de microcápsulas (Skintex®) desenvolvida

pela Cognis. As microcápsulas empregadas são constituídas por invólucro de quitosana e contém em seu interior ativos como retinol, cafeína, extrato de alga vermelhas, manteiga de cacau e vitamina E. Como a durabilidade da liberação de ativos no produto é estimada entre de 6-10 lavagens, um diferencial da linha é o fornecimento um spray que permite recarregar as microcápsulas fixadas com os ativos (MACY'S, 2015).

Diferentemente das iniciativas com propósitos cosméticos mencionadas acima, a Outlast tem como foco a utilização em têxtil (fibras, tecidos, malhas) de microcápsulas de mudança de fase com objetivo de termorregulação (figura 12). As microcápsulas “Thermocules™”, produzidas pela Ciba Specialty Chemicals, são constituídas por invólucro polimérico e são capazes de absorver, armazenar e liberar o calor excessivo, através do controle proativo do calor. Atualmente a empresa detém quase 100 patentes referentes a esse tipo de material (OUTLAST, 2015; ELDER & BELL, 2005).

A lituana Garlita, especialista na produção de vestuário em malha, emprega a tecnologia Outlast na produção de suéter termorregulador, bem como desenvolve peças contendo microcápsulas de vitamina E (atividade antioxidante e regeneração da pele), e possui a linha de têxteis funcionalizados com nanopartículas de óxido de titânio para incorporação da propriedade anti-odor.

Uma das empresas pioneiras na comercialização de produtos para têxteis baseados em microcápsulas e nanocápsulas foi a CIBA Specialty Chemicals que desenvolveu uma linha de microcápsulas sob a marca registrada Encapsulance™ (DASTJERDI & MONTAZER, 2010; ELDER & TODD, 2005). Dentre os produtos desenvolvidos pela empresa podemos apontar as microcápsulas contendo PCM para termoregulação em têxteis e o Ciba Tinosan CEL, acabamento têxtil com tecnologia antimicrobiana. A empresa desenvolveu também o CIBATEX® OC-CLD, baseado na fixação de β -CDs na superfície têxtil, com propósito de controle de odores e confinamento de substâncias. Vale a pena ressaltar que a CIBA tem desenvolvido pesquisas que visam aplicação de microcápsulas contendo PCM em outras áreas além do setor têxtil, como em loções e cremes para pele, visando melhorar o efeito de vários ativos cosméticos, como fragrâncias, colorantes e óleos, permitindo a criação de uma nova classe de sistemas de liberação controlada para aplicação em produtos de cuidados pessoais (ELDER & TODD, 2005).

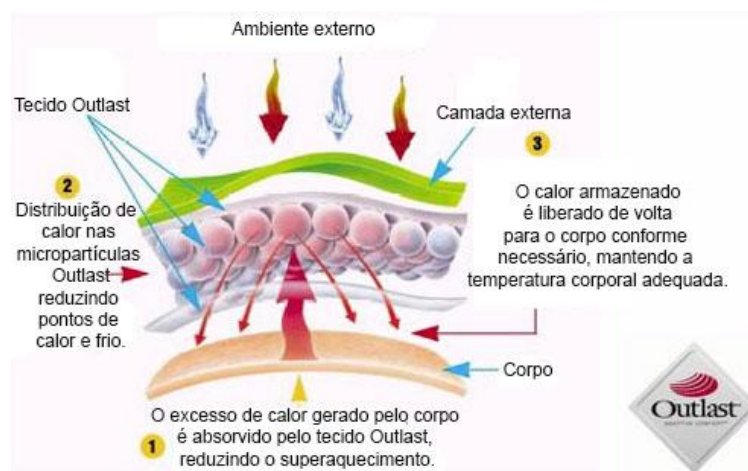


Figura 12: Mecanismo termorregulador tecnologia Outlast.

Fonte: Adaptada pela autora de OUTLAST, 2015.

3.7. Contribuição da presente pesquisa

Como foi apresentado acima, o processo convencional no qual são formados complexos de inclusão com CDs em têxteis, baseia-se principalmente na fixação das CDs no tecido (com auxílio de ácidos policarboxílicos, GMA, entre outros) para posterior inclusão do ativo nas cavidades. Entretanto, esse tipo de método oferece algumas desvantagens como redução das propriedades mecânicas do tecido, período longo para formação de complexo (24 h), dificuldade de controlar parâmetros, como quantidade de ativo fixado. Além disso, a reação para fixação da CD no têxtil pode bloquear a cavidade e impedir a posterior incorporação de ativos. Sendo assim, o caminho convencional em termos industriais, ainda é uma via de difícil reprodutibilidade.

Nesse sentido, o presente trabalho propôs diferentemente do caminho convencional, uma alternativa mais rápida, simplificada e controlada para funcionalização de têxtil com CDs. A partir da metodologia empregada para fixação de microcápsulas como lipossomos, mas ainda não aplicadas comumente com CDs, foram preparados previamente complexos de inclusão β -CD com óleo essencial e só depois esses foram fixados ao tecido com auxílio de uma resina própria para tecido. Assim a metodologia empregada oferece potencial para um processo mais acelerado e controlado

do que o empregado na via convencional, sendo possível maior controle da quantidade do componente ativo fixado, e não se fazendo necessário tempo de cura com aquecimento.

Uma estratégia intermediária, entre a rota mais dinâmica proposta e aquela convencionalmente investigada foi avaliada a partir da combinação de ácido itacônico, um ácido policarboxílico de difícil polimerização, mas com melhor custo-benefício em comparação ao BTCA, e resina. Tal estratégia visou aumentar tanto a eficiência de enxertia de CDs em têxtil de forma mais economicamente viável, bem como favorecer a polimerização do ácido itacônico, facilitando sua aplicação em têxtil.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Metodologia

A fixação da β -CD no têxtil, entendida no presente trabalho como passo fundamental para a modificação do tecido, foi investigada por 3 alternativas, denominadas rota 1, rota 2 e rota 3. Na rota 1, a β -CD foi fixada com uma resina específica para têxtil, e posteriormente o complexo β -CDOE foi incorporado no tecido pelo mesmo método. Na rota 2, a incorporação da β -CD ao têxtil foi investigada a partir da reticulação direta entre um ácido policarboxílico (ácido itacônico) e a celulose, porém com auxílio da resina. Já a rota 3 envolveu somente a reticulação direta por meio de ligações cruzadas entre ácidos policarboxílicos (ácido itacônico ou ácido cítrico) e a celulose, empregando hipofosfito de sódio como catalisador. A inclusão do componente ativo (óleo essencial) para incorporação da propriedade antimicrobiana foi realizada somente pela rota 1. Pelas rotas 2 e 3 objetivou-se preparar previamente o tecido através fixação da β -CD no têxtil, para futura inclusão do óleo nas cavidades das CDs fixadas, visando à formação de complexo β -CDOE *in situ*. A figura 13 apresenta o resumo da metodologia empregada.

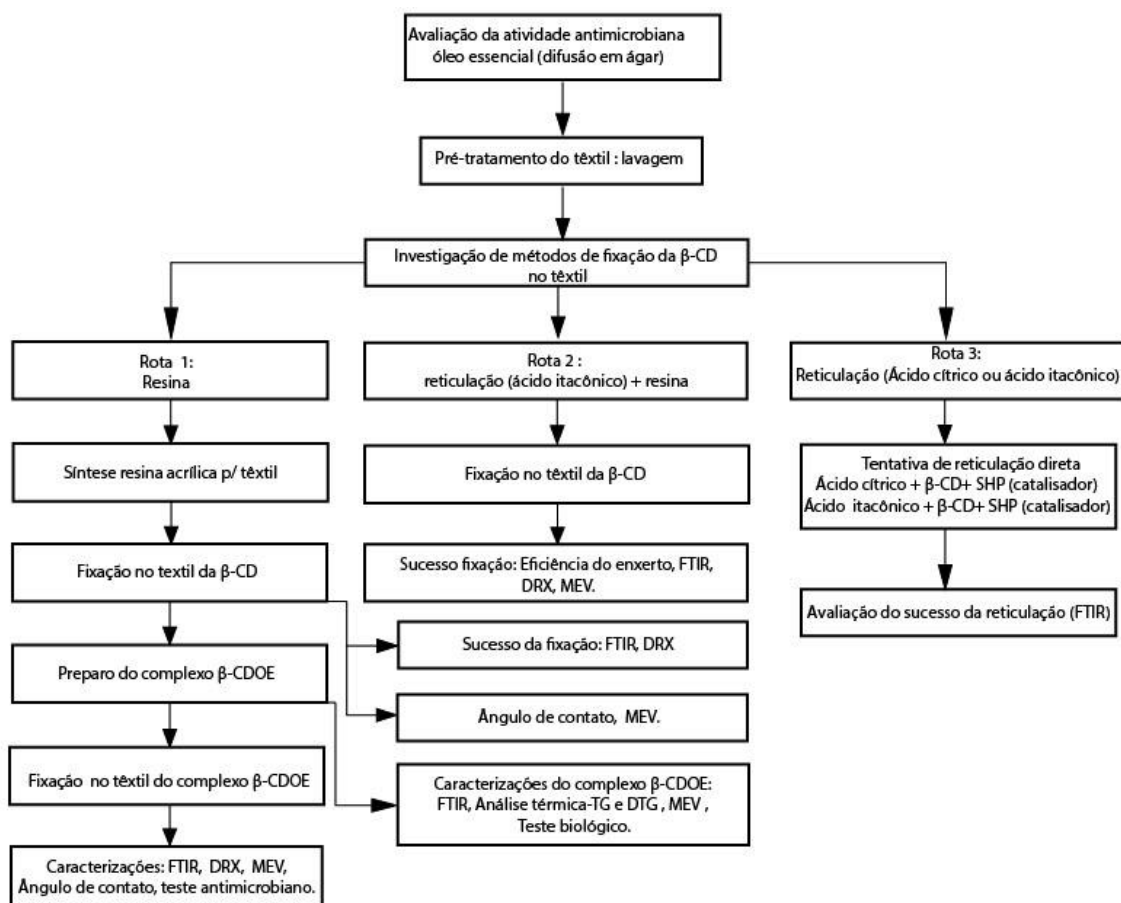


Figura 13: Esquema da metodologia empregada.

Fonte: Elaborada pela autora, 2015.

4.2. Materiais

Têxtil plano 100% algodão, gramatura de 196 g/m², armação sarja (Horizonte Têxtil), carbonato de sódio (Neon), óleo essencial de capim-limão (*Cymbopogon citratus*) (Ferquima), β-CD (Sigma Aldrich), álcool etílico (Synth), acrilato de etila (Sigma Aldrich), metacrilato de metila (Sigma Aldrich), metabissulfito de sódio (Sigma Aldrich), persulfato de amônio (Sigma Aldrich), nonilfenol etoxilado com grau de etoxilação de 30 - ULTRANEX NP 300 (Oxiten S/A), sulfato ferroso (Synth), ácido cítrico (Synth), ácido itacônico (Sigma Aldrich), hipofosfito de sódio (Synth). Os materiais foram utilizados sem purificação prévia.

4.3. Métodos

4.3.1. Pré-tratamento: lavagem

Primeiramente o têxtil foi lavado em solução aquosa contendo carbonato de sódio (2g L^{-1}) e detergente (5g L^{-1}), com objetivo de remover gomas e impurezas presentes no material. Em um balão de 250 mL de três bocas foram colocados 100 mL de água deionizada, e essa foi aquecida em manta até a temperatura de $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Feito isso o detergente foi adicionado, e após a sua total dissolução, foi acrescentado o carbonato de sódio. Quando a solução atingiu o ponto de ebulição, a amostra de têxtil foi imersa, sendo mantida sob aquecimento por 30 minutos. O tecido foi enxaguado com água corrente e água deionizada (último enxágue), seco em estufa a 90°C por 10 min e armazenado em recipiente fechado até o momento de uso.

4.3.2 Preparação do complexo β -CDOE

O complexo de inclusão β -ciclodextrina/óleo essencial (β -CDOE) foi preparado pelo método de complexação em solução, seguido de liofilização, conforme método adaptado de Aguiar et al. (2014). Inicialmente foram preparadas as soluções de partida do óleo essencial de capim limão dissolvido em etanol (concentração de $0,015\text{ mol L}^{-1}$) e da β -CD dissolvida em solução hidroalcoólica (1:2) aquecida a $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ (concentração de $0,018\text{ mol L}^{-1}$). Ambas foram misturadas e a solução resultante foi mantida sob agitação a 150 rpm durante 4 horas, à temperatura ambiente, utilizando banho reciprocante (Marconi, modelo MA093). A mistura ocorreu em recipiente fechado para evitar a evaporação do óleo. Finalizado o processo, o produto obtido foi congelado em nitrogênio líquido e liofilizado (Liotop, modelo L101) até completa remoção do solvente (24 h).

4.3.3. Fixação da β -CD no tecido de algodão pela rota 1

A fixação da β -CD no tecido de algodão pela rota 1 foi feita com auxílio de uma resina acrílica específica para aplicação em tecido, a partir da metodologia adaptada de Monllor, Bonet & Cases (2007). Para síntese da resina foram empregados: acrilato de etila (AE), metacrilato de metila (MMA), ácido itacônico (AI), metabissulfato de sódio (MBSS), persulfato de amônio (PSA), nonilfenol etoxilado com grau de etoxilação de 30 (ULTRANEX NP 300) e sulfato ferroso (II).

Para preparar a emulsão de polímero, foram utilizados balão de vidro de 250 mL com três bocas, manta de aquecimento, agitador mecânico digital, termômetro, e

sistema de admissão de nitrogênio gasoso. Inicialmente o surfactante foi dissolvido em água deionizada quente a uma concentração de 7,0% (m/v). Em seguida, uma mistura dos monômeros na proporção de 91: 6,5: 2,5 (AE: MMA: IA) foi adicionada a esta solução, seguido pela adição de solução aquosa de metabissulfito de sódio dando origem à pré-emulsão. Separadamente, o surfactante foi dissolvido em água deionizada quente (1,6% m/v) e a solução vertida para o reator, juntamente com parte da pré-emulsão (6% m/m). O sulfato ferroso (II) (catalisador), persulfato de amônio (PSA) (iniciador/oxidante) e metabissulfito de sódio (MBSS) (reductor), foram adicionados gradativamente. A temperatura subiu até atingir 45-50 °C quando foi estabilizada. Depois de cinco minutos, a pré-emulsão restante e uma solução de PSA (4% m/v) foram alimentadas, concomitantemente, gota a gota, com o auxílio de dois funis de separação. O tempo de alimentação foi fixado em 4 horas, com temperatura a 48-50 °C. No final da alimentação, a emulsão foi agitada durante 30 min., a 50 °C. A adição posterior de PSA (6% m/v) foi feita e a emulsão agitada durante 1 hora a 50 °C. Quando o processo terminou a temperatura desceu até a temperatura ambiente, e o conjunto de iniciadores foi adicionado para polimerizar os monômeros livres restantes. O teor total de sólidos (determinado por gravimetria) e o pH do látex foram ajustados para 45% (m/m) e 6,0, respectivamente (COTRIM, VILLANOVA, & AYRES, 2015).

Para aplicação no têxtil foi preparada uma mistura formada pela dispersão aquosa de β -CD (1% m/v) e o látex sintetizado, na proporção 1:1 (v/v). A amostra de têxtil de algodão (0,5 g) foi imersa nessa mistura e seca a temperatura ambiente (25°C).

4.3.4 Fixação do complexo β -CDOE no tecido de algodão pela rota 1

Para fixação do complexo β -CDOE no têxtil, foi empregado o complexo produzido via complexação em solução/liofilização (item 4.3.2.). A aplicação no tecido foi feita conforme o procedimento descrito no item 4.3.3 para a fixação da β -CD no têxtil, substituindo-se a β -CD pelo complexo β -CDOE.

4.3.5. Fixação da β -CD no tecido de algodão pela rota 2

Ibrahim et al. (2011) propuseram modificação de têxtil a partir de solução aquosa contendo ácido policarboxílico (ácido cítrico) como reticulante da celulose combinado a um ligante a base de acrilato, com objetivo de esterificar o tecido e

simultaneamente fixar pigmento. No presente trabalho essa metodologia serviu como base para modificar o têxtil celulósico, com as substituições do pigmento e ácido cítrico, empregados na metodologia original pela β -CD e ácido itacônico (AI) respectivamente.

De acordo com a literatura o ácido itacônico é um ácido policarboxílico difícil de polimerizar em condições normalmente empregadas para monômeros vinílicos (YANG, HU, & LICKFIELD, 2003). Dessa forma, buscando favorecer a reticulação da β -CD no têxtil celulósico através da utilização do AI, foi empregada a resina sintetizada em laboratório (item 4.3.3.) que contém em sua composição esse ácido policarboxílico.

Inicialmente, água deionizada (90,8 mL) foi aquecida a 60 °C. Sob agitação, foram adicionados surfactante (0,2g) e ácido itacônico (4,44 g) e esperou-se até que esse fosse completamente solubilizado. Acrescentou-se β -CD (3 g) e a temperatura foi reduzida até que chegasse a 25 °C (temperatura ambiente). Foram adicionados hipofosfito de sódio (0,6 g) e resina acrílica (1 g). O têxtil de algodão foi imerso na mistura (relação de banho 50:1) por 15 min e seco em estufa a 90 °C por 10 minutos. Após a secagem, as amostras foram levadas a estufa para cura nas temperaturas 180 °C e 190 °C, por 4 e 8 minutos. As amostras foram pesadas antes, após o processo de reticulação proposto e após a lavagem com água para avaliação da eficiência da enxertia dos têxteis modificados. A tabela 1 apresenta um resumo dos parâmetros empregados para fixação pela rota 2.

Referência	Tempo/temperatura secagem	Tempo/temperatura cura
TRDL/1	10 min/90 °C	4 min/180 °C
TRDL/2	10 min/90 °C	8 min/180 °C
TRDL/3	10 min/90 °C	4 min/190 °C
TRDL/4	10 min/90 °C	8 min/190 °C

Tabela 1: Parâmetros empregados na Rota 2.

4.3.6. Fixação da β -CD no tecido de algodão pela rota 3

O método de fixação permanente da β -CD na superfície do tecido pela rota 3 foi baseado na metodologia adaptada de Medronho et al. (2013), na qual a β -CD sem modificação foi fixada na fibra celulósica com auxílio de reação de ligações cruzadas (reticulação) promovida por um ácido policarboxílico na presença de hipofosfito de sódio como catalisador.

No presente estudo foram empregados 2 ácidos policarboxílicos, sendo eles o ácido itacônico (AI) e o ácido cítrico (AC), sendo investigadas duas temperaturas de cura (180 °C e 190 °C). Na tabela 2 é apresentado o resumo dos parâmetros empregados. Inicialmente o ácido policarboxílico (0,96 g) foi dissolvido em água 60 °C sob agitação (agitador magnético). Em seguida foi adicionado hipofosfito de sódio (0,17g) e β -CD (2,27 g). O têxtil (aproximadamente 0,5g) foi imerso nessa solução por 15 minutos. As amostras foram secas a 90 °C por 10 minutos e submetidas a processo de cura a 180 °C ou 190 °C, por 8 minutos.

Referência	Ácido policarboxílico	Tempo/temperatura secagem	Tempo/temperatura cura
TRD/AC1	Ácido cítrico	10 min/90 °C	8 min/180°C
TRD/AC2	Ácido cítrico	10 min/90 °C	8 min/190°C
TRD/AI1	Ácido itacônico	10 min/90 °C	8 min/180°C
TRD/AI2	Ácido itacônico	10 min/90 °C	8 min/190°C

Tabela 2: Resumo dos parâmetros empregados na rota 3.

4.4. Caracterizações

4.4.1. Atividade antimicrobiana do óleo essencial de capim-limão

A atividade antimicrobiana de óleos essenciais extraídos de uma mesma espécie de planta pode variar, o que se explica por diversos fatores como, por exemplo, o cultivo em regiões geográficas diferentes e processos distintos de extração do óleo (MACHADO et al., 2012). Com o propósito de avaliar a ação antimicrobiana do óleo essencial de capim-limão do fabricante FERQUIMA, selecionado a partir da literatura (WEISHEIMER, 2010) para o desenvolvimento da pesquisa proposta, o material foi testado inicialmente no laboratório Biologia Celular de micro-organismos-ICB-UFGM, contra a bactéria *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538P) e contra o fungo *Candida Albicans* (ATCC 10321), utilizando a metodologia adaptada de Machado e colaboradores (2012).

O método empregado foi difusão em ágar simples e saborraud. Sobre a superfície das placas foram semeadas dispersões microbianas e foram feitos poços de 5 mm de diâmetro interno (perfurador estéril), aos quais foram adicionados 25 μ L do óleo essencial de capim-limão. As placas preparadas foram deixadas em temperatura

ambiente por 30 min. para dispersão do óleo e, posteriormente incubadas a 35 °C por 24 h. A atividade antimicrobiana foi analisada através da observação da formação dos halos de inibição do crescimento microbiano. Os testes foram feitos em triplicata, utilizando o óleo como recebido do fabricante.

4.4.2. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O FTIR (Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier) é uma ferramenta utilizada para se obter o espectro infravermelho (IR), através do qual é possível identificar e determinar grupos funcionais, estrutura e conformação de macromoléculas, a partir do estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria (espectroscopia). As moléculas apresentam vibrações normais, ou seja, possuem movimento vibracional definido. A frequência das vibrações normais depende “da natureza do movimento, massa dos átomos, geometria da molécula, natureza das ligações químicas e ambiente químico/físico” (KAWANO, 2007). As vibrações normais podem ser do tipo estiramento de ligação, deformação angular e torção e podem dar origem às bandas vibracionais fundamentais, cujo número de onda costuma aparecer na região espectral abaixo de 4000 cm^{-1} . O ATR (Refletância Total Atenuada) é um acessório utilizado acoplado ao aparelho de FTIR para “se obter espectros IR de boa qualidade de polímeros em forma de filme, folha plana, chapa plana, líquido em solução” (KAWANO, 2007).

FTIR foi realizado com o propósito de verificar a formação do complexo β -CDOE pelo método empregado, o sucesso da fixação da β -CD no têxtil pelas 3 rotas investigadas e a fixação do complexo β -CDOE pela rota 1. Os espectros foram obtidos no aparelho Nicolet, modelo 6700, com cristal ZnSe no ATR, na faixa entre 4.000 e 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

4.4.3. Análise termogravimétrica (TG)

Para pesquisar o comportamento térmico do complexo foi realizada a análise termogravimétrica (TG), em uma termobalança Seiko Exstar 7200 (SII Nanotechnology Inc). As análises foram feitas empregando cerca de 5 mg de amostra em cadinho de platina, sob atmosfera de N_2 , com fluxo de 50 mL min^{-1} e razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Os termogramas foram obtidos entre 25 $^{\circ}\text{C}$ e 600 $^{\circ}\text{C}$.

4.4.4. Morfologia

A morfologia do complexo β -CDOE e dos têxteis modificados pelas três rotas propostas, foi investigada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para isso, as amostras foram previamente fixadas no suporte com auxílio de fita dupla-face de carbono e metalizadas com ouro. As micrografias foram obtidas utilizando uma voltagem de 10 kv e aumentos de 1000, 5000, 10000 e 15000 vezes. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura (Shimadzu modelo Vega 3LM).

4.4.5. Difração de raios- X (DRX)

A técnica de difração de raios-X permite o espalhamento coerente de raios X no plano cristalográfico da amostra e dessa forma é possível estudar a estrutura morfológica de um material. Tanto materiais sólidos como líquidos, podem apresentar-se espacialmente organizados em uma estrutura tridimensional regular e ordenada denominada cristal. A menor porção de um cristal é chamada célula unitária. Quando um feixe de raios X incide em um plano cristalino esse é capaz de difratá-los. A radiação refletida é detectada por um dispositivo que determina a intensidade dessa radiação. A medida do ângulo de difração permite determinar a cristalinidade ou o percentual de cristalinidade de um material (NETO, 2007).

Com o propósito de investigar mudança na cristalinidade dos têxteis modificados, bem como avaliar indiretamente a fixação da β -CD e do complexo β -CDOE no tecido funcionalizado pela rota 1, foram realizados ensaios de difração de raios X. Os difratogramas foram obtidos com auxílio de um difratômetro de raios X (Shimadzu, model XRD-7000) equipado com um alvo de cobre ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1.54 \text{ \AA}$) operando em 40 kV e 30 mA. As amostras foram escaneadas em uma taxa de 2° min^{-1} entre $2\theta=5$ e 80° .

4.4.6. Testes biológicos

A deterioração do têxtil por fungos pode quebrar a estrutura molecular do material, ocasionar mudanças no estágio de oxidação e grau de polimerização, tendo como resultados descoloração, diminuição da resistência mecânica e redução da durabilidade. Além de prejudiciais aos têxteis, fungos como mofos são extremamente danosos ao ser humano (ABDEL-KAREEM, 2010). Fungos podem facilmente ser

transportados para o substrato têxtil, por exemplo, através do ar devido à presença de conídios (esporos) nesse meio. Vários fatores ambientais influenciam a germinação de conídios e o posterior crescimento de hifa, como disponibilidade de água, temperatura, oxigênio e dióxido de carbono, pH, luz, e características do substrato. De acordo com a literatura (ABDEL-KAREEM, 2010), as condições mais favoráveis para o crescimento de fungos são: umidade relativa entre 65-80 %, e temperatura acima de 20 °C, sendo que esporos podem permanecer em estado dormente entre 0-70 °C, aguardando condições apropriadas para se desenvolver.

Com o objetivo de investigar a atividade antimicrobiana do têxtil modificado pela rota 1, bem como a atividade antimicrobiana do complexo β -CDOE foi desenhado por Alves³ um ensaio biológico ainda não descrito na literatura, que simulasse a condição real a qual um têxtil é submetido ao ataque microbiano. O fungo *Penicillium sp.* (figura 14) foi selecionado para o ensaio, uma vez que esse é apontado com um dos fungos dominantes em têxteis celulósicos biodeteriorados (ABDEL-KAREEM, 2010).

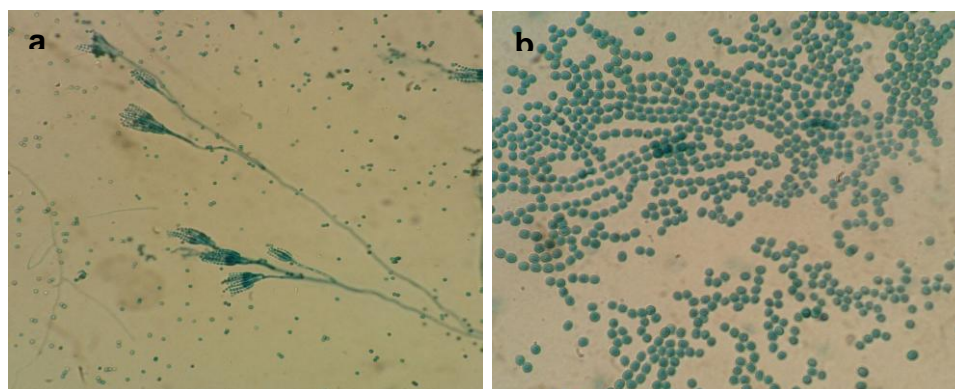


Figura 14: Imagens de microscopia óptica: *Penicillium sp.* (a), esporos *Penicillium sp.* (b).
Fonte: ALVES, 2015.

β -CD (10 mg), óleo essencial de capim-limão (25 μ L) e complexo β -CDOE (10 mg), foram colocados em poços separados de uma placa estéril de acrílico, de forma que o fundo de cada poço fosse coberto pelos materiais. 400 μ L de suspensão de esporos do fungo em água foram adicionadas em cada poço.

3 Viviane Alves Gouveia, professora Adjunta II da Universidade Federal de Minas Gerais (ICB - Departamento de Microbiologia), doutora em Ciências (USP), mestre em Ciências Biológicas (UFMG), graduação em Ciências Biológicas (UFMG). Realizou pós-doutorado na UNIFESP (2005 - 2007), no IRR - FIOCRUZ/ MG (2008), e Brown University - Division of Infectious Disease (2014).

Amostras de TP (tecido sem modificação), TRP (tecido coberto com resina), TRCD (tecido tratado com resina e β -CD) e TRCom (tecido tratado com resina e complexo β -CDOE) foram cortadas em círculos com aproximadamente 1,7 cm de diâmetro. Cada amostra foi colocada em um poço de uma placa de 24 poços. Foram empregadas duas placas estéreis de 24 poços (figura 15), sendo as amostras de uma placa submetidas à esterilização em UV por 15 minutos e as outras não. 400 μ L de suspensão de esporos do fungo em água ou 400 μ L de suspensão de esporos em YPD (meio de cultura) foram adicionadas aos poços.

As placas foram fechadas e mantidas em câmara úmida em temperatura ambiente (25 °C) por 96h. Após esse período as amostras foram acondicionadas em estufa a 37 °C por 11 dias. Ao fim desse prazo as amostras têxteis foram lavadas com água e investigadas por análise macroscópica e microscópica com propósito de avaliar se houve crescimento microbiano. Para cada placa empregada, o ensaio biológico foi realizado em triplicata para as amostras têxteis e em duplicata para o complexo.



Figura 15: Montagem do teste biológico nas placas de 24 poços.

Fonte: Elaborado pela autora, 2015.

4.4.7. Estimativa da eficiência de enxertia

A fim de avaliar a eficiência da enxertia (EE) da β -CD no têxtil pela rota 2, foi empregada a metodologia proposta por Abdel-Halim et al. (2014), na qual é utilizado como parâmetro o ganho de massa da amostra modificada, em relação a não modificada. A EE foi calculada a partir da equação 1.

$$EE(\%) = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100 \quad (1)$$

Onde m_f é relativo a massa do têxtil modificado e m_i a massa inicial do tecido antes da modificação.

4.4.8. Medida de ângulo de contato

Para verificar a molhabilidade do têxtil modificado pela rota 1, foi realizada a medida do ângulo de contato. Quando uma gota de um líquido, mais comumente a água, repousa sobre uma superfície plana horizontal sólida, o ângulo de contato é medido no ponto em que a interface líquido-vapor encontra a superfície sólida, traçando-se a tangente nesse ponto (fronteira trifásica) (figura 16) (CHOI et al., 2009). De modo geral, quanto maior o valor do ângulo de contato menor a molhabilidade da superfície até a situação em que o ângulo de contato se torna zero para superfícies que molham completamente (figura 17).

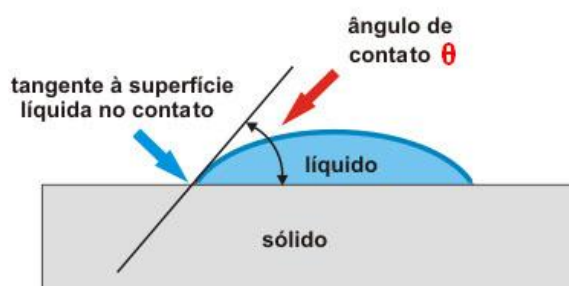


Figura 16: Diagrama que mostra o ângulo de contato θ entre uma gota líquida e uma superfície plana horizontal.

Fonte: Domínio público.

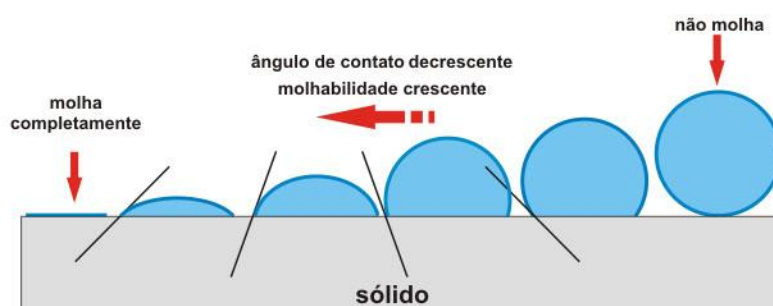


Figura 17: Diagrama que mostra a relação do ângulo de contato θ com a molhabilidade da superfície.

Fonte: Domínio público.

As medidas de ângulo de contato foram realizadas com auxílio de um goniômetro DIGIDROP-DI (GBX Instruments). Os resultados representam as médias entre os ângulos direito e esquerdo, obtidos após deposição de gotas com volume padronizado (10 μ L), sobre amostras de tecido com dimensões de 2 cm x 2 cm. Foram

feitas três medições consecutivas, à temperatura ambiente, empregando o modo Surface Energy do software, que permite a medida direta do ângulo de contato (em graus).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Atividade antimicrobiana do óleo essencial de capim-limão

Através da metodologia experimental empregada, foi verificada a formação de halo de inibição contra as cepas testadas. Dessa forma confirmou-se a viabilidade da utilização do óleo essencial de capim-limão da fabricante Ferquima com propósito antimicrobiano. Na figura 18 pode ser observado o halo de inibição (b) contra *Candida Albicans* (a).

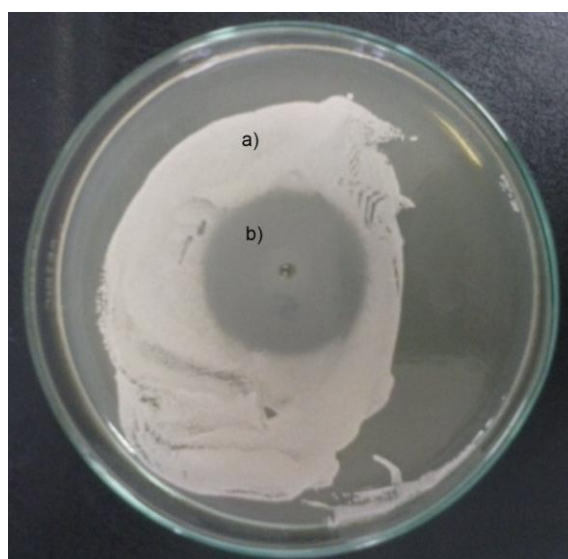


Figura 18: Ação antimicrobiana do óleo essencial de capim-limão: *Candida Albicans* (a) e halo de inibição (b).

Fonte: Elaborada pela autora, 2015.

5.2. Complexo β -CDOE

5.2.1. Preparo do complexo

O complexo foi preparado pelo método de complexação em solução, que consiste na agitação da mistura líquida contendo a molécula a ser incluída (hóspede) e a β -ciclodextrina (hospedeira), durante período de tempo adequado. A técnica de agitação pode ser realizada em agitadores do tipo magnético, agitador mecânico, agitador orbital ou em ultrassom, na presença ou ausência de banho-maria.

Uma das principais características das ciclodextrinas que determina a formação do complexo de inclusão é a presença de uma cavidade hidrofóbica, cujo diâmetro varia

conforme o tipo de ciclodextrina. Tal parâmetro, juntamente com a constante de associação, governam a estequiometria da complexação, dada pela relação entre o número de moléculas hóspedes e hospedeiras, G:H (*guest:host*). Conforme Veiga et al. (2006), as relações estequiométricas mais usuais para os complexos são 1:1 e 1:2 e, a maioria das moléculas hóspedes complexadas com β -CD deve possuir massa molar compreendida entre 100 e 400 Daltons. Uma vez que o citral, componente majoritário do óleo essencial de *Cymbopogon citratus*, possui massa molar de 152,24 g/mol e que o complexo foi preparado com o óleo essencial e não com o citral isolado, as quantidades empregadas para a complexação (0,015 mol/L de óleo essencial e 0,018 mol/L de β -CD) podem ser consideradas adequadas. Rungsardthong et al. (2011) prepararam complexos de diferentes tipos de ciclodextrinas com o citral do óleo essencial de capim limão e, após análise da cinética de complexação, consideraram ideal a relação citral: β -CD de 1:2.

5.2.2. FTIR – Complexo

O espectro do óleo essencial puro (figura 19) apresentou bandas nas regiões de 2930 cm^{-1} , 1680 cm^{-1} , 1445 cm^{-1} e 1378 cm^{-1} , todas relatadas na literatura como diagnósticas do óleo essencial de capim limão. A banda forte na forma de tripleto, entre 3000 e 2800 cm^{-1} , pode ser atribuída a grupos metílicos (CH_3), metilênicos (CH_2) e metínicos (CH), confirmados pelo dubleto próximo a 1370 cm^{-1} , equivalente às deformações angulares destes grupos. A banda intensa presente entre 1600 e 1700 cm^{-1} é característica da carbonila (C=O). Tais achados estão em conformidade com aqueles descritos na literatura para o óleo essencial de capim limão (GUIMARÃES, 2007; RESTREPO et al., 2009; NUR AIN, DIYANA, & ZAIBUNNISA, 2011). Substâncias com ligações C-O presentes, oriundas da degradação do óleo essencial, emitem sinais no infravermelho na região de 1000 a 1300 cm^{-1} e os mesmos não foram observados.

A análise do espectro de absorção na região do infravermelho da β -ciclodextrina (figura 20) também evidenciou a existência de modos vibracionais característicos da mesma: banda próxima a 3300 cm^{-1} , referente ao estiramento (OH); banda fraca em 2930 cm^{-1} , atribuída ao estiramento (C-H); banda fraca a 1645 cm^{-1} , atribuída à vibração C=C em anéis aromáticos; e, banda próxima a 1030 cm^{-1} , característica do estiramento (C-O-C), referente à ligação α -(1-4) da ciclodextrina.

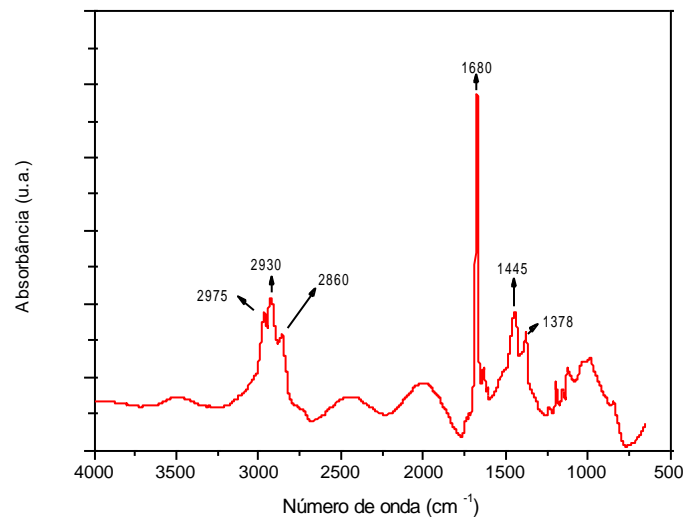


Figura 19: Espectro de FTIR do óleo essencial de capim-limão.
 Fonte: Elaborado pela autora, 2015.

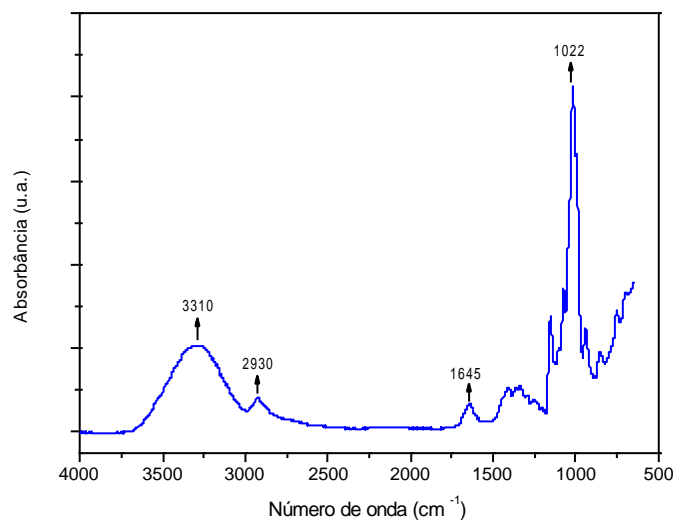


Figura 20: Espectro de FTIR β-CD.
 Fonte: Elaborado pela autora, 2015.

Após preparação do complexo pode ser observada no espectro (figura 21) atenuação das bandas do óleo essencial. Nota-se supressão do tripleto entre 3000 e 2800 cm^{-1} , bem como o acoplamento das bandas a 1645 cm^{-1} (β - ciclodextrina) e 1680 cm^{-1} (citral), que surge como banda fraca a 1656 cm^{-1} . As bandas a 3280 e 2930 cm^{-1} presentes na β -ciclodextrina são observadas no complexo bem como a banda a 1022 cm^{-1} . Resultados semelhantes foram encontrados por Weishemeir et al (2010), que prepararam micropartículas contendo β -ciclodextrina e óleo essencial de *Cymbopogon*

citratus e relataram o deslocamento da banda a 1642 cm^{-1} , característica da β -CD, para um número de onda maior 1653 cm^{-1} , em decorrência da forte absorção do citral a 1670 cm^{-1} . Tais achados sugerem a ocorrência de interações intermoleculares entre a β -ciclodextrina e óleo e encontram-se de acordo também com aqueles encontrados por Restrepo et al (2009), que preparam complexos de inclusão do óleo essencial do capim limão com a β -ciclodextrina, empregando a técnica de CO_2 supercrítico.

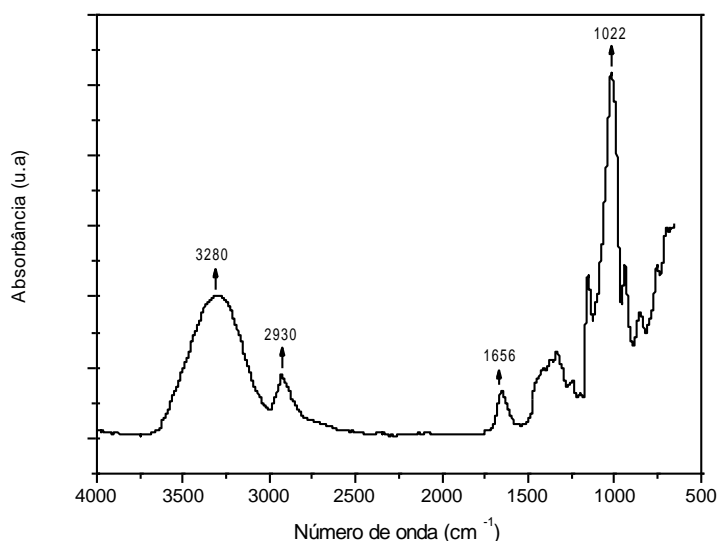


Figura 21: Espectro de FTIR do complexo β -CDOE.

Fonte: Elaborado pela autora, 2015.

Após a subtração do espectro da β -CD do espectro do complexo (figura 22, espectros a-subtração, b- óleo), as bandas diagnósticas do óleo mencionadas anteriormente foram encontradas no espectro. A banda em torno de 1670 cm^{-1} característica do citral (WEISHEMEIR et al., 2010), componente majoritário do óleo essencial de capim-limão, foi verificada no espectro. Os resultados encontrados corroboram para a confirmação de que o óleo essencial foi incorporado na cavidade da β -CD.

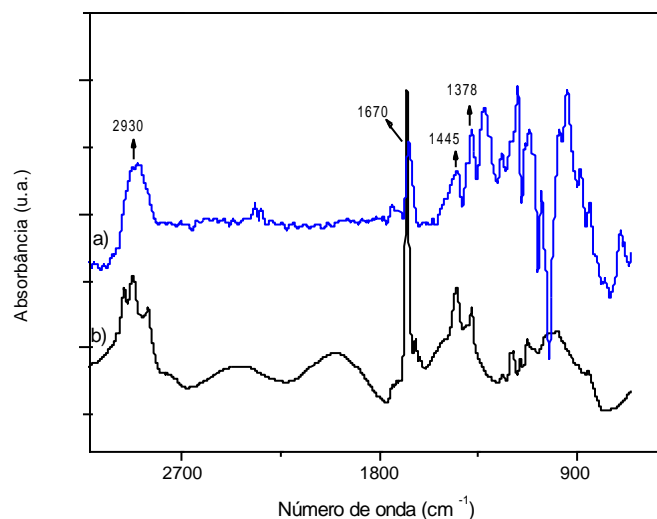


Figura 22: Espectro de FTIR da subtração: subtração (a) e óleo (b).

Fonte: Elaborada pela autora, 2015.

5.2.3. Caracterização por termogravimetria - TG, DTG

A curva TG da β -ciclodextrina pura apresentou dois estágios de decomposição. O primeiro pode ser visto em temperatura próxima a 90 °C, como um declive acentuado e é referente à perda de 14% de massa, relativa à liberação de água. Estas moléculas de água encontram-se presentes entre as moléculas das β -ciclodextrina, na forma de água livre e, nas cavidades das β -ciclodextrinas, mantendo a estrutura cristalina das mesmas. A temperatura relatada para evaporação destas moléculas compreende-se entre 30 °C e 130 °C (BURGOS, OKIO, & SINISTERRA, 2003). Em valores de temperatura entre 120 °C e 280 °C, a amostra se mantém estável. Em temperatura próxima a 320 °C ocorre perda de 77% de massa, que pode ser atribuída à decomposição da β -CD. Na curva DTG da β -CD, dois picos podem ser observados: o primeiro próximo a 91 °C e o segundo, próximo a 320 °C. Os resultados da TG e DTG da β -CD pura estão de acordo com aqueles relatados (LIU et al., 2003; MENEZES et al., 2012; DEORSOLA, MOTHÉ, & OLIVEIRA, 2014). De maneira geral, os perfis de TG e DTG dos óleos essenciais não revelam um platô indicativo de estabilidade térmica, mas, uma ligeira e constante inflexão a partir da temperatura de 25 °C. Para o óleo de capim limão, a temperatura relatada para o fim da evaporação é próxima de 180 °C (MARTINS et al., 2011).

Após complexação entre o óleo essencial e a β -CD, é observada uma inflexão constante na curva TG do complexo a partir de 25 °C, indicativa da perda de 8% de massa, referente à água e evaporação do óleo a partir da cavidade da β -CD. Entre 120 °C e 280 °C, perda gradual de 5% de massa pode ser atribuída à liberação do óleo essencial do complexo. O último evento observado refere-se à perda de massa de 87%. Tais eventos são típicos nos complexos de inclusão dos óleos essenciais e foi relatada por Menezes et al. (2012), ao prepararem complexos entre o geraniol e a β -CD. Na curva DTG do complexo, supressão do pico a 91 °C da β -ciclodextrina e um ligeiro deslocamento do segundo para a temperatura de 324 °C podem ser observados. As imagens das curvas TG e DTG da β -ciclodextrina e do complexo podem ser vistas na figura 23.

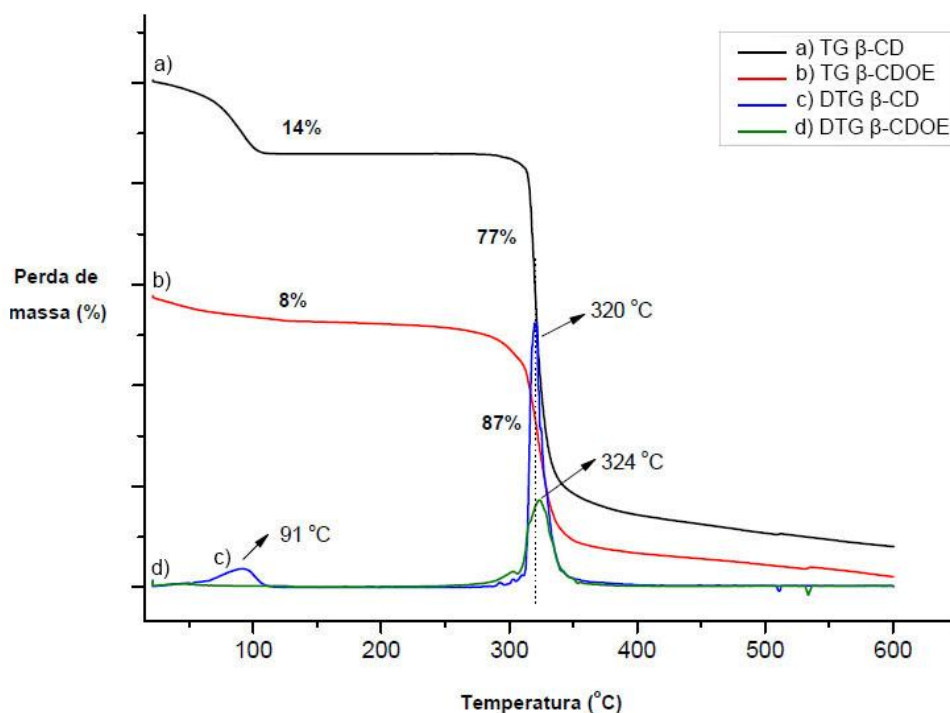


Figura 23: Curvas TG e DTG da β -ciclodextrina e do complexo (β CDOE) em atmosfera de nitrogênio (50 mL/min) e razão de aquecimento de 10 °C.
Fonte: VILLANOVA, 2015.

Os resultados obtidos nas análises termogravimétricas realizadas sugerem o sucesso na complexação entre o óleo essencial de capim limão e a β -CD na razão molar de 0,015:0,018 mol L⁻¹ (citrál: β -CD).

5.2.4. Morfologia do complexo

A técnica de microscopia eletrônica de varredura permite definir qualitativamente a formação dos complexos de inclusão através da avaliação direta da morfologia e tamanho das partículas. A análise é feita mediante comparação entre os materiais de partida puros, da mistura física de ambos e do complexo de inclusão. Quando este último se forma, a imagem deixa de apresentar componentes distintos e passa a apresentar somente um, diferente do original (FREITAS et al., 2012). As fotomicrografias da β -CD pura e do complexo β -CD:óleo essencial podem ser vistas na figura 24.

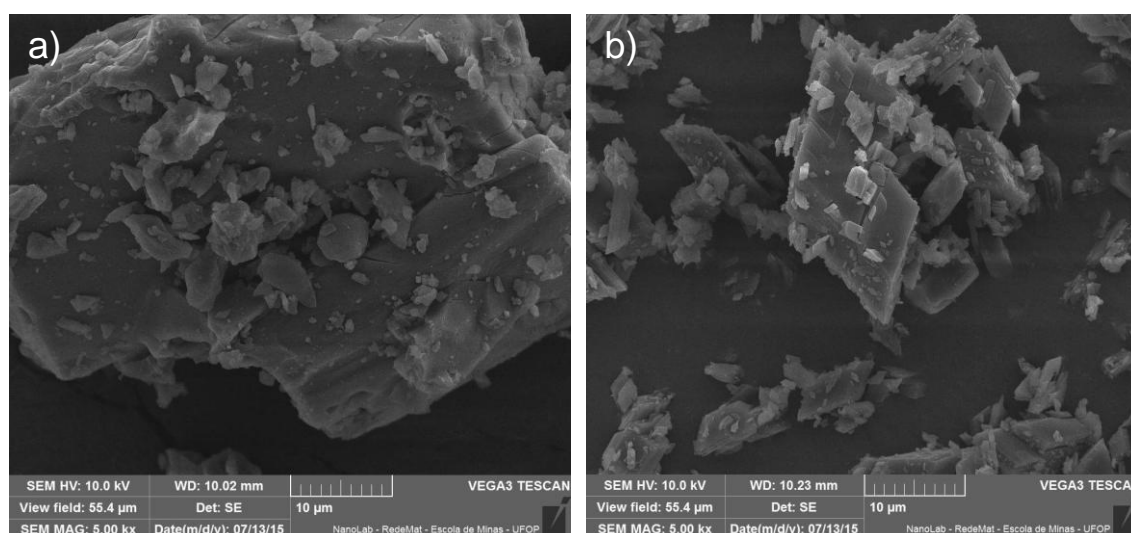


Figura 24: Micrografias β -CD (a) e Complexo β -CDOE (b).

Fonte: Elaborada pela autora, 2015.

Na avaliação das imagens obtidas observa-se que a β -ciclodextrina apresentou estrutura típica, na forma de paralelogramos monoclinicos, com superfície e contornos bem definidos e dimensões elevadas. A análise das fotomicrografias dos complexos indica a formação de agregados com tamanho de partícula muito reduzido quando comparadas com a β -ciclodextrina pura. A análise das imagens corrobora para a comprovação do sucesso da complexação. Diversos autores relatam o uso da técnica de microscopia eletrônica de varredura na caracterização dos complexos de inclusão e sugerem que a perda da morfologia original dos componentes e a formação de uma única fase com morfologia diferenciada são indicativos da complexação (FERNANDES, VIEIRA, & VEIGA, 2002; SAUCEAU, RODIER, & FAGES, 2008; DING et al., 2010; ROJAS-MENAS, LOPES-GONZÁLES, & ROJAS-FERNANDES, 2015).

5.2.5. Ensaio Biológico - Complexo

Após 15 dias de ensaio biológico, as placas contendo amostras de β -CD pura (pó), óleo essencial (líquido) e complexo β -CDOE (pó) foram analisadas. Foi verificado que nos poços contendo β -CD, empregada como controle, houve crescimento fúngico (figura 25-a). Nos testes do complexo β -CDOE não foi verificado crescimento microbiano (figura 25-b). Tais dados são indicativos do sucesso da complexação, e sugerem também que o processo de formação do complexo não prejudicou a propriedade antimicrobiana do óleo. Embora óleo puro seja um ativo extremamente volátil os testes do não apresentaram desenvolvimento fúngico, provavelmente devido ao fato dos poços terem permanecido lacrados durante o período do ensaio biológico, o que pode ter impedido a volatilização e conseqüentemente contribuído para conservação da atividade antimicrobiana (figura 25-c).

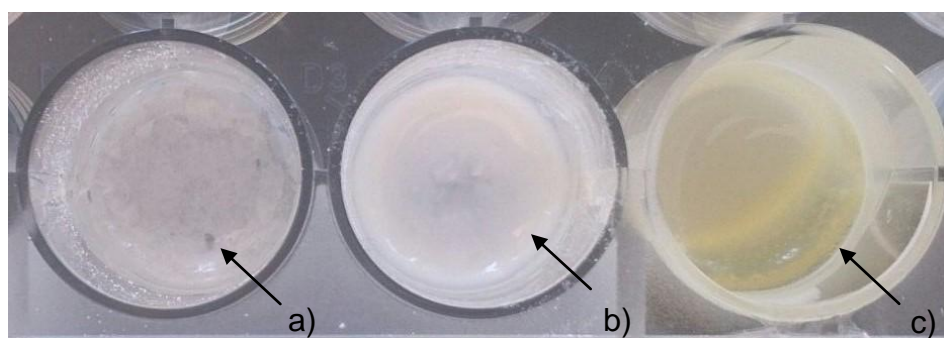


Figura 25: Teste biológico: crescimento fúngico na β -CD (camada acinzentada) (a), atividade antimicrobiana do complexo (b) e do óleo essencial (c).

Fonte: Elaborada pela autora, 2015.

Hill, Gomes & Taylor (2013) verificaram que a formação de complexos β -CD com vários óleos essenciais, contribuiu para o aumento da eficácia antimicrobiana dos óleos essenciais quando comparados aos ativos não complexados. Segundo esses autores, as ciclodextrinas podem proteger da oxidação e volatilização óleos essenciais usados como agentes antimicrobianos, permitindo eficácia prolongada sob uma vasta gama de condições ambientais. Kayaci et al. (2014) reportaram que nanofibras contendo complexo de inclusão CD-geraniol, perderam apenas 10% do óleo complexado após 24 meses, tendo sido a durabilidade prolongada do geraniol atribuída à inclusão na CD, devido à capacidade da CD de proteger as moléculas por elas hospedadas da evaporação, degradação e oxidação.

5.3. Rota 1

5.3.1. FTIR rota 1

Através da análise de FTIR as principais bandas nos espectros tanto para o tecido sem modificação (TP) (figura 26) como para β -CD (figura 20), foram encontradas nas regiões: 3300-3500 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento OH; 2850-2900 cm^{-1} , relativa ao estiramento simétrico C-H e 1640 cm^{-1} relacionada à deformação angular O-H (ABIDI, CABRALES & HAIGLER, 2014; DONG et al., 2014; ABDEL-HALIM et al., 2010). Segundo Dong e colaboradores (2014) a semelhança entre os espectros da β -CD e da celulose se deve ao fato de ambos serem formados por unidades de glucose, que possuem uma série de grupos hidroxila.

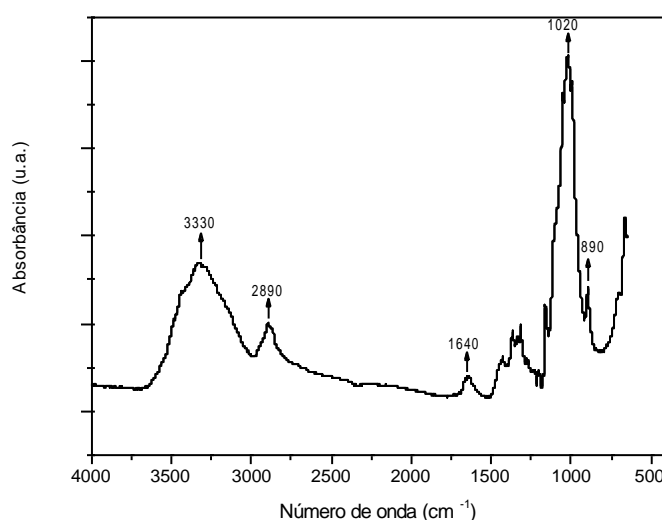


Figura 26: Espectro de FTIR do tecido sem modificação (TP).
Fonte: Elaborado pela autora, 2015.

Após a subtração (figura 27, espectro a) do espectro TRCD (têxtil modificado com resina e β -CD) dos espectros do TP e da resina pura, o espectro resultante (figura 27, espectro b) também apresentou as principais bandas relativas à β -CD. Tal resultado sugeriu que a resina sintetizada seria adequada para fixação da β -CD e do complexo ao tecido.

Foi observado que o espectro do TRCom (têxtil modificado com resina e complexo β -CDOE) (figura 28, espectro b) se sobrepôs ao espectro do TRCD (figura 28, espectro a), o que sugere que o óleo tenha sido protegido no interior da cavidade. Os resultados encontrados por Abdel Halim et al. (2010) corroboram para essa hipótese.

Segundo esses autores a superposição dos espectros de têxtil modificado com β -CD incorporado e não incorporado com diacetato de clorexidina mesmo na região da impressão digital, e a diferença desses espectros do espectro do fármaco puro foram considerados indicativos da presença do complexo no têxtil modificado.

Vale ressaltar que uma vez que a fixação química da β -CD só ocorre a elevadas temperaturas, a fixação proposta na rota 1 foi uma mistura física entre a β -CD e/ou complexo com o substrato têxtil.

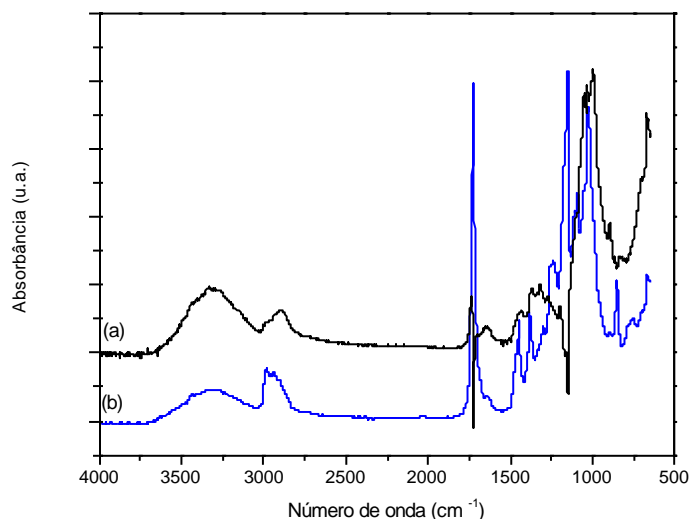


Figura 27: Espectros de FTIR subtração (a) e β -CD (b).
Fonte: Elaborado pela autora, 2015.

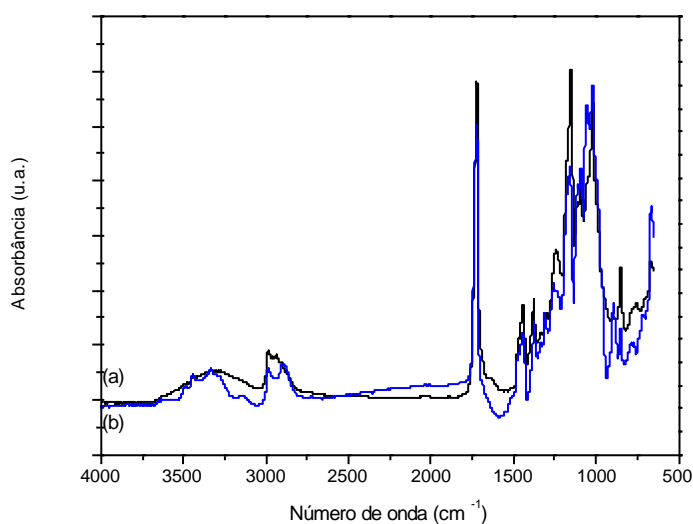


Figura 28: Espectros de FTIR TRCD (a) e TRCom (b).
Fonte: Elaborado pela autora, 2015.

5.3.2. Morfologia

Na micrografia do TP (figura 29-a) foi observado o aspecto liso, uniforme e a largura regular das fibras de algodão, características em concordância com o relatado na literatura (ABDEL-HALIM et al., 2010; HEBEISH et al., 2008; MOHAMED, EL-SHEIKH, & WALY, 2014).

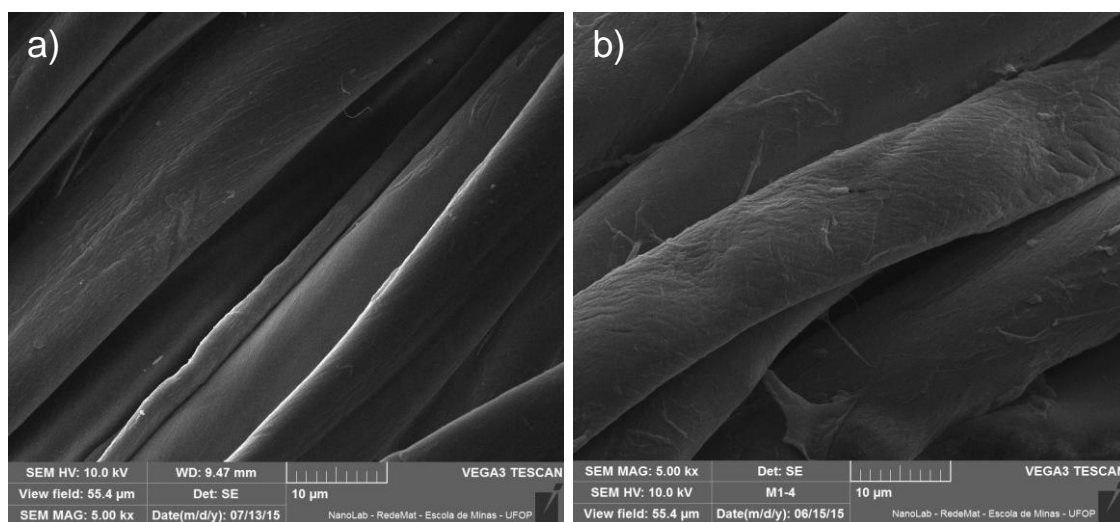


Figura 29: Micrografias TP (a) e TRP (tecido + resina) (b).

Fonte: Elaborada pela autora, 2015.

A adição da resina no têxtil, amostra TRP (figura 29-b), modificou a morfologia do material em relação ao TP. As fibras assumiram aspecto menos uniforme com variação na seção transversal, indicando que a distribuição da resina na superfície não se deu de maneira uniforme. Algumas regiões de uma mesma fibra apresentaram-se mais achatadas do que outras. Foi verificado também que a resina preencheu alguns espaços existentes entre as fibras.

Em comparação ao TRP, o TRCD (figura 30-a) apresentou deposição de algumas partículas na superfície das fibras o que sugere a presença da β -CD. Na micrografia do TRCom (figura 30-b) as fibras ficaram mais unidas, com os espaços existentes entre elas preenchidos pela resina. Foi verificada também a deposição de partículas ao longo da fibra, o que indica a presença do complexo β -CDOE no material. Salün et al. (2010) reportaram achado semelhante em têxtil modificado com microcápsulas de PCM fixadas ao substrato têxtil através de ligante de poliuretano.

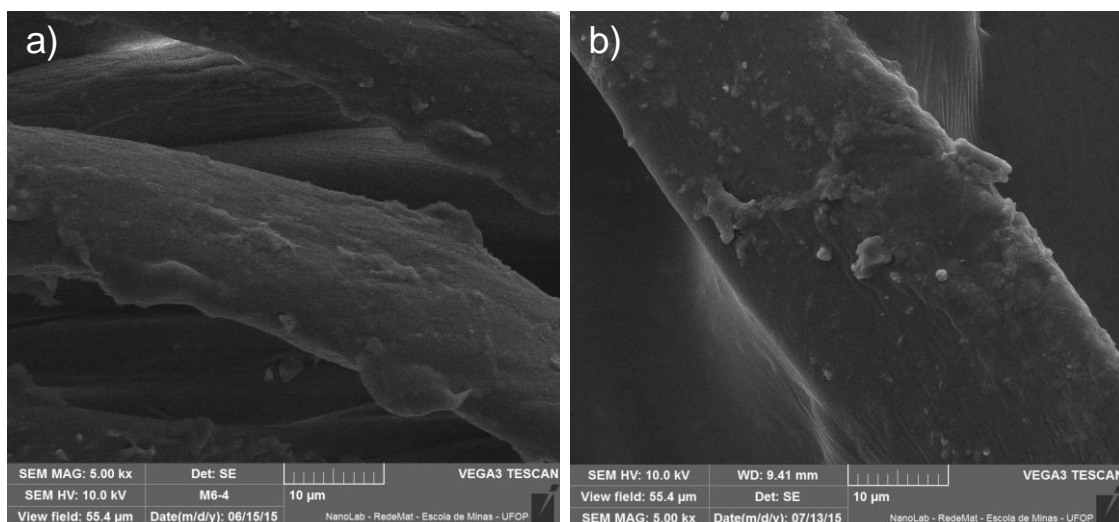


Figura 30: Micrografias TRCD (a) e TRCom (b).

Fonte: Elaborada pela autora, 2015.

5.3.3. Molhabilidade

O emprego de agentes ligantes poliméricos como método de fixação de microcápsulas apresenta alguns inconvenientes, uma vez que a quantidade necessária para obter ligação permanente pode alterar as propriedades do tecido, tais como a maciez, permeabilidade ao ar, respirabilidade, elasticidade, resistência térmica e permeabilidade a umidade (SALAÜN et al, 2010). Dessa forma, com o propósito de investigar o impacto do acabamento proposto em relação à sensibilidade a umidade, foi realizada medidas de ângulo de contato (AC). Porém é importante ressaltar, que a determinação exata do ângulo de contato é dificultada, devido às características morfológicas inerentes à superfície do tecido (ERASMUS & BARKHUYSENA, 2009).

Foi observado que ao depositar a gota de água na superfície do tecido sem modificação (TP) essa foi completamente espalhada, portanto, o ângulo de contato (AC) foi considerado como 0° , o que demonstrou o caráter totalmente hidrofílico do material (XUE et al., 2008).

Com a adição do agente ligante (TRP) houve diminuição da hidrofiliidade em relação ao TP, com AC em torno de $68,7^\circ$. O TRP (figura 31-a) também se apresentou mais hidrofóbico que o filme de resina pura (FRP) (figura 31-b), uma vez que o AC desse foi em torno de $36,78^\circ$. A alteração em relação à molhabilidade do TRP pode ser relacionada não exclusivamente a adição da resina que possui menos afinidade com a água do que o TP, mas a forma como agente ligante penetrou e cobriu a superfície do

material. Uma hipótese é que esse tenha vedado pelo menos parcialmente os poros das fibras e preenchido os espaços existentes entre as fibras e os fios, reduzindo a deposição de água na superfície, diminuindo a hidrofiliidade. Salaün e colaboradores (2010) relataram que o aumento na adição de ligante de poliuretano em têxtil vedou os poros dos tecidos e/ou preencheu os espaços vazios e as cavidades intersticiais, diminuindo drasticamente a permeabilidade ao ar, até a obtenção de um substrato impermeável.

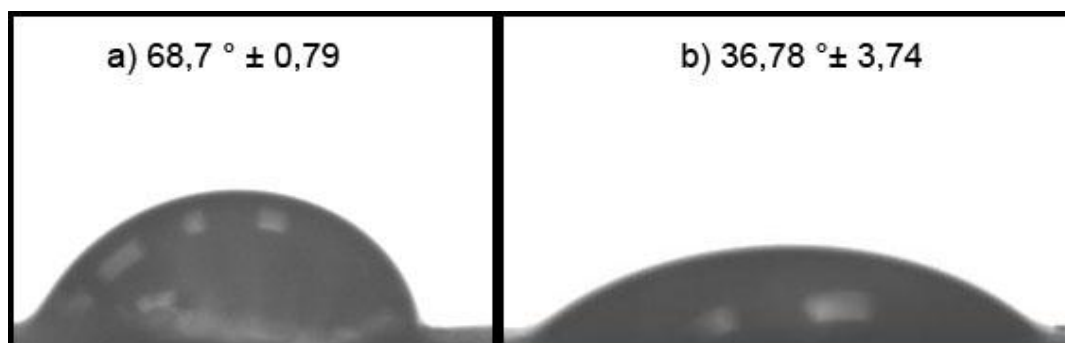


Figura 31: Medidas dos ângulos de contato TRP (a) e FRP (b).

Fonte: Elaborada pela autora, 2015.

A adição da β -CD ao tecido (TRCD) foi relacionada à redução na hidrofiliidade em relação ao TRP, com AC em torno de $80,61^\circ$ (32-a), o que pode estar relacionado ao aumento na rugosidade da superfície. Segundo Mohamed, El-Sheikh & Waly (2014) a fixação de nanopartículas ZnO na superfície de têxtil de algodão, contribuiu para aumento da hidrofobicidade de têxtil devido ao aumento da rugosidade da superfície. Xue et al (2008) apontaram que o aumento da rugosidade na superfície do têxtil, decorrente da aplicação de *coating* com nanopartículas de titânio, contribuiu para o aumento do ângulo de contato.

Nazi et al. (2012) relataram AC de aproximadamente 88° em têxtil enxertado com β -CD reativa (β -CD itaconada) sem a presença de agente ligante. Essa diferença entre o relatado na literatura e o verificado no presente trabalho pode ser relacionada aos diferentes métodos de fixação empregados bem como a dificuldade em avaliar de forma precisa a sensibilidade à água de um material têxtil através de apenas um método (MOHAMED, EL-SHEIKH, & WALY, 2014).

Já o têxtil modificado com o complexo β -CDOE (TRCom) (figura 32-b) apresentou AC de aproximadamente $86,87^\circ$, demonstrando comportamento ligeiramente

menos hidrofílico que o TRCD. Acredita-se que essa mudança se deva à presença do componente hidrofóbico (óleo essencial) no interior da cavidade. Nazi et al. (2012) verificaram que têxteis de algodão contendo β -CD e tratados com o componente super hidrofóbico ciclo hexano demonstraram comportamento mais hidrofóbico quando comparados a têxteis contendo apenas β -CD, devido à incorporação de moléculas hidrofóbicas.

Embora tenha havido redução da hidrofiliabilidade do material, podemos apontar que esse conservou seu caráter predominantemente hidrofílico, propriedade importante da fibra, uma vez que não foram verificados ACs maiores que 90° .

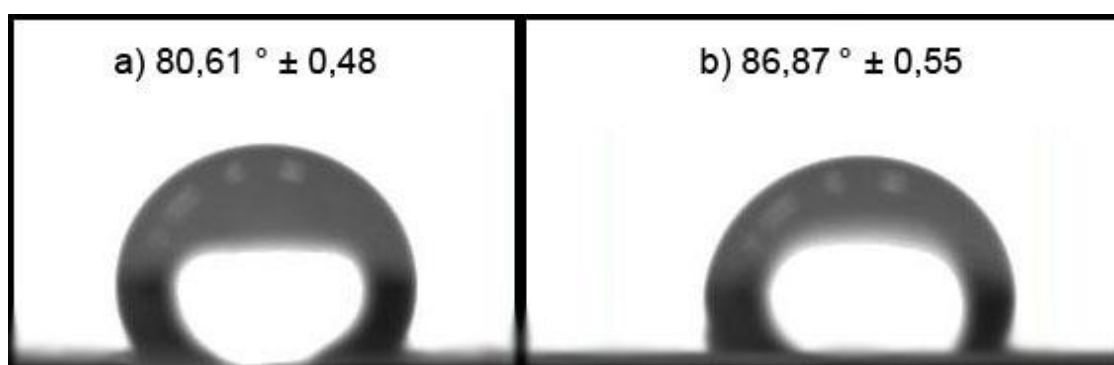


Figura 32: Medidas dos ângulos de contato TRCD (a) e TRCom (b).

Fonte: Elaborada pela autora, 2015.

5.3.4. Difração de raios- X rota 1

Com o propósito de avaliar o sucesso da fixação da β -CD e do complexo β -CDOE na superfície têxtil, amostras de TRCD e TRCom, bem como de β -CD e TRP, foram investigadas através difração de raios-X.

O difratograma da β -CD (figura 33) apresentou picos estreitos e intensos, o que de acordo com a literatura é indicativo da estrutura cristalina desse polissacarídeo (ARAÚJO, 2011; ZARIF et al., 2013; HASHEM et al., 2013). Segundo Kayaci et al. (2014) esse grau de cristalinidade corresponde ao empacotamento do tipo cadeia característico da β -CD. Já o TRP (figura 34) apresentou apenas um pico largo, o que segundo Liu et al. (2013) pode ser associado à estrutura amorfa.

Ao modificar o têxtil através da adição de resina e β -CD observou-se que o TRCD (figura 35) apresentou estrutura menos amorfa que o TRP, mas menos cristalina que a da β -CD. Foi verificado um pico intenso relacionado à porção cristalina ($2\theta=22^\circ$)

sob o qual existe um halo significativo decorrente da fração amorfa. A ocorrência de alguns picos nos seguintes ângulos de difração (2θ) 16° , 22° e 34° , também encontrados no difratograma da β -CD pura pode ser considerada um indicativo da presença da β -CD no têxtil e do sucesso da fixação.

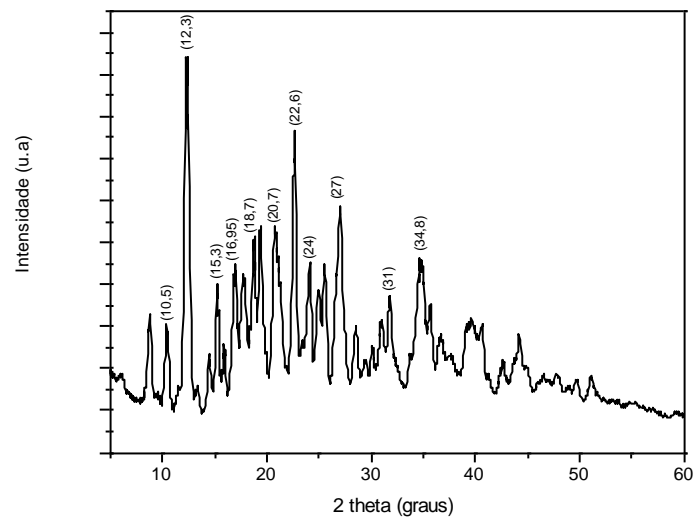


Figura 33: Difração de raios-X da β -CD.

Fonte: Elaborada pela autora, 2015.

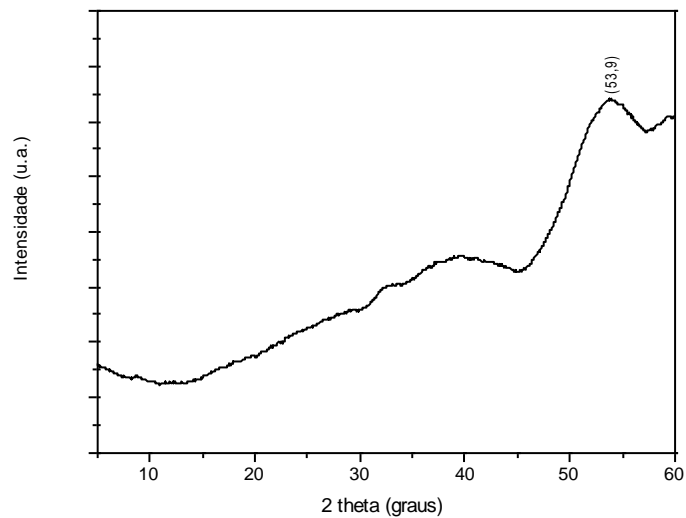


Figura 34: Difração de raios-X do TRP.

Fonte: Elaborado pela autora, 2015.

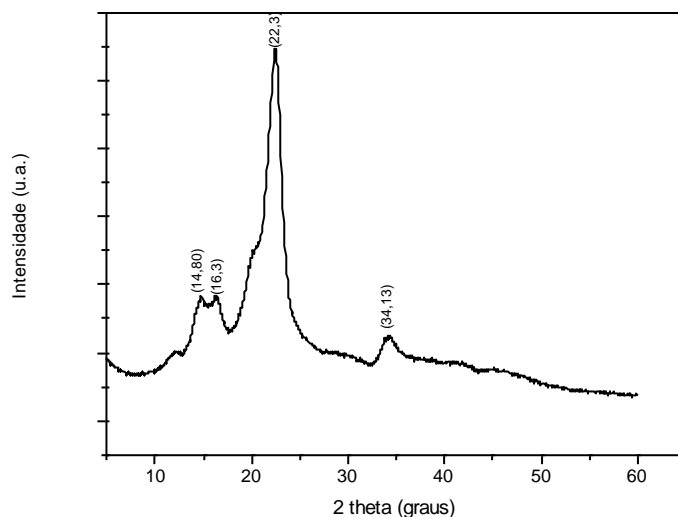


Figura 35: Difração de raios-X do TRCD.

Fonte: Elaborado pela autora, 2015.

O TRCom (figura 36) apresentou estrutura não cristalina, uma vez que não foi verificada a presença de picos como nos difratogramas da amostra TRCD e da β -CD. Uma hipótese para a mudança no padrão de difração é que o processo de produção do complexo por liofilização tenha modificado a cristalinidade do material, pois de acordo com a literatura o tipo de processo empregado na produção de complexos com CDs pode contribuir para redução da cristalinidade tanto do hospedeiro como do hóspede. Isso foi verificado no trabalho de Zarif et al. (2013) que investigaram a produção de complexos de inclusão β -CD/vancomicina por liofilização e malaxagem, e através de caracterização por DRX concluíram que por ambos os métodos houve redução significativa da cristalinidade em relação à β -CD, sendo que o complexo liofilizado apresentou-se menos cristalino em comparação ao malaxado. Segundo os autores, essa alteração no grau de cristalinidade pode ser relacionada à existência de interações recíprocas entre a molécula hospedeira e a hóspede. Hashem et al. (2013) investigaram a produção de complexo de inclusão β -CD/Oxatomida pelos métodos de malaxagem, coacervação, liofilização e *spray-drying*. Através da análise dos dados de DRX foi verificado que os complexos produzidos apresentaram diminuição da intensidade dos picos e do padrão de difração em comparação com os difratogramas dos materiais de partida, o que indicou a redução da cristalinidade dos complexos em relação à β -CD e ao fármaco Oxatomida, ambos cristalinos. Dentre os métodos propostos, a liofilização e

spray-drying produziram complexos com as estruturas menos cristalinas (praticamente amorfas), e pelo método de coacervação o complexo mais cristalino.

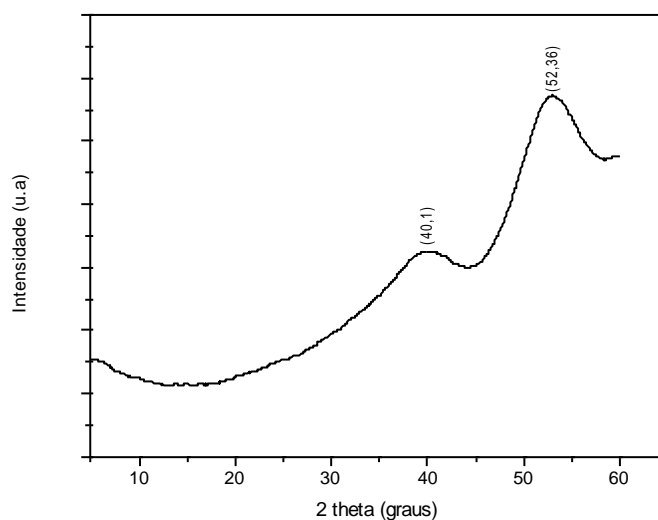


Figura 36: Difração de raios-X do TRCom.
Fonte: Elaborado pela autora, 2015.

5.3.5. Ensaio biológico- têxtil

No tempo de análise (15 dias) foi observado crescimento fúngico em todos os poços contendo amostras têxteis (TP, TRP, TRCD, TRCom), sendo o crescimento fúngico mais pronunciado nos poços com meio de cultura (YPD) (figura 37). Entretanto, verificou-se que tanto no TRCom como no TP, o fungo cresceu como uma película na presença de meio de cultura, não havendo crescimento fúngico nos tecidos, mas sobre eles (figura 38). Para checar a deposição de pigmento produzido pelo metabolismo do fungo no tecido, as amostras foram lavadas apenas com água. Após o crescimento não houve alterações de coloração (surgimento de manchas) em nenhuma das amostras ensaiadas, inclusive nas amostras que estavam em meio de cultura (figura 39).

O resultado sobre a eficácia antimicrobiana, através da metodologia empregada, foi inconclusivo, uma vez que não houve crescimento microbiano nos têxteis testados. Talvez o tempo de análise tenha sido insuficiente, se fazendo necessário repetir o ensaio biológico por um período mais longo, até o estágio de apodrecimento do TP para uma avaliação mais clara. Dessa forma, com o propósito de elucidar a atividade antimicrobiana do têxtil modificado com complexo β -CDOE, será realizado um novo

ensaio biológico por um período maior e sendo empregados 2 fungos que produzam mais pigmento do que o *Penicillium sp.* utilizado no estudo.



Figura 37: Crescimento fúngico nos poços com meio de cultura após 1 semana, TP (coluna 2) e TRCom (coluna 6).

Fonte: Elaborada pela autora, 2015.

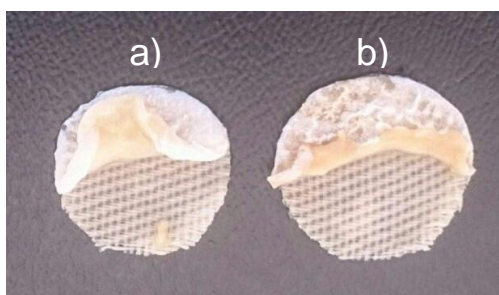


Figura 38: Crescimento de película fúngica no meio de cultura após 15 dias, TP (a) e TRCom (b).

Fonte: Elaborada pela autora, 2015.

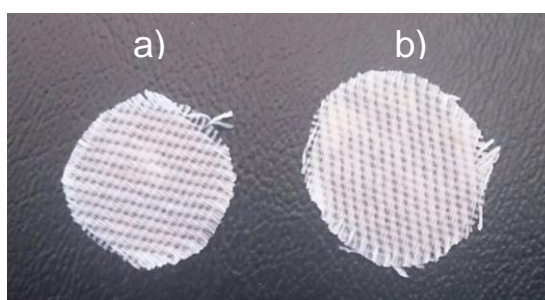


Figura 39: Amostras TP (a) e TRCom (b), lavadas com água após 15 dias de ensaio biológico.

Fonte: Elaborada pela autora, 2015.

5.4. Rota 2

5.4.1. Estimativa da eficiência de enxertia

A tabela 3 apresenta o ganho de massa das amostras após o processo de reticulação em função do tempo e temperatura de cura. Em relação ao parâmetro

temperatura, foi verificado que as amostras TRDL/3 e TRDL/4 submetidas à cura na temperatura mais elevada (190 °C) obtiveram maior eficiência de enxertia para os mesmos tempos de cura quando comparadas as amostras TRDL/1 e TRDL/2, cuja temperatura de cura foi de 180 °C. Os resultados encontrados por Abdel-Halim et al. (2014), também sugerem que quanto maior a temperatura de cura, maior o % de enxerto da β -CD em têxtil celulósico. De acordo com esses autores, isso acontece pois a temperatura elevada favorece a reação de esterificação, uma vez que as moléculas de água são removidas mais rapidamente e a reação é conduzida na direção da formação de éster (ABDEL-HALIM, AL-DEYAB, & ALFAIFI, 2014).

Em função do tempo, foi observado que para uma mesma temperatura, quanto maior o tempo de cura, maior foi o % de enxerto. Rukmani & Sundrajaran (2011) apontaram que o aumento do tempo de cura contribuiu para maior eficiência de enxerto de β -CD em têxtil celulósico tratado com ácido cítrico e hipofosfito de sódio. O melhor resultado obtido no presente estudo, em relação à eficiência de enxertia, foi para amostra TRDL/4, cuja cura se deu por 8 min a 190 °C.

Referência	Tempo/temperatura cura	Ganho de massa (%) após reticulação direta+ligante e lavagem
TRDL/1	4 min/180 °C	2,60%
TRDL/2	8 min/180 °C	5,28%
TRDL/3	4 min/ 190 °C	6,00%
TRDL/4	8 min/190 °C	8,00%

Tabela 3: Ganho de massa (%) após processo de reticulação direta + agente ligante.

5.4.2. FTIR-TRDL- rota 2

A figura 40 apresenta os espectros de FTIR do tecido sem modificação (TP) e do TRDL/4. O espectro do TRDL/4, que obteve o melhor desempenho em relação ao ganho de massa (eficiência de enxertia) apresentou além das bandas características da celulose (figura 26), uma banda adicional em torno de 1730 cm^{-1} . Sabaa et al. (2011) apontaram a banda 1731 cm^{-1} , como sendo referente aos grupos OH do ácido itacônico na reticulação de têxtil celulósico. De acordo com El-Tahlawy, Gaffar & El-Rafie

(2006), que propuseram a modificação de β -CD com ácido cítrico, esse pico é indicativo da formação de éster carboxílico, e com base na literatura essa ligação é um indicativo da reticulação da β -CD com a superfície da celulose (MEDRONHO et al., 2013).

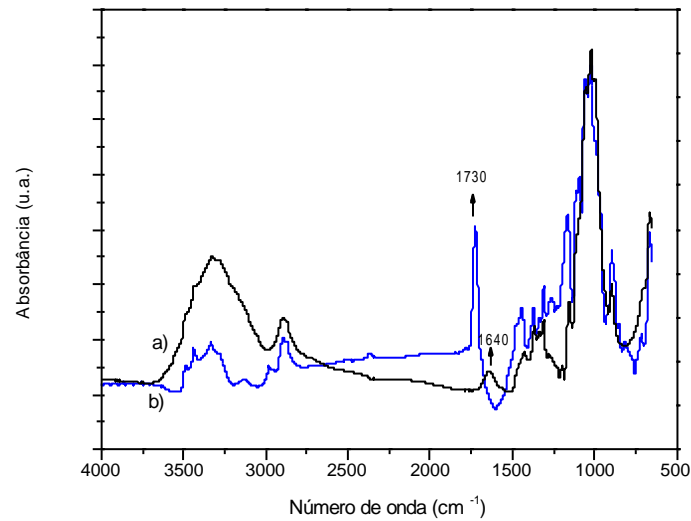


Figura 40: Comparação entre os espectros de FTIR TP (a) e TRDL/4 (b).

Fonte: Elaborada pela autora, 2015.

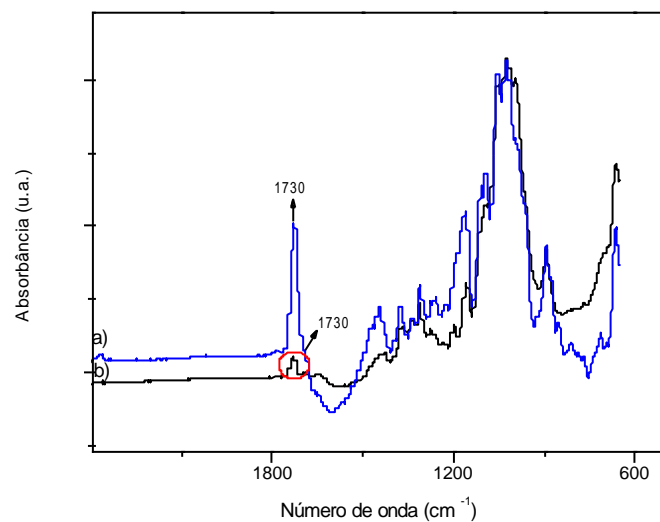


Figura 41: Comparação entre os espectros de FTIR das amostras (a) TRDL/4 e TRDL/4 após a lavagem (b).

Fonte: Elaborado pela autora, 2015.

Após a lavagem da amostra TRDL/4, a mesma banda foi verificada no espectro (figura 41), embora mais atenuada do que na amostra sem lavagem. A permanência desse pico sugere a fixação química da β -CD na superfície do tecido. Por outro lado, é possível que a banda adicional verificada seja devido às ligações éster existentes no agente ligante e às reações de esterificação da resina com o tecido ou do ácido policarboxílico com a celulose. Dessa forma não é possível afirmar pela análise do espectro de FTIR que a β -CD tenha sido de fato reticulada na superfície do tecido.

5.4.3. Difração de raios-X rota 2

Com o objetivo de investigar a provável fixação da β -CD na superfície do têxtil, a amostra de TRDL/4 com maior ganho de massa (eficiência de enxertia) e investigada por FTIR foi submetida a ensaio de difração de raios-X.

O difratograma da amostra (figura 42) apresentou dois picos largos nos ângulos de difração (2θ) $40,3^\circ$ e $53,7^\circ$, o que indica uma estrutura praticamente não cristalina. A não ocorrência dos picos característicos da β -CD (figura 33) pode ser indicativa do processo de reticulação. Araújo et al. (2011) verificaram que polímeros baseados em β -CD/PU apresentaram estrutura menos cristalina em comparação com a β -CD pura devido ao processo de ligação cruzada.

Outra possibilidade é que devido à baixa concentração da β -CD na superfície do têxtil (baixa eficiência de enxertia) não tenha sido possível detectar os picos característicos da β -CD no difratograma.

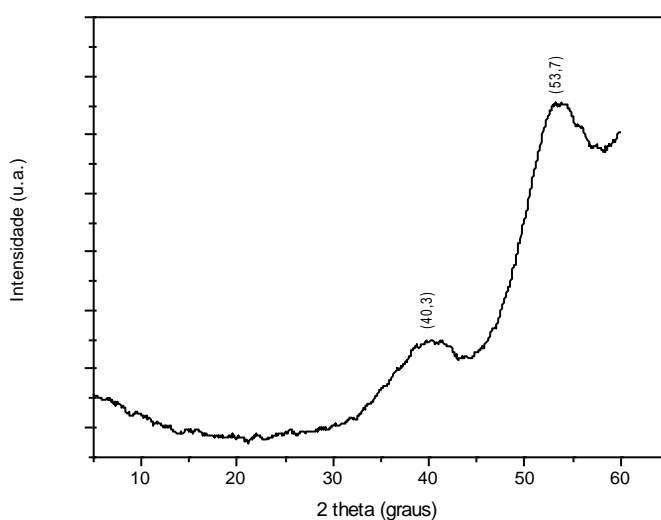


Figura 42: DRX da amostra TRDL/4.
Fonte: Elaborado pela autora, 2015.

5.4.4. Morfologia TRDL- rota 2

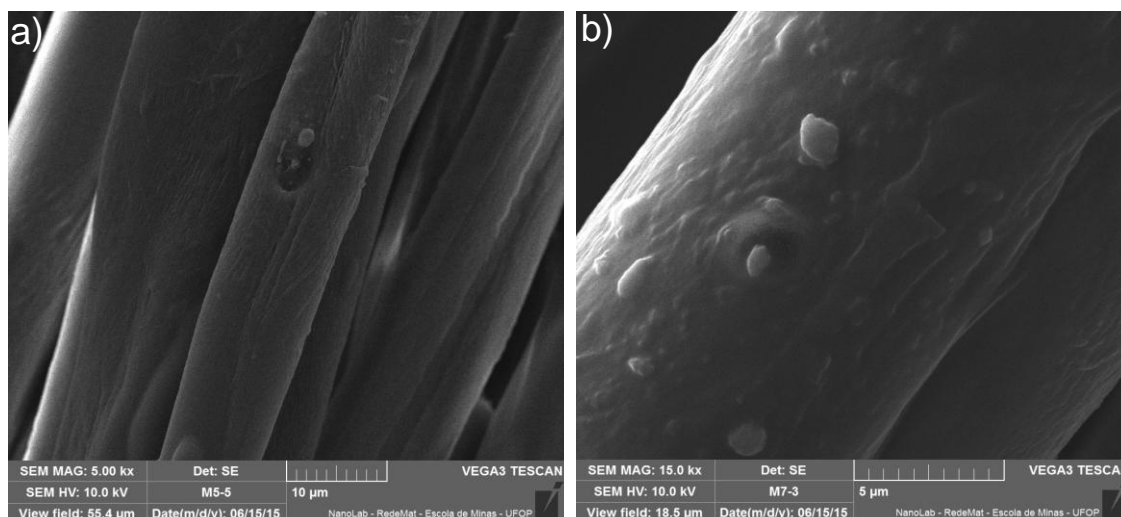


Figura 43: Micrografias TRDL/4 (a), (b).

Fonte: Elaborada pela autora, 2015.

Quando comparada ao TP (figura 29-a), a amostra TRDL/4 (figura 43) apresentou uma camada de adição e a presença de alguns pontos no interior da fibra, semelhante a elevações, que podem ser indicativas da presença de β -CD não apenas na superfície, mas como também no interior da fibra. Abdel-Halim et al. (2010) encontraram resultado similar em têxtil modificado com GMA/ β -CD e Hebeish et al. (2008) relataram morfologia semelhante em têxtil modificado com β -CD reativa.

5.5. Rota 3

5.5.1. FTIR rota 3

Nos espectros de FTIR das amostras TRD-ácido cítrico (TRD/AC) para as duas temperaturas investigadas, 180 °C e 190 °C, além das bandas comumente relacionadas à celulose discutidas anteriormente (3330 e 2890 cm^{-1} , figura 26), foi verificado o aparecimento de uma nova banda fraca em torno de 1740 cm^{-1} (figura 44). De acordo com a literatura, essa região do espectro IR é referente ao estiramento C=O característico da reação de esterificação (MEDRONHO et al., 2013; NAZI, MALEK, & KOTEK, 2012). Segundo Medronho et al. (2013), esse achado sugere que o ácido policarboxílico foi capaz de formar ligações do tipo éster com os grupos OH da β -CD e da celulose, permitindo a fixação permanente da β -CD no tecido. Porém, Nazi et al.

(2012) relataram que o aparecimento dessa banda poderia ser atribuído tanto à reação de esterificação entre a β -CD e a celulose, como ao estiramento C=O dos grupos carboxílicos devido à degradação oxidativa da celulose. A banda em 1740 cm^{-1} , apesar de menos intensa foi encontrada nos espectros das amostras lavadas (figura 45), o que reforça a possível fixação química da β -CD na superfície têxtil. Outro indício que corrobora com essa hipótese, foi a não superposição dos espectros do TP e TRD/AC2 na região da impressão digital⁴ (figura 46). Segundo os resultados reportados por Abdel-Halim et al. (2010) essa não superposição dos espectros sugere a fixação química da β -CD no substrato têxtil.

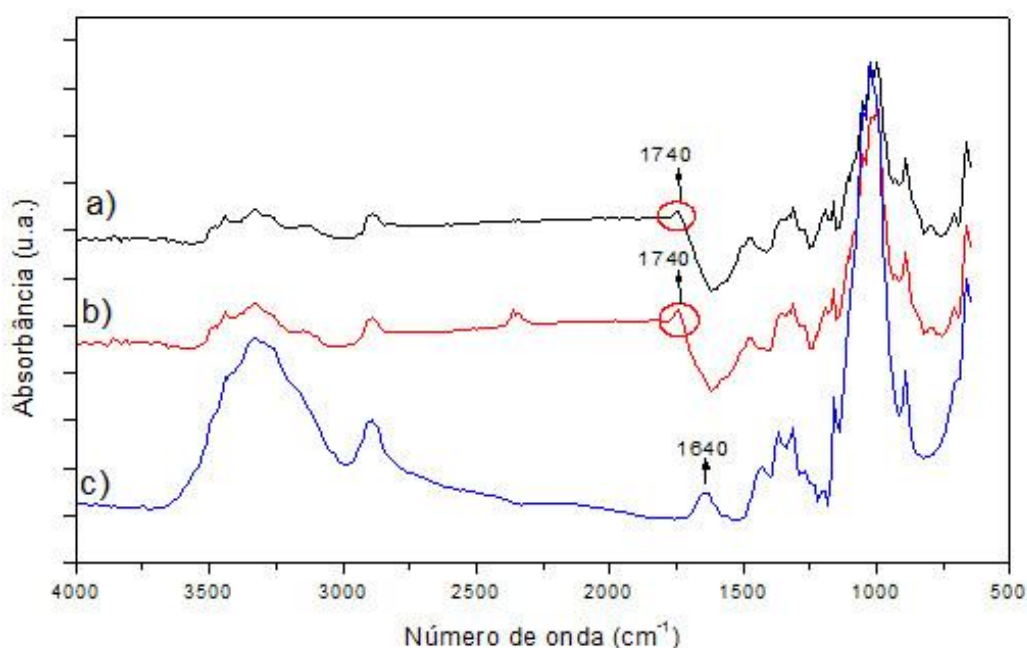


Figura 44: Comparação entre os espectros de FTIR das amostras TRD/AC1(a), TRD/AC2 (b), TP(c).

Fonte: Elaborada pela autora, 2015.

4 A região entre $400\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ “é conhecida como a região da impressão digital do espectro IR, pois é nessa região que aparecem a maior parte das frequências vibracionais fundamentais” (KAWANO, 2007, p.19).

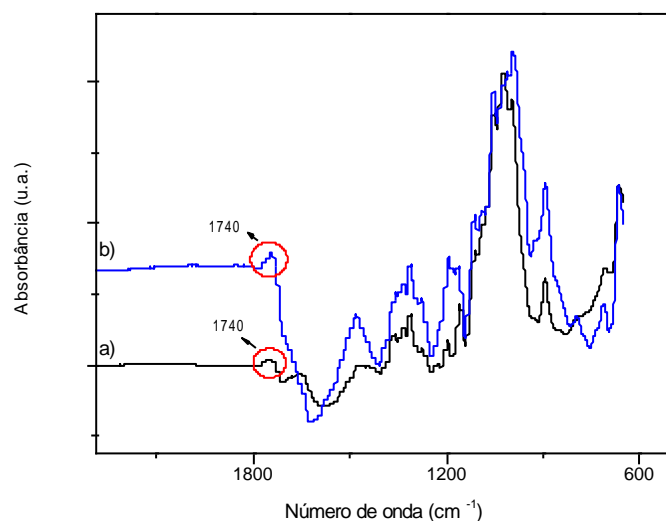


Figura 45: Bandas em 1740 cm⁻¹ nos espectros TRD/AC1(a) e TRD/AC2 (b), ambos após a lavagem.
 Fonte: Elaborada pela autora, 2015.

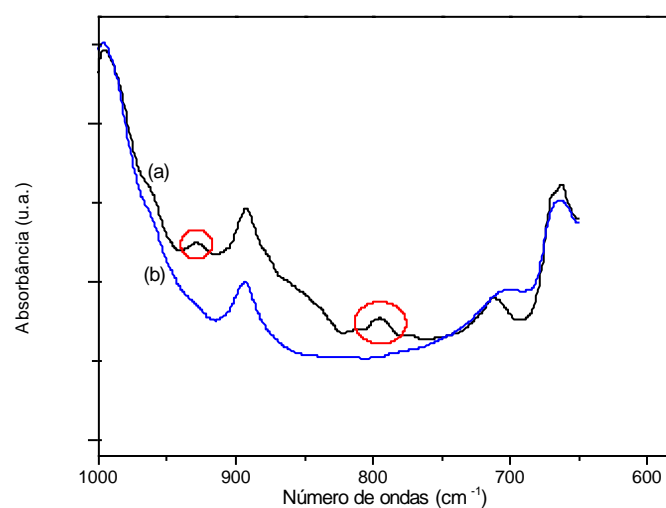


Figura 46: Detalhe da não imposição dos espectros na região da impressão digital, TRD/AC2 (a), e TP (b).
 Fonte: Elaborada pela autora, 2015.

Os espectros de FTIR das amostras TRD-ácido itacônico (TRD/AI) não apresentaram nenhuma banda adicional em relação ao TP, que sugerisse reação de esterificação ou polimerização do ácido itacônico (YANG, HU, & LICKFIELD, 2003; MEDRONHO et al., 2013). A partir da análise dos espectros foi concluído que o AI não foi capaz de fixar a β -CD na superfície do têxtil, ou polimerizar *in situ* no tecido, através do método empregado.

5.5.2. Morfologia

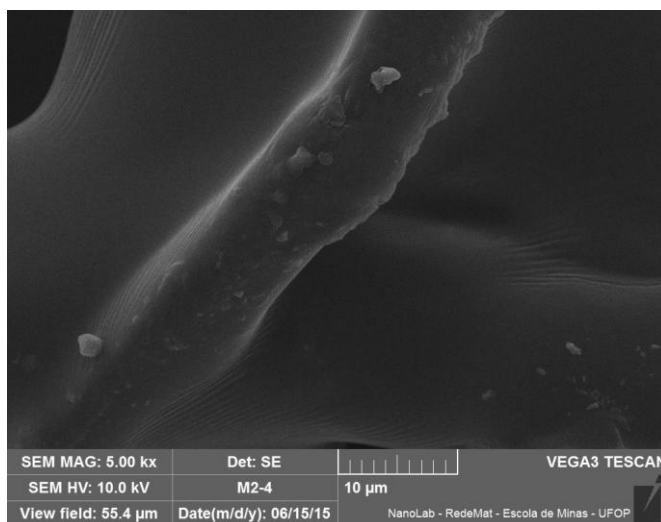


Figura 47: Micrografia TRD/AC2.

Fonte: Elaborada pela autora, 2015.

Na micrografia relativa à amostra TRD/AC2 (figura 47) foi verificada a adição de uma nova camada sobre a superfície das fibras, conferindo ao material modificado uma morfologia significativamente distinta da amostra TP (figura 29-a). Além da camada adicional, foi verificada a deposição de flocos na superfície da fibra, o que foi relatado na literatura como indicativo da presença da β -CD em têxtil de algodão (ABDEL-HALIM et al., 2010). Karthik et al. relataram (2011) morfologia semelhante para têxtil reticulado com AC, mas modificado com nanopartículas de TiO_2 .

6. CONCLUSÕES

O presente trabalho buscou o desenvolvimento de têxtil com atividade antimicrobiana a partir da funcionalização do material com β -CD incorporada com óleo essencial de capim-limão. Inicialmente, foi demonstrada a viabilidade do uso do óleo comercial de capim-limão selecionado para pesquisa, uma vez que em teste biológico de difusão em ágar o óleo apresentou atividade antimicrobiana.

Para a funcionalização do têxtil, primeiramente foram investigados três métodos de fixação da β -CD no tecido, sendo eles: resina acrílica (rota 1), reticulação direta com ácido itacônico associada a agente ligante (rota 2) e reticulação direta com ácido itacônico ou ácido cítrico (rota 3).

Pela rota 1, foi preparado complexo β -CDOE por método em solução seguido de liofilização. Através das análises dos espectros de FTIR do complexo e da subtração (Complexo - β -CD), somada a análise termogravimétrica (TG e DTG) foi confirmada a formação do complexo de inclusão. A fixação da β -CD no têxtil foi verificada através da análise do espectro de subtração. O têxtil modificado com o complexo apresentou-se ligeiramente mais hidrofóbico do que aquele contendo apenas β -CD, o que foi atribuído possivelmente à presença do componente hidrofóbico no interior da cápsula. Através de análises de DRX, foi apontado que o tecido modificado com o complexo (TRCom) apresentou caráter menos cristalino que a β -CD pura e o têxtil modificado com β -CD (TRCD), o que foi relacionado a perda de cristalinidade do complexo decorrente do processo de liofilização.

Na rota 2, os melhores resultados em relação à eficiência de enxerto e análise de FTIR, foram obtidos na amostra submetida a processo de cura a 190 °C por 8 minutos. Pela rota 3, através da análise dos espectros de FTIR, foi demonstrado que o ácido cítrico, em comparação ao ácido itacônico apresentou-se como uma alternativa mais promissora para fixação da β -CD em têxtil celulósico, uma vez que nas amostras tratadas com ácido cítrico foi verificado o surgimento de uma banda adicional em torno de 1.740 cm^{-1} . Esse pico foi relacionado à reação de esterificação e considerado indicativo da fixação da β -CD na celulose. Os melhores resultados também foram obtidos nas amostras submetidas a processo de cura a 190 °C por 8 minutos.

Em teste biológico contra o fungo *Penicillium sp.*, o complexo β -CDOE demonstrou atividade antimicrobiana, uma vez que não foi apontado crescimento fúngico na amostra. Em relação ao têxtil modificado com complexo (rota 1), o ensaio biológico foi inconclusivo, visto que não foi verificado crescimento fúngico em nenhuma das amostras têxteis ensaiadas (tanto modificada como controles). Tal resultado indicou a necessidade de um período maior de duração de ensaio biológico para o tipo de metodologia empregada.

Embora o resultado do teste biológico tenha sido inconclusivo em relação à propriedade antimicrobiana do têxtil desenvolvido pela a rota 1, esse método pode ser apontado como uma potencial alternativa simples e viável de modificação têxtil de algodão, uma vez que o complexo demonstrou atividade antimicrobiana. Entretanto, por essa via, a aplicação se limitaria a regiões localizadas do têxtil. Tal aplicação poderia ser feita, por exemplo, em peças de vestuário, como em punhos e bolsos de uniformes

hospitalares, que como apontado anteriormente são as regiões mais propícias à colonização microbiana. Já as rotas 2 e 3, com posterior inclusão do óleo e formação do complexo *in situ*, de acordo com a metodologia de Abdel Halim et al. (2010), poderiam servir ao propósito de funcionalizar o têxtil em sua totalidade, não apenas em regiões localizadas. Entretanto, de acordo com a literatura esse caminho demanda um período de tempo muito grande (24h) para incorporação do ativo na CD fixada, o que pode inviabilizar sua aplicação em escala, além de prejudicar as propriedades mecânicas do tecido devido ao processo de reticulação.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

Com o propósito de elucidar a eficácia antimicrobiana do têxtil modificado pela rota 1, um novo ensaio biológico será realizado por um período mais longo, seguindo a mesma metodologia empregada no presente trabalho. Como forma de avaliar macroscopicamente o crescimento fúngico no tecido será empregado um fungo que produza pigmento, e para avaliar o surgimento de manchas e alteração da cor será empregada análise colorimétrica. As amostras serão investigadas complementarmente por MEV, a partir da metodologia adaptada de Abdel-Kareem (2010). Como forma de controle e validação da metodologia proposta, será realizado também ensaio biológico de difusão em ágar conforme descrito na literatura (Gao & Cranston, 2008).

Como verificado no estudo, tanto as rotas 2 como a 3, sugeriram a ligação química da β -CD com o substrato têxtil. Dessa forma será investigada a inclusão do óleo essencial de capim-limão nos têxteis modificados por esses dois métodos, bem como a eficácia antimicrobiana e as propriedades mecânicas dos têxteis modificados resultantes.

A solidez a lavagem do têxtil modificado pela rota 1, bem como dos que serão incorporados com o óleo essencial (continuação rota 2 e rota 3), será avaliada a partir de cromatografia líquida de alto desempenho (CLAE) com a metodologia adaptada Hebeish et al. (2014c).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-HALIM, E.S.; AL-DEYAB, S.S.; ALFAIFI, A.Y.A. Cotton fabric finished with β -cyclodextrin: inclusion ability toward antimicrobial agent. **Carbohydrate Polymers**, v. 102, p.550-556, 2014.

ABDEL-HALIM, E.S.; FOU DA, M.M.G.; HAMDY, I.; ABDEL-MOHDY, F.A.; EL-SAWY, S.M. Incorporation of chlorohexidin diacetate into cotton fabrics grafted with glycidyl methacrylate and cyclodextrin. **Carbohydrate Polymers**, v.79, p. 47–53, 2010.

ABDEL-KAREEM, O. Monitoring, controlling and prevention of the fungal deterioration of textile artifacts in the museum of Jordania heritage. **Mediterranean Archaeology and Archaeometry**, v. 10, n.2, p.85-96, 2010.

ABDEL-MOHDY, F.A.; FOU DA, M.M.G.; REHAN, M.F.; ALY, A.S. Repellency of controlled-release treated cotton fabrics based on cypermethrin and prallethrin. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, p. 92–97, 2008.

ABIDI, N.; CABRALES, L.; HAIGLER, C.H. Changes in the cell wall and cellulose content of developing cotton fibers investigated by FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v. 100, p. 9-16, 2014.

AKIN-OSANAIYE, B.C.; AGBAJI, A.S.; DAKARE, M.A. Antimicrobial activity of oils and extracts of *Cymbopogon citratus* (Lemon Grass), *Eucalyptus citriodora* and *Eucalyptus camaldulensis*. **Journal of Medical Science**, v.7, p. 694-697, 2007.

AKSOY, A.; KAPLAN, S. Production and performance analysis of an antibacterial foot sweat pad. **Fibers and Polymers**, v.14, n. 2, p. 316-323, 2013.

ANDREAUS, J.; DALMOLIN, M.C.; JUNIOR, I.B.O.; BARCELLOS, I.O. Aplicação de ciclodextrinas em processos têxteis. **Química Nova**, v.33, p. 929-937, 2010.

ARAÚJO, M. V. G.; VIEIRA, J. V. F.; SILVA, A.; KUBOTA, T.; BARBOZA, F. M.; FARAGO, P.V.; ZAWADZKI, S. F. Innovative cross-linked polyurethane networks based on cyclodextrins and polyethylene glycols: inclusion capacity and potential use as controlled release carrier for nifedipine. **Macromolecular Symposia Special Issue: Brazilian Polymer Conference**, v. 1, p. 179–190, 2012.

BARBOSA, D.B.M. **Estudo da atividade antifúngica da associação do óleo essencial de *Cymbopogon winterianus* Jowitt (citronela) com antifúngicos sintéticos sobre espécies de *Aspergillus***. 2011. 93 f. Tese (Doutorado em Odontologia) – Centro de Ciências da Saúde, Universidade Federal da Paraíba,. João Pessoa:, 2011.

BAURLEY, S. **Interactive and experiential design in smart textile products and applications**. Cambridge:Woodhead Publishing Limited, p.274-281, 2004.

BOUKHATEM, M. N.; FERHAT, M. A.; KAMELI, A.; FAIROUZ, S.; KEBIR, H. T. Lemon grass (*Cymbopogon citratus*) essential oil as a potent anti-inflammatory and antifungal drugs. **Libyan Journal of Medicine**, v. 9, p. 25431, 2014.

BURGOS, A.E.; OKIO, C. K.Y.A.; SINISTERRA, R.D Preparation of association compound between rhodium(II) citrate and β -cyclodextrin. **Química Nova**, v. 35, n. 4, P.762-765, 2012.

CAMERLO, A.; VEBERT-NARDIN, C.; ROSSI, R.M.; POPA, A.M. Fragrance encapsulation in polymeric matrices by emulsion electrospinning. **European Polymer Journal**, v. 49, p. 3806-3813, 2013.

CHENG, X.; MA, K.; LI, R.; REN, X.; HUANG, T.S. Antimicrobial coating of modified chitosan onto cotton fabrics. **Applied Surface Science**, v. 309, p. 138-143, 2014.

CHOI, W.; TUTEJA, A.; MABRY, J.; COHEN, R.; MCKINLEY, G. A modified Cassie–Baxter relationship to explain contact angle hysteresis and anisotropy on non-wetting textured surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 339, p. 208-216, 2009.

CIOBANU, A.; MALLARD, I.; LANDY, D.; BRABIE, G.; NISTOR, D.; FOURMENTIN, S. Inclusion interactions of cyclodextrins and crosslinked cyclodextrin polymers with linalool and camphor in *Lavandula angustifolia* essential oil. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 1963-1970, 2012.

CIOBANU, A.; MALLARD, I.; LANDY, D.; BRABIE, G.; NISTOR, D.; FOURMENTIN, S. Retention of aroma compounds from *Mentha piperita* essential oil by cyclodextrins and crosslinked cyclodextrin polymers. **Food Chemistry**, v. 138, p. 291-297, 2013.

COTRIM, M.; VILLANOVA, J.C.O.; AYRES, E. Preparation of β -Cyclodextrin/Latex dispersion for coating of cellulose fabric. In: 6th Workshop on Green Chemistry and Nanotechnologies in Polymer Chemistry, 2015, Bragança. **Anais...** Bragança, 2015, p. 70-71.

DASTJERDI, R.; MONTAZER, M. A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: Focus on anti-microbial properties. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v.79, p. 5-18, 2010.

DEORSOLA, A.C.; MOTHÉ, C.G.; OLIVEIRA, L.G. Monitoramento científico e análise térmica de ciclodextrina. In: IX Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, 2014, Serra Negra. **Anais...** Serra Negra, 2014.

DESIGN TO IMPROVE LIFE. Disponível em:<<http://designtoimprovelife.dk>>. Acesso em: 20 fev. 2014.

DING, L.; HE, J.; HUANG, L.; LU, R. Studies on a novel modified β -cyclodextrin inclusion complex. **Journal of Molecular Structure**, v. 979, n.1, p. 122–127, 2010.

DONG, C.; QIAN, LY.; ZHAO, G. L.; HE, BH.; XIAO, HN. Preparation of antimicrobial cellulose fibers by grafting β -cyclodextrin and inclusion with antibiotics. **Materials Letters**, v. 124, p.181-183, 2014.

EL-HADY, M.M.; FAROUK, A.; SHARAF, S. Flame retardancy and UV protection of cotton based fabrics using nano ZnO and polycarboxylic acids [manuscript]. **Carbohydrate Polymers**, 2010.

EL-TAHLAWY, K.; GAFFAR, M. A.; EL-RAFIE, S. Novel method for preparation of β -cyclodextrin-grafted chitosan and its application. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, p.385-392, 2006.

ELDER, T.; BELL, A. Phase-change materials: a novel microencapsulation technique for personal care. **Ciba Special Chemicals**, p.260-272, 2005.

ERASMUS, E.; BARKHUYSENA, F.A. Superhydrophobic cotton by fluorosilane modification. **Indian Journal of Fibre & Textile Research**, v. 34, p. 37-379, 2009.

FAGBEMI, J.F.; UGOJI, E.; ADENIPEKUN, T.; ADELOWOTAN, O. Evaluation of the antimicrobial properties of unripe banana (*Musa sapientum* L.), lemon grass (*Cymbopogon citratus* S.) and turmeric (*Curcuma longa* L.) on pathogens. **African Journal of Biotechnology**, v. 8, p. 1176-1182, 2009.

FLEISCHER, T.; GRUNWALD, A. Making nanotechnology developments sustainable. A role for technology assessment?. **Journal of Cleaner Production**, v.16, p. 889-898, 2008.

FOUDA, M.M.G.; ABDEL-HALIM, E.S.; AL-DEYAB, S. S. Antibacterial Modification of Cotton Using Nanotechnology. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p.943-954, 2013.

FOURMENTIN, S.; CIOBANU, A.; LANDY, D.; WENZ, G. Space filling of β -cyclodextrin and β -cyclodextrin derivatives by volatile hydrophobic guests. **Beilstein Journal of Organic Chemistry**, v. 9, p. 1185–1191, 2013.

FRANCISCO, V.; FIGUEIRINHA, A.; NEVES, B. M.; GARCÍA-RODRIGUEZ, C.; LOPES, M. C.; BATISTA, M. T. *Cymbopogon citratus* as source of new and safe anti-inflammatory drugs: Bio-guided assay using lipopolysaccharide-stimulated macrophages. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 133, p. 818-827, 2011.

FREITAS, M. R; ALBUQUERQUE, M.M.; ROLIM, L.; SOBRINHO, J.L.S. Inclusion complex of methyl- β -cyclodextrin and olanzapine as potential drug delivery system for schizophrenia. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, p.1095-1100, 2012.

GAFFAR, M. A.; EL-RAFIE, S. M.; EL-TAHLAWY, K. F. Preparation and utilization of ionic exchange resin via graft copolymerization of β -CD itaconate with chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, p. 387-396, 2004.

GAO, Y.; CRANSTON, R. Recent Advances in Antimicrobial Treatments of Textile. **Textile Research Journal**, v. 78, p.60-72, 2008.

GARLITA. Disponível em: <http://garlita.lt/en/production/innovative_garments>. Acesso em: 18 jun. 2015.

GHOSH, P.; DAS, D. Modification of cotton by acrylic acid (AA) in the presence of NaH_2PO_4 and $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ as catalysts under thermal treatment. **European Polymer Journal**, v. 36, p. 2505-2511, 2000.

GUGLIUZZA, A.; DRIOLI, E. A review on membrane engineering for innovation in wearable fabrics and protective textiles. **Journal of Membrane Science**, v. 446, p. 350-375, 2013.

GUIMARÃES, L. G.; CARDOSO, M. G. C.; ZACARONI, L. M.; LIMA, R. K. Influência da Luz e da Temperatura sobre oxidação do óleo essencial de capim-limão (*Cymbopogon citratus* (D.C.) STAPF). **Química Nova**, v. 31, n. 6, p.1476-1480, 2008.

HAMMER, K.A.; CARSON, C.F.; RILEY, T.V. Antimicrobial activity of essential oils and other plant extracts. **Journal of applied Microbiology**, v. 86, p. 985-990, 1999.

HARIFI, T.; MONTAZER, M. Past, Present and future prospects of cotton cross-linking: New insight into nano particles. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, p.125-1140, 2012.

HASHEM, F. M.; MOSTAFA, M.; SHAKER, M.; NASR, M. In Vitro and In Vivo Evaluation of Oxatomide β -Cyclodextrin Inclusion Complex. **Journal of Pharmaceutics**, 2013. Disponível em:<<http://dx.doi.org/10.1155/2013/629593>>, Acesso em: 20 jun 2015.

HEBEISH, A.; FOUHA, Moustafa M.G.; HAMDY, I.A.; ABDEL-MOHDY, F.A. Preparation of durable insect repellent cotton fabric: Limonene as insecticide. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, p.268-273, 2008.

HEBEISH, A.; EL-SHAFEI, A.; SHARAF, S.; ZAGHLOUL, S. Development of improved nanosilver-based antibacterial textiles via synthesis of versatile chemically modified cotton fabrics. **Carbohydrate Polymers**, v. 113, p.455- 462, 2014a.

HEBEISH, A.; EL-SHAFEI, A.; SHARAF, S.; ZAGHLOUL, S. In situ formation of silver nanoparticles for multifunctional cotton containing cyclodextrin. **Carbohydrate Polymers**, v. 103, p. 442- 447, 2014b.

HEBEISH, A.; EL-SAWY, S.M.; RAGAEI, M.; HAMDY, I.A.; EL-BISI, M.K.; ABDEL-MOHDY, F.A. New textiles of biocidal activity by introduce insecticide in cotton-poly (GMA) copolymer containing β -cyclodextrin. **Carbohydrate polymers**, v. 99, p.208-217, 2014c.

HILL, L. E.; GOMES, C.; TAYLOR, T. M. Characterization of beta-cyclodextrin inclusion complexes containing essential oils (trans-cinnamaldehyde, eugenol,

cinnamon bark, and clove bud extracts) for antimicrobial delivery applications. **LWT - Food Science and Technology**, v.51, p. 86-93, 2013.

HU, J.; MENG, H.; ZHU, Y.; LIU, Y.; LV, J.; JI, F. L.; LIU, B.; YEUNG, L.; SHEN, L.; HU, Y.; HAN, J.; LI, W.; KENNEDY, J. F.; ONKARAIHAH, P.; LIU, Y.; ZEN, W.; LUO, H.; CHEN, S.; LI, Y.; ZHUO, H.; ZHENG, Y.; ZANG, C. An Overview of Stimuli-responsive Polymers for Smart Textile Applications [manuscrito]. **Carbohydrate Polymers**, 2010.

HU, J.; XIAO, Z.; ZHOU, R.; MA, S.; WANG, M.; LI, Z. Properties of Aroma Sustained-release Cotton Fabric with Rose Fragrance Nanocapsule. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 19, n. 3, p. 523-528, 2011.

HU, J.; MENG, H.; LI, G.; IBEKWE, S. I. A review of stimuli-responsive polymers for smart textile applications. **Smart Materials and Structures**, v. 21, n.5. Disponível em: <<http://doi:10.1088/0964-1726/21/5/053001>, 2012>. Acesso em: 19 mar. 2015.

HUERTAS, R. A. P. Revisión: Microencapsulación de Alimentos. **Revista Facultad Nacional de Agronomía de Medellín**, v. 63, n. 2, p. 5669-5684, 2010.

IBRAHIM, N.A.; EL-ZAIRY, W.M.; EL-ZAIRY, M.R.; EIDA, B.M.; GHAZAL, H.A. A smart approach for enhancing dyeing and functional finishing properties of cotton cellulose/polyamide-6 fabric blend. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 1068-1074, 2011.

IBRAHIM, N.A.; AMR, A.; EID, B.M.; MOHAMED, Z.E.; FAHMY, H.M. Poly(acrylic acid)/poly(ethylene glycol) adduct for attaining multifunctional cellulosic fabrics. **Carbohydrate Polymers**, v.89, p. 648-660, 2012.

ISLAM, S.; SHAHID, M.; MOHAMMAD, F. Perspectives for natural product based agents derived from industrial plants in textile applications – a review. **Journal of Cleaner Production**, xxx, p. 1-17, 2013.

KARTHIK, T.; RATHINAMOORTHY, R.; MURUGAN, R. Enhancement of wrinkle recovery angle of cotton fabric using citric acid cross-linking agent with nano-TiO₂ as a co-catalyst. **Journal of Industrial Textiles**, v. 42, n. 2, p. 99-117, 2012.

KAWANO, Y. In: CANEVAROLO, Jr., Sebastião V. (org.). **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2007.

KAYACI, F.; SEN, H.; DURGUN, E.; UYAR, T. Functional electrospun polymeric nanofibers incorporating geraniol–cyclodextrin inclusion complexes: High thermal stability and enhanced durability of geraniol. **Food Research International**, v. 62, p. 424-431, 2014.

KUBOTA, H.; MITANI, A.; NIWANO, Y.; TAKEUCHI, K.; TANAKA, A.; YAMAGUHI, N.; KAWAMURA, Y.; HITOMIA, J. **Applied and Environmental Biology**, v.78, n. 9, p.3317-3324, 2012.

LANGENHOVE, L. V. **Smart textiles for medicine and healthcare: material, systems and applications**. Boca Raton: CRC Press, 2007.

LIPOTEC. Disponível em: <<http://www.lipotec.com/en/products/quiospheres-reg-cosmetotextile-microcapsules/>>. Acesso em: 18 jun.. 2015.

LIU, X.; LIN, H.; THENMOZHIYAL, J.C.; CHAN, S.; PAUL, H.C. Inclusion of acitretin into cyclodextrins: phase solubility, photostability, and physicochemical characterization. **Journal of Pharmaceutical Science**, v. 92, p.2449-2457, 2003.

LOFTSSON, T.; JARHO, P.; MÁSSON, M.; JÄRVINEN, T. Cyclodextrins in drug delivery. **Expert Opinion on Drug Delivery**, v. 2, n. 2, p. 335-351, 2005.

MACHADO, T. F.; PEREIRA, R. C. A.; SOUSA, C.T.; BATISTA, V. C. V.; PEREIRA, I. M. C. **Atividade antimicrobiana do óleo essencial de Capim-Limão**. Boletim de pesquisa e desenvolvimento Embrapa, v. 62, 2012.

MACY'S. Disponível em: <https://www.macys.com/r50x35_skiniez_popup.jsp>. Acesso em: 18 jun. 2015.

MADIVOLI, E. S.; GITU, L.; GUMBA, E. **Chemistry and Materials Research**, v. 2, n. 4, p. 2225- 0956 (Online), 2012.

MARTINS, P.F.; SANTOS, P.S.D.; BENITES, C.I.; MACIEL, M.R.W. Thermal characterization of orange, lemongrass and basil essential oils. **Chemical Engineering Transactions**, v. 24, p. 463-468, 2011.

MEDRONHO, B.; ANDRADE, R.; VIVOD, V.; OSTLUND, A.; MIGUEL, M.G.; LINDMAN, B.; VONCINA, B.; VALENTE, A.J.M. Cyclodextrin-grafted cellulose: Physico-chemical characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 93, p.324-330, 2013.

MENEZES, P.P.; SERAFINI, M.R.; SANTANA, B.V.; NUNES, R.S.; QUINTANS JR.; L.J.; SILVA, G.F.; MEDEIROS, I.A.; MARCHIORO, M.; FRAGA, B.P.; SANTOS, M.R.V.; ARAÚJO, A.S. Solid-state β -cyclodextrin complexes containing geraniol. **Thermochimica Acta**, v. 548, p.45-50, 2012.

MICOLOGY ONLINE – ADELAIDE UNIVERSITY. Disponível em: <<http://www.mycology.adelaide.edu.au/Mycoses/>>. Acesso em 21 abr. 2014.

MILLEZI, A. F.; CAIXETA, D. S.; ROSSONI, D. F.; CARDOSO, M. G.; PICCOLI, R. H. Propriedades antibacterianas in vitro de óleos essenciais de thymus vulgaris, cymbopogon citratus e laurus nobilis contra cinco importantes bactérias patogênicas veiculadas por alimentos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 2011.

MOHAMED, M. H.; WILSON, L. D.; PRATT, D. Y.; GUOB, R.; WUB, C.; HEADLEY, J. V. Evaluation of accessible inclusion sites in copolymer materials containing β -cyclodextrin. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p.1241-1248, 2012.

- MOHAMED, A. L.; EL-SHEIKH, M. A.; WALY, A. I. Enhancement of flame retardancy and water repellency properties of cotton fabrics using silanol based nano composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 102, p.727– 737, 2014.
- MONLLOR, P.; BONET, M. A.; CASES, F. Characterization of the behaviour of flavour microcapsules in cotton fabrics. **European Polymer Journal**, v. 43, p.2481-2490, 2007.
- MORIN-CRINI, N.; CRINI, G. Environmental applications of water-insoluble β -cyclodextrin-epichlorohydrin polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 38, p. 344-368, 2013.
- MOROSE, G. The 5 principles of “Design for Safer Nanotechnology”. **Journal of Cleaner Production**, v. 18, p. 285–289, 2010.
- NAZI, M.; MALEK, R. M. A.; KOTEK, R. Modification of β -cyclodextrin with itaconic acid and application of the new derivative to cotton fabrics. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, p. 950– 958, 2012.
- NAZI, M.; MALEK, R.M. A.; MOGHADAM, M. B. Effect of processing conditions on producing a reactive derivative from β - ciclodextrin with itaconic acid. **Starch**, v. 64, p. 794-802, 2012.
- NELSON, G. Application of microencapsulation in textiles. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 242 , p. 55-62, 2002.
- NETO, A. N.; PITA, P. **Fibras Têxteis**: volume 1. Rio de Janeiro: SENAI/CETIQT, 1996.
- NETO, R. B. In: CANEVAROLO Jr., Sebastião V. (org.) **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2007.
- NUR AIN, A.H.; DIYANA, F.; ZAIBUNNISA, A.H. Encapsulation of lemongrass (*Cymbopogon citratus*) oleoresin with β -cyclodextrin: phase solubility study and its characterisation. **International Proceedings of Chemical, Biological and Environmental Engineering**, v.7, p.44-48, 2011.
- NUREL. Disponível em:< <http://www.nurel.com/idioma.do?idioma=en&pagina=saludBelleza> >. Acesso em: 18 jun. 2015.
- OLIVEIRA, R.; SANTOS, D.; COELHO, P. Ciclodextrinas: formação de complexos e sua aplicação farmacêutica. **Revista da Faculdade de Ciências da Saúde**, v. 6, p. 70-83, 2009.
- ONAWUNMI, G. O.; YISAK, W.AB.; OGUNLANA, E.O. Antibacterial constituents in the essential oil of *Cymbopogon citrates* (DC.) Stapf. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 12, n. 3, p. 279–286, 1984.

OUTLAST. Disponível em: <<http://www.outlast.com/pt/tecnologia/>>. Acesso em: 18 jun. 2015.

PASTORE, C. M.; KIEKENS, P. (edit.). **Surface characteristics of fibers and textiles**. New York: Marcel Dekker Inc, 2001.

PINHO, E.; GROOTVELD, M.; SOARES, G.; HENRIQUES, M. Cyclodextrins as Encapsulation Agents for Plant Bioactive Compounds [manuscrito]. **Carbohydrate Polymers**, 2013.

RADU, CD.; SALARIU, M.; AVADANEI, M.; GHICIUC, C.; FOIA, L.; LUPUSORU, E. C.; FERRI, A.; ULEA, E.; LIPSA, F. Cotton-made cellulose support for anti-allergic pajamas. **Carbohydrate Polymers**, v. 95, p. 479–486, 2013.

RAVINDER, K.; PAWAN, K.; GAURAV, S.; PARAMJOT, K.; GAGAN, S.; APPRAMDEEP, K. Pharmacognostical Investigation of *Cymbopogon citratus* (DC) Stapf. **Der Pharmacia Lettre**, v. 2, n. 2, p. 181-189, 2010.

RESTREPO, J. VINASCO, L. E.; JARAMILLO, L.P.; COLMENARES, A.J. Encapsulamiento de los aceites esenciales de citral (*Cymbopogon citratus*) em β -ciclodextrinas usando CO₂ supercrítico. **Ingeniería y Competitividad**, v. 11, n. 2, p.9-19, 2009.

ROJAS-MENA, A.R.; LÓPEZ-GONZÁLEZ, H.; ROJAS-HERNÁNDEZ, A. Preparation and characterization of holmium-beta-cyclodextrin complex. **Advances in Materials Physics and Chemistry**, v. 5, p.87-94, 2015.

RUKMANI, A.; SUNDRARAJAN, M. Inclusion of antibacterial agent thymol on β -cyclodextrin-grafted organic cotton. **Journal of Industrial Textiles**, v. 42, n. 2, p.132-144, 2011.

RUNGSARDTHONG, R.S.; SRINUANCHAI, W.; SAESOO, S.; SRAMALA, I.; PUTTIPIPATKHACHORN, S.; SOOTTITANTAWAT, A. Encapsulation of citral isomers in extracted lemongrass oil with cyclodextrins: molecular modeling and physicochemical characterizations. **Bioscience, Biotechnology and Biochemistry**, v. 75, n. 12, p. 2340-2345, 2011.

SABAA, M.W.; MOKHTAR, S.M. Chemically induced graft copolymerization of itaconic acid onto cellulose fibers. **Polymer Testing**, v. 21, p. 337-343, 2002.

SALAÜN, F.; DEVAUXA, E.; BOURBIGOTA, S.; RUMEAUD, P. Thermoregulating response of cotton fabric containing microencapsulated phase change materials. **Thermochimica Acta**, v. 506, p. 82-93, 2010.

SARIISIK, M.; ARICI, M.; TOPBAS, Ö.; KARAVANA, S. Y.; ÖZTÜRK, C.; ERTAN, G. Design of orthopedic support material containing diclofenac sodium microparticles: preparation and characterization of microparticles and application to orthopedic support material. **Textile Research Journal**, v. 83, n. 10, p. 1030–1043, 2013.

- SAUCEAU, M.; RODIER, E.; FAGES, J. Preparation of inclusion complex of piroxicam with cyclodextrin by using supercritical carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, v.47, n. 2, p.326-332, 2008.
- SCHUCK, V. J. A.; FRATINI, M.; RAUBER, C. S.; HENRIQUES, A.; SCHAPOVAL, E. E. S. A Avaliação da atividade antimicrobiana de *Cymbopogon citratus*. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 37, n. 1, p.45-49, 2001.
- SELVAM, S.; GANDHI, R.; SURESHA, J.; GOWRI, S.; RAVIKUMAR, S.; SUNDRARAJAN, M. Antibacterial effect of novel synthesized sulfated B-cyclodextrin crosslinked cotton fabric and its improved antibacterial activities with ZnO, TiO₂ and Ag nanoparticles coating. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 434, p. 366–374, 2012.
- SHAH, G.; SHRI, R.; PANCHAL, V.; SHARMA, N.; SINGH, B.; MANN, A.S. Scientific basis for therapeutic use of *Cymbopogon Citratus*, Stapf (*lemon grass*). **Journal of Advanced of Pharmaceutical Technology & Research**, v. 2, n. 1, p.3-8, 2011.
- SIMONCIC, B.; TOMSIC, B. Structures of Novel Antimicrobial Agents for Textiles - A Review. **Textile Research Journal**, v. 80, n. 16, p. 1721-1737, 2010.
- VEIGA, F.J.B.; PECORELLI, C. C. M. F.; RIBEIRO, L.S.S. **As ciclodextrinas em tecnologia farmacêutica**. Coimbra: Minerva. 2006..
- VENTURINI, C. G.; NICOLINI, J.; MACHADO, C.; MACHADO, V. G. Propriedades e aplicações recentes das ciclodextrinas. **Química Nova**, v. 31, n. 2, p. 360-368, 2008.
- WAKELYN, P. J.; BERTONIERE, N.R.; FRENCH, A.D; THIBODEAUX, D.P.; TRIPLETT, B.A.; ROUELLE, M.A.; GOYNES, W.R.; EDWARDS, J.V.; HUNTER, L.; MCALISTER, D.D.; GAMBLE, G.R. **Cotton fiber chemistry and technology**. Boca Raton: CRS Press, 2007.
- WALSER, T.; DEMOU, E.; LANG, D. J.; HELLWEG, S. Prospective Environmental Life Cycle Assessment of Nanosilver T-Shirts. **Environmental Science & Technology**, v. 45, p. 4570–4578, 2011.
- WEISHEIMER, V.; MIRON, D.; SILVA, C. B.; GUTERRES, S. S.; SCHAPOVAL, E. E. S. Microparticles containing lemongrass volatile oil: preparation, characterization and thermal stability. **Pharmazie**, v. 65, p. 885-890, 2010.
- WIENER-WELL, Y.; GALUTY, M.; RUDENSKY, B.; SCHLESINGER, Y.; ATTIAS, D.; YINNON, A. M. Y. Nursing and physician attire as possible source of nosocomial infections. **American Journal of Infection Control**, v. 39, n. 7, p. 555-559, 2011.
- WINDLER, L.; HEIGHT, M.; NOWACK, B. Comparative evaluation of antimicrobials for textile applications. **Environment International**, v. 53, p. 62-73, 2013.

XUE, CH.; JIA, ST.; CHEN, HZ.; WANG, M. Superhydrophobic cotton fabrics prepared by sol–gel coating of TiO₂ and surface hydrophobization. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 9, 2008. Disponível em <<http://doi:10.1088/1468-6996/9/3/035001>>. Acesso em: 18 jun. 2015.

YANG, C. Q.; HU, C.; LICKFIELD, G. C. Crosslinking Cotton with Poly(itaconic acid) and In Situ Polymerization of Itaconic Acid: Fabric Mechanical Strength Retention. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 87, p. 2023-2030, 2003.

ZARIF, M. S.; AFIDAH, A. R.; ABDULLAH, J. M.; SHARIZA, A.R. Physicochemical characterization of vancomycin and its complexes with β -cyclodextrin. **Biomedical Research - India**, v. 23, n. 4, p. 513-520, 2012.

ANEXO 1



SURFACE MODIFICATION OF TEXTILES BY FIXATION OF CYCLODEXTRIN FOR BIOMEDICAL APPLICATION

Cotrim M.¹, Alves, V.², Queiroz, L², Ayres E.¹

¹ Programa de Pós Graduação em Design (PPGD), Escola de Design, Universidade do Estado de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brazil

² Laboratório de Biologia Celular de Microrganismos, ICB - Departamento de Microbiologia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brazil

In the present study we investigated the surface modification of textiles to be used in hospital garments. For this purpose, cyclodextrin (β -CD) should be grafted onto cotton fabric through crosslinking with itaconic acid (IA) in presence of sodium hypophosphite monohydrate (SHP) as a catalyst. In the next step the cavities of cyclodextrin fixed on the cellulosic fibers will be loaded with lemongrass essential oil (*Cymbopogon citratus*) to impart antimicrobial activity to the cotton fabric. According to the literature, several microorganisms are sensitive to *Cymbopogon citratus*. Preliminary assay, performed by using agar well diffusion method with *Escherichia coli* and *Candida albicans*, confirmed the antibacterial and antifungal activity.

The methodology used to perform the surface modification was based on the literature. Briefly, samples of cotton fabric were first washed (5 g L^{-1} detergent + 2 g L^{-1} sodium carbonate) for 30 min and air-dried. Afterwards they were immersed into the treatment solution (5%, 10%, 15% or 20% w/v β -CD, 6% w/v IA and 1% w/v SHP) for 5 or 15 min. Finally samples were dried at $110 \text{ }^{\circ}\text{C}$ for 10 min and cured at $160 \text{ }^{\circ}\text{C}$ or $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$ for various curing times (90s, 1, 2 and 3 min).

The formation of ester linkage between the carboxyl groups of the IA and the hydroxyl groups of both cellulose and β -CD was analyzed through Fourier transform infrared (FTIR). The durability of the surface treatment was evaluated after washing with water at $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Among others bands related to cellulose, we observed a broad band centered at 3224 cm^{-1} corresponding to O–H stretching. Also we observed a broad band at 2896 cm^{-1} region for C–H stretching. A band around 1634 cm^{-1} is due to the adsorbed water molecules and a band at 1031 cm^{-1} is assigned to C–O stretch. A new vibration band at 1727 cm^{-1} assigned to C=O stretching for ester bond was observed. This last result suggested that the carboxylic acid formed ester bonds with hydroxyl groups. However, after the sample washing there were no differences between the two spectra (control and treated sample). Such result is indicative that the grafting of β -CD onto cellulosic fibers did not occur. Probably the observed band was related to the ester bond derived from some extent of esterification reaction between IA and β -CD, but the hydroxyl groups from the cellulose fibers did not participate of the reaction.

Additional studies with other crosslinking agents are being conducted at the moment. Future experiments will be directed towards the behavior of *Cymbopogon citratus* release.

Keywords: *Cymbopogon citratus*, Cyclodextrin, Textiles, Surface treatment, Hospital garments

ANEXO 2



PREPARATION OF β -CYCLODEXTRIN / LATEX DISPERSION FOR COATING OF COTTON FABRIC

Monique A. Cotrim^{1*}, Janaína C. O. Villanova², Eliane Ayres¹

¹Departamento de Materiais, Tecnologias e Processos, Escola de Design, Universidade do Estado de Minas Gerais – UEMG, Avenida Antônio Carlos, 7545, CEP: 31270-010 São Luiz, Belo Horizonte, MG, Brazil.

²Departamento de Farmácia e Nutrição, Universidade Federal do Espírito Santo – UFES, Campus Alegre, Avenida Alto Universitário – sem número, CEP: 29.500-000 Guararema, Alegre, ES, Brazil.

**moniquecotrim@hotmail.com*

Introduction

Cyclodextrins (CDs) are water soluble cyclic sugars with a hydrophobic nanometric cavity that enables the formation of host/guest inclusion complexes with a large variety of molecules [1]. Among the CDs, β -cyclodextrin (β -CD) is commercially most interesting because of its simple production, availability, cavity diameter and price [2]. β -CD have been used to retain aroma compounds [3], essential oil [4] and antibacterial agent [5] and release them when afterwards. Fixation of loaded CDs onto cotton fabric imparts new functionalities to the fabric [2, 6]. Various strategies have been used to fix CDs onto fabric and this fixation needs to be well characterized [7]. The present study aims to demonstrate the fixation of β -CD onto cotton fabric with the aid of an acrylic copolymer synthesized by emulsion technique (latex). For this purpose aqueous solution of β -CD (1% w/V) was mixed with the latex (1:1) forming β -CD / latex dispersion. The fabric was coated with the dispersion and characterized by FTIR and WAXS. These preliminary results indicated that β -CD was fixed onto cotton fabric. In the textile industry the synthesized latex has potential to be applied as lamination, flocking, non-wovens, wrinkle-resistant fabric finishes and pigment preparations for printing and dyeing. By using loaded β -CD this is a simple method of imparting finishes and properties on textiles. In this work a model inclusion complex of β -CD and lemongrass essential oil (*Cymbopogon flexuosus*) was prepared.

Experimental

Ethyl acrylate, methyl methacrylate (MMA), itaconic acid (IA), Sodium metabisulfite (SMBS) and ammonium persulfate (APS) were purchase from Sigma Aldrich USA). Ethoxylated nonylphenol with ethoxylation grade of 30 (ULTRANEX NP 300) was donated by Oxiteno S/A – Brazil. Iron (II) sulfate was acquired from Synth- Brazil. To prepare the polymer emulsion, a 250-mL three-neck glass flask equipped with a heating mantel, a digital mechanical stirrer, a thermometer, and a nitrogen gas inlet system were used. Briefly, first the surfactant was dissolved in warm deionized water at a concentration of 7.0% w/V. Then, a mixture of monomers in the proportion of 91:6.5:2.5 (EA: MMA: IA) was added to this solution followed by the SMBS aqueous solution (pre-emulsion). Separately surfactant was dissolved in warm deionized water (1.6% w/V) and poured into the reactor along with 6% w/w of the pre-emulsion. Iron (II) sulfate as catalyst, APS and SMBS were added and the temperature began to rise until it reached 45-50 °C. After five minutes the remaining pre-emulsion and a solution of APS (4% w/V) were fed concomitantly dropwise with the aid of two separating funnels. The feed time was set in 4 hours with the temperature at 48-50 °C. At the end of the feeding, the emulsion was stirring for 30 min. at 50 °C. Further addition of APS (6% w/V) was made and the emulsion was stirring for another 1 hour at 50 °C. When the process finished and the temperature dropped to room temperature,

the set of initiators was added to polymerize the residue-free monomer. The total solid content (determined by gravimetric method) and pH of the polymer latex were adjusted to 45% (w/w) and 6.0 respectively. β -CD aqueous dispersion (1% w/v) was mixed with the latex (1:1) forming β -CD / latex dispersion. Samples of cotton fabric have been exhausted into the dispersion. Fourier transform infrared (FTIR) experiments were performed with the aid of a Thermo Scientific Nicolet™ 6700 FT-IR spectrometer at a resolution of 4 cm^{-1} and 256 co-added scans. The spectra were obtained with dry films using the technique of ATR (attenuated total reflection) in which the samples were pressed against a ZnSe crystal and were collected from $650 - 4000\text{ cm}^{-1}$.

An inclusion complex of β -CD and lemongrass essential oil was prepared as by dissolving 25 mg of oil in $500\ \mu\text{L}$ of ethanol. β -CD was dissolved separately in 10 mL of water/ethanol (1:2) at $55\text{ }^\circ\text{C}$. The oil solution was then added to the β -CD solution and stirred by a magnetic stirrer for 4 hours at room temperature ($25\text{ }^\circ\text{C}$). Then the resulting solution was frozen with the aid of liquid nitrogen and lyophilized during 72 hours. As a preliminary experiment, lemongrass essential oil was determined for its antifungal activity against *C. albicans* via agar disk diffusion.

Results and discussion

According to literature β -CD exhibits FTIR main bands in the range of: 3342 (ν O-H); 2926 (ν C-H); 1420 (δ C-H) from CH_2 and CH_3 ; 1337 coupled (δ C-C-H), (δ C-O-H) and (δ H-C-H); 1666 and 1094 coupled (ν C-O), (ν C-C) and (ν C-O-H); 942 skeletal vibration involving α -1,4 linkage of anhydroglucose. As shown in Fig. 1, such bands were detected in the pure β -CD spectrum (a). After subtraction of latex coated fabric spectrum from latex + β -CD coated fabric spectrum, the resulted spectrum still presented the main bands of pure β -CD. This fact suggested that the synthesized latex is suitable for fixing β -CD on the fabric. Fig. 2 illustrates that the growth of strain of the tested microorganism was inhibited after being exposed to the lemongrass essential oil. This preliminary experiment suggests that this essential oil is a good candidate to impart antifungal functionality to fabrics via fixing loaded β -CD.

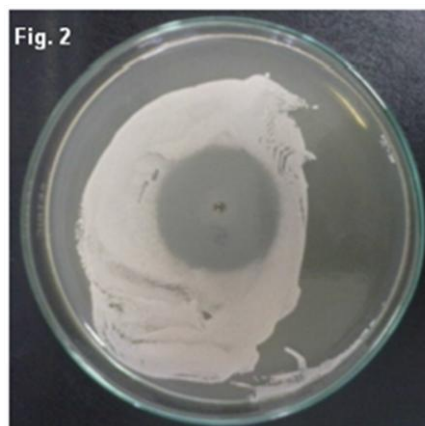
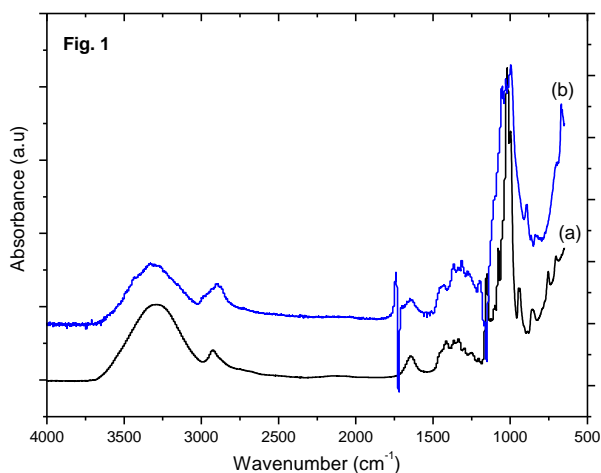


Fig.1. FTIR of: (a) pure β -CD and (b) subtracted spectrum. (ν = stretch, δ = bending).

Fig.2. Inhibition zone of lemongrass essential oil against *C. albicans*.

Conclusions

A dispersion consisting of synthesized acrylic latex and β -CD was produced to be applied as functional textile coating. The acrylic latex is suitable for application to textiles by various techniques. Among the monomers used in the latex composition, IA can be chemically synthesized via distillation of citric acid or produced by biotechnological process. Furthermore, IA is known for its property to improve the fixing of dyes in textile fibers. On the other hand, CDs are natural molecules derived from starch. These substances have a remarkable capacity to form inclusion complexes in solution or in the solid state with other molecules through host-guest interactions. The use of pure lemongrass essential oil is an innovative and useful tool as alternative to the use of synthetic fungicides. Hence, this study proposed a dispersion of the synthesized latex and β -CD loaded with lemongrass as a tool to impart antifungal activity in

textiles. This approach was found to give promising results. The authors would like thank to CAPES and FAPEMIG for the financial support.

References

- [1] J. Andreaus, M. C. Dalmolin, I.B. de Oliveira Junior, I.O. Barcellos, *Química Nova*, 33 (2010) 929.
- [2] A. Hebeish, M. M.G. Fouda, I. A. Hamdy, S. M. El-Sawy, F. A. Abdel-Mohdy, *Carbohydrate Polymers*, 74 (2008) 268.
- [3] A. Ciobanu, I. Mallard, D. Landy, G. Brabie, D. Nistor, S. Fourmentin, *Food Chemistry*, 138 (2013) 291.
- [4] A. Ciobanu, I. Mallard, D. Landy, G. Brabie, D. Nistor, S. Fourmentin, *Carbohydrate Polymers*, 87 (2012) 1963.
- [5] A. Rukmani, M. Sundrarajan, *Journal of Industrial Textiles*, 42 (2012) 132.
- [6] A. Hebeish, A. El-Shafei, S. Sharaf, S. Zaghloul, *Carbohydrate Polymers*, 103 (2014) 442.
- [7] B. Medronho, R. Andrade, V. Vivod, A. Ostlund, M.G. Miguel, B. Lindman, B. Voncina, A.J.M. Valente, *Carbohydrate Polymers*, 93 (2013) 93.