

Clarice Fedosse Zornio

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO DE INCLUSÃO
 β -CICLODEXTRINA/(Z)-JASMONA E DA FIBRA DE ALGODÃO
ENXERTADA COM β -CICLODEXTRINA**

Dissertação submetida ao Programa
de Pós-graduação em Química da
Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do Grau de
Mestre em Química
Orientador: Prof. Dr. Valdir Soldi

Florianópolis
2013

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Zornio, Clarice Fedosse

Preparação e caracterização do complexo de inclusão beta-ciclodextrina/(Z)-jasmona e da fibra de algodão enxertada com beta-ciclodextrina [dissertação] / Clarice Fedosse Zornio ; orientador, Valdir Soldi - Florianópolis, SC, 2013. 127 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. beta-ciclodextrina. 3. (Z)-jasmona. 4. Complexo de inclusão. 5. Fibra de algodão. I. Soldi, Valdir. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Clarice Fedosse Zornio

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO DE INCLUSÃO
 β -CICLODEXTRINA/(Z)-JASMONA E DA FIBRA DE ALGODÃO
ENXERTADA COM β -CICLODEXTRINA**

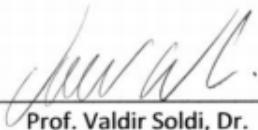
Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Química.

Florianópolis, 01 de Março de 2013.



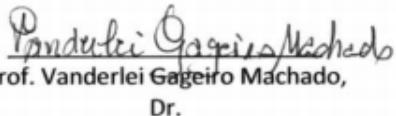
Prof. Almir Spinelli, Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:



Prof. Valdir Soldi, Dr.
Orientador

Universidade Federal de Santa
Catarina

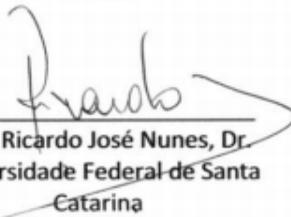


Prof. Vanderlei Gageiro Machado,
Dr.

Universidade Federal de Santa
Catarina



Prof. Luiz Alberto Kanis, Dr.
Universidade do Sul de Santa
Catarina



Prof. Ricardo José Nunes, Dr.
Universidade Federal de Santa
Catarina

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Valdir Soldi pela orientação e pela confiança no meu trabalho. Agradeço também à Sílvia Martelli por todas as discussões (sobre a pesquisa ou sobre a vida) durante os dois anos do mestrado, que foram de grande importância nas minhas tomadas de decisões.

Agradeço a todos os integrantes do POLIMAT, em especial à Luanda e ao Marcos Mariano por sempre estarem por perto; à Cony e ao Rodrigo Cercená por estarem sempre fazendo companhia no laboratório, mesmo nos tempos em que todos deveriam estar em casa descansando; à Karine por ter chegado há pouco tempo e já ter deixado uma grande marca; à Carmen e à Marly pelas discussões, pelo apoio e pelas “puxadas de orelha”. De forma geral, agradeço a todos pelas confraternizações e pelo acolhimento, trabalhar no POLIMAT foi de extrema importância para mim.

Agradeço também aos meus amigos da Química, especialmente ao Eduardo Zapp e ao Daniel Dambrowski por compartilharem o conhecimento e, principalmente, pelo comprometimento. Agradeço ao Igor, pois mesmo longe se faz muito presente. Aos amigos de fora, agradeço principalmente à Jessica, à Maíra e à Juliana Spite, pela amizade que já é eterna.

Agradeço a toda a minha família. Aos meus pais, Elenir e Umberto, por terem feito de mim quem eu sou e, principalmente, por terem me dado todo o apoio e o incentivo para me fazer querer crescer; aos meus irmãos, Bruno e Antonio, por sempre saber que terei com quem conversar e contar; aos meus avós, Izaura, Neusa e Gelindo, por terem dado todo o amor possível e cuidado tão bem de todos nós. Agradeço também às minhas tias, Beta, Débora e Nina, por sempre estarem presentes e por fazerem seus papéis de tias de forma exemplar; agradeço ainda ao meu tio, Gilberto, e à minha prima Marina.

Agradeço ao Rudiney, que está sempre por perto me dando força, base e conforto.

Agradeço aos professores da banca pela disponibilidade, ao CNPq pelo apoio financeiro e ao LCME pelas análises de microscopia.

“– Nabucodonosor, Rei da Babilônia. Escreve isto com quatro letras.

O professor meditou um pouco e dirigiu-se ao quadro-negro, pôs-se a escrever várias letras a esmo. Acabou desistindo:

– É impossível.

Viramundo avançou, tomou do giz e escreveu rapidamente na lousa: I-S-T-O.”

(Fernando Sabino *in* O Grande Mentecapto, 1979).

RESUMO

Os principais objetivos deste trabalho consistiram na obtenção e caracterização do complexo de inclusão β -CD/JAS e na preparação da fibra de algodão enxertada covalentemente com a β -ciclodextrina, que permitissem a utilização em um tecido funcionalizado que pudesse reter e liberar gradativamente uma fragrância de (*Z*)-jasmona. Inicialmente, foi determinado se o complexo de inclusão β -CD/JAS seria formado pela técnica de co-precipitação. Foram utilizadas as metodologias de Higuchi e Connors e Benesi-Hildebrand com o intuito de verificar o comportamento do sistema em relação ao aumento da concentração da β -ciclodextrina: pelo primeiro método, obteve-se uma curva do tipo B_S , que indica que o complexo é solúvel em água até a concentração de $2,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ de β -ciclodextrina, precipitando a concentrações maiores; o segundo método evidenciou a formação do complexo devido ao caráter distinto dos sistemas competitivos ou não entre a (*Z*)-jasmona e o alaranjado de metila. A caracterização em fase sólida foi realizada por estudos de FTIR (o deslocamento da banda de C=C da (*Z*)-jasmona indicou sua interação com a β -ciclodextrina), de TGA (pelo qual se percebeu que a liberação da (*Z*)-jasmona ocorria a temperaturas mais elevadas) e por difratometria de raios X de pó e SEM verificou-se que o perfil morfológico da β -ciclodextrina pura era distinto ao do produto obtido. A segunda parte do trabalho consistiu na reação entre a β -ciclodextrina e a fibra de algodão pela reticulação com o ácido cítrico. Através da análise estatística foram determinadas as melhores condições para um maior grau de enxerto da β -ciclodextrina (temperatura e tempo de reação maiores em conjunto com uma menor concentração de β -ciclodextrina). O produto obtido foi caracterizado por FTIR, TGA, análise de cor e SEM, evidenciando, principalmente, que a reação ocorria e que as condições utilizadas não degradaram a fibra de algodão. Por fim, se incorporou a fragrância de (*Z*)-jasmona na fibra modificada por *spray* e por imersão, sendo os processos efetivos para retardar a liberação da (*Z*)-jasmona.

Palavras-chave: β -ciclodextrina; (*Z*)-jasmona; complexo de inclusão; fibra de algodão.

ABSTRACT

The main goals of this work consisted in obtain and characterize the inclusion complex β -CD/JAS and in prepare a cotton fiber covalently grafted with β -cyclodextrin, to allow the use in a functionalized fabric to retain and gradually release a (*Z*)-jasmone fragrance. Initially, it was determined if the inclusion complex β -CD/JAS could be formed by the co-precipitation technique. The methodologies of Higuchi and Connors and Benesi-Hildebrand were used in order to verify the behavior of the system due the β -cyclodextrin increasing concentration: the first method showed a curve of the type B_s , indicating that the complex was soluble just until a concentration of 2.5 mmol.L^{-1} of β -cyclodextrin and that in higher concentrations its precipitates; the second method demonstrated the inclusion complex formation due to the distinct character of the competitive and non-competitive systems between (*Z*)-jasmone and methyl orange. The characterization was performed in solid phase by FTIR studies (the displacement of the C=C band of (*Z*)-jasmone indicates the interaction with the β -cyclodextrin), TGA studies (by which was noticed that the (*Z*)-jasmone liberation occurred at higher temperatures) and by X-ray diffraction and SEM it was found that the morphological profile of pure β -cyclodextrin was different of the obtained product. The second part of this work involved the reaction between β -cyclodextrin and cotton fiber by crosslinking with citric acid. Through statistical analysis was determined the best conditions for the greater degree of β -cyclodextrin grafting (the smallest temperature and reaction time in conjunct with the lowest concentration of β -cyclodextrin). The product obtained was characterized by FTIR, TGA, color analysis and SEM, mainly showing that the reaction occurred and that the conditions used did not degrade the cotton fiber. Finally, the (*Z*)-jasmone fragrance was incorporated to the modified fiber by spraying and dipping and was determined that these process were effective to the slow release of the (*Z*)-jasmone.

Keywords: β -cyclodextrin; (*Z*)-jasmone; inclusion complex; cotton fiber.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Representação estrutural da celulose, em que se observa as ligações glicosídicas do tipo β -1,4' e as ligações de hidrogênio intramoleculares. 30
- Figura 2.** Conformação espacial da amilose em hélice devido às ligações glicosídicas α -1,4' (adaptado de BRUICE, 2004). 30
- Figura 3.** Representação estrutural da **A)** *D*-glicopirranose e das **B)** ciclodextrinas naturais. 31
- Figura 4.** Representações tridimensional das ciclodextrinas e do corte transversal da estrutura cônica (adaptado de BRITTO, NASCIMENTO JR e SANTOS, 2004). 32
- Figura 5.** Número de publicações envolvendo as ciclodextrinas desde sua descoberta em 1891 por Villiers (adaptado de SZEJTLI, 2004). 35
- Figura 6.** Tópicos de pesquisa envolvendo as ciclodextrinas (adaptado de SZEJTLI, 2004). 35
- Figura 7.** Representação esquemática da formação de um complexo de inclusão em meio aquoso (o *p*-xileno representa o substrato hidrofóbico, os círculos as moléculas de água e as setas em torno do substrato e da cavidade da ciclodextrina mostram as condições desfavoráveis) (SZEJTLI, 1998). 38
- Figura 8.** Tipos de diagrama de solubilidade de fases que podem ser obtidos pela formação de complexos de inclusão com as ciclodextrinas. 41
- Figura 9.** Estrutura da celulose, em que é possível observar as ligações de hidrogênio inter e intramoleculares. 49
- Figura 10.** Representação da morfologia da fibra de algodão. 50
- Figura 11.** Representação estrutural da (*Z*)-jasmona. 55
- Figura 12.** Espectros de UV-Vis das amostras dissolvidas em água destilada da (*Z*)-jasmona pura (0,085 mmol.L⁻¹) e dos complexos de inclusão nas razões molares (*Z*)-jasmona : ciclodextrina de 0,5 e 1,0. 70
- Figura 13.** Curva de calibração da (*Z*)-jasmona em água destilada. 72

Figura 14. Diagrama de solubilidade de fase do complexo de inclusão β -CD JAS.	73
Figura 15. Representações do A) alaranjado de metila na sua forma aniônica em meio neutro-básico e do B) β -CD AM (adaptado de SAWUNYAMA, JACKSON e BAILEY, 2001).	76
Figura 16. Espectros de UV-Vis para o alaranjado de metila puro e para o complexo de inclusão β -CD AM.	76
Figura 17. Gráficos obtidos pela análise de Benesi-Hildebrand para \blacksquare a complexação do alaranjado de metila e para \blacksquare a complexação do alaranjado de metila no meio competitivo com a (<i>Z</i>)-jasmona.	77
Figura 18. Espectro na região do infravermelho da β -ciclodextrina.	80
Figura 19. Espectro na região do infravermelho da (<i>Z</i>)-jasmona.	81
Figura 20. Espectros na região do infravermelho para A) β -CD JAS e mistura física, com ampliações dos números de onda entre B) 3100 e 2730 cm^{-1} e C) 1870 e 1470 cm^{-1}	83
Figura 21. Fotografia das amostras A) do complexo de inclusão β -CD JAS e B) da mistura física entre a (<i>Z</i>)-jasmona e a β -ciclodextrina um mês após o preparo.	84
Figura 22. Espectros na região do infravermelho para a mistura física entre a (<i>Z</i>)-jasmona e a β -ciclodextrina obtidos no momento do preparo e após um mês de acondicionamento.	85
Figura 23 – Curvas termogravimétricas e dTGA para a β -ciclodextrina e para a mistura física.	86
Figura 24. Modos de ruptura propostos para a degradação térmica da β -ciclodextrina. A etapa I se refere à decomposição a temperaturas mais baixas e a II a temperaturas mais elevadas (adaptado de SONG e XU, 2008).	88
Figura 25. A) Curvas termogravimétricas e dTGA para os complexos de inclusão preparados a partir de soluções de β -ciclodextrina B) a 5,0 mmol.L^{-1} e C) a 15 mmol.L^{-1} ; desconvolução dos picos na região entre 300 ° e 400 °C para D) β -CD JAS 5,0 mmol.L^{-1} e E) β -CD JAS 15 mmol.L^{-1}	89

Figura 26. Curvas geradas pela análise termogravimétrica acoplada com espectrofotometria do infravermelho, para determinação dos voláteis presentes nas temperaturas de degradação do β -CD JAS.	91
Figura 27. Difractogramas de raios X de pó para as amostras de β -ciclodextrina, β -ciclodextrina liofilizada (a partir de uma solução de concentração de 15 mmol.L^{-1}) e dos complexos de inclusão β -CD JAS (obtidos a partir de soluções com $5,0$ e 15 mmol.L^{-1} de β -ciclodextrina).	92
Figura 28. Possíveis modos de interação das moléculas de água residual com as ciclodextrinas: A) modo gaiola, B) modo camada e C) modo canal. Adaptado de DANG, SONG, <i>et al.</i> , 2011.	93
Figura 29. Micrografias obtidas para as amostra de β -ciclodextrina – A) aumento de $500 \times$ e B) de $5000 \times$ –, de β -ciclodextrina liofilizada – C) aumento de $500 \times$ e D) de $5000 \times$ – e da mistura física entre a β -ciclodextrina de a (<i>Z</i>)-jasmona – E) aumento de $500 \times$ e F) de $5000 \times$...	96
Figura 30. Micrografias obtidas para os complexos de inclusão β -CD JAS preparados por concentrações de β -ciclodextrina de $5,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ com aumento de A) $500 \times$, B) $2000 \times$ e C) $15000 \times$; e 15 mmol.L^{-1} , com aumento de D) $500 \times$, E) $2000 \times$ e F) $15000 \times$	97
Figura 31. Esquema da reação do ácido cítrico em solução contendo o hidrogenofosfato de sódio (Na_2HPO_4) como catalisador. A reação gera um intermediário anidrido, mais reativo nas reações de esterificação.	100
Figura 32. Mecanismo de esterificação do anidrido de ácido cítrico com o grupo OH da celulose.	100
Figura 33. Esquema para as reações de esterificação entre o ácido cítrico, a celulose e a ciclodextrina.	101
Figura 34. Representação das estruturas da fenolftaleína em meios ácido e básico.	102
Figura 35. Representações dos possíveis modos em que a fenolftaleína se encontra no interior da ciclodextrina. No modelo à esquerda, tem-se que o íon fenolato distante do anel de lactona está incluído na cavidade, enquanto que no modelo à direita o íon fenolato junto ao anel está incluído.	103

Figura 36. Diagrama de Pareto gerado pela análise estatística dos parâmetros reacionais ((1) temperatura, (2) concentração de β -ciclodextrina, (3) concentração de Na_2HPO_4 e (4) tempo).....	104
Figura 37. Gráficos tridimensionais em que se observa a quantidade de β -ciclodextrina enxertada em função da influência A) do tempo e da temperatura e B) do tempo e da concentração de β -ciclodextrina. ...	105
Figura 38. Espectros na região do infravermelho para o algodão e para o algodão enxertado com β -ciclodextrina pela reação de esterificação com o ácido cítrico.....	106
Figura 39. Curvas termogravimétricas e dTGA para a fibra de algodão e para a fibra de algodão enxertada com β -ciclodextrina.	108
Figura 40. Representação tridimensional do sistema de cores CIELab.	110
Figura 41. Fotografia das fibras de algodão puro (à esquerda) e enxertado com β -ciclodextrina (à direita).	110
Figura 42. Ácido cítrico e seus produtos de desidratação para a formação do ácido <i>cis</i> -aconítico e do ácido <i>trans</i> -aconítico.....	111
Figura 43. Micrografias da fibra de algodão pura com aumento de A) 1000x e B) 4000x.	112
Figura 44. Micrografias da fibra de algodão após a reação com o ácido cítrico e a β -ciclodextrina. Aumentos de A) 1000x e B) 4000x.	112
Figura 45. Quantidade de (<i>Z</i>)-jasmona extraída das fibras de algodão nos intervalos de tempo de 2 h, 5 dias e 15 dias. As abreviações da legenda significam: ALG.imersão e ALG.spray são referentes às amostras de controle (fibra de algodão natural) submetidas à incorporação pelo método da imersão e do <i>spray</i> , respectivamente; e ALG/CD.imersão e ALG/CD.spray são as amostras de fibra enxertada com β -ciclodextrina submetidas às duas técnicas de incorporação...	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais dimensões das estruturas cônicas das ciclodextrinas naturais.	32
Tabela 2. Solubilidade em água e porcentagem de água de hidratação para as ciclodextrinas naturais.....	33
Tabela 3. Experimentos realizados (em triplicata) a fim de se determinar a influencia dos fatores na reação entre a fibra de algodão e a solução de ácido cítrico.	65
Tabela 4. Dados obtidos a partir dos espectros de UV-Vis das soluções de (Z)-jasmona, dos complexos de inclusão e da ciclodextrina pura. ...	71
Tabela 5. Principais correlações espectroscópicas do infravermelho para a β -ciclodextrina.....	80
Tabela 6. Principais correlações espectroscópicas do infravermelho para a (Z)-jasmona.	81
Tabela 7. Dados termogravimétricos das amostras de β -ciclodextrina pura e mistura física.	87
Tabela 8. Dados termogravimétricos das amostras dos complexos de inclusão.	90
Tabela 9. Fatores avaliados para a reação entre a β -ciclodextrina, a fibra de algodão e o ácido cítrico e os resultados obtidos em cada uma das análises.	103
Tabela 10 – Principais correlações espectroscópicas do infravermelho para a fibra de algodão sem modificação.	107
Tabela 11. Dados termogravimétricos para a fibra de algodão e para a fibra de algodão enxertada com β -ciclodextrina.	108
Tabela 12. Valores obtidos de acordo com o método CIELab para a fibra de algodão e para a fibra de algodão enxertada com β -ciclodextrina.	111
Tabela 13. Quantidades de (Z)-jasmona extraída das fibras de algodão modificadas (em mmol.cm^{-1}) durante o período de análise.	116

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\%_{pm}$	Porcentagem de perda de massa no estágio
β -CD:Ac	Razão molar β -ciclodextrina:ácido cítrico
β -CD JAS	Complexo de inclusão β -ciclodextrina/(Z)-jasmona
β -CD AM	Complexo de inclusão β -ciclodextrina/alaranjado de metila
ε	Coefficiente de absorvidade molar
ΔT_{dec}	Intervalo de temperatura em que a decomposição térmica inicia e finaliza
ABRAPA	Associação Brasileira dos Produtores de Algodão
ANOVA	Análise de variância
ATR	Espectrofotometria na região do infravermelho por refletância total atenuada
CIE	<i>Commission Internationale de l'Eclairage</i>
DQO	Demanda química de oxigênio
dTGA	Primeira derivada da análise termogravimétrica
FDA	<i>Food and Drug Administration</i>
FTIR	Espectrofotometria na região do infravermelho com transformada de Fourier
GRAS	<i>Generally Recognized as Safe</i>
HIV	Vírus da imunodeficiência humana
IFRA	<i>International Fragrance Association</i>
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
K_c	Constante de complexação
K_d	Constante de dissociação
LabMat	Laboratório de Materiais
LCM	Laboratório de Caracterização Microestrutural
LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
LD	Limite de detecção
LD_{50}	Dose letal mediana
LQ	Limite de quantificação

POLIMAT	Grupo de Estudos em Materiais Poliméricos
RMN	Ressonância magnética nuclear
Sal:Ac	Razão molar hidrogenofosfato de sódio:ácido cítrico
S_0	Solubilidade intrínseca do substrato
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
TGA	Análise termogravimétrica
$T_{m\acute{a}x}$	Temperatura de máxima degradação térmica
UV-Vis	Espectrofotometria na região do ultravioleta-visível

ÍNDICE

RESUMO	9
ABSTRACT	11
LISTA DE FIGURAS	13
LISTA DE TABELAS	17
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	19
1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	25
2. OBJETIVOS	27
2.1. OBJETIVO GERAL.....	27
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
3.1. SACARÍDEOS	29
3.2. CICLODEXTRINAS	31
3.2.1. Estrutura química	31
3.2.2. Breve histórico e pesquisa com ciclodextrinas	33
3.2.3. Complexos de inclusão	37
3.2.1. Curva de solubilidade de fase de Higuchi e Connors	41
3.2.2. Método de Benesi-Hildebrand	45
3.3. FIBRA DE ALGODÃO	48
3.3.1. Tecidos funcionalizados	50
3.3.1.1. Tecidos funcionalizados com ciclodextrinas	52
3.4. (Z)-JASMONA	55
4. MATERIAIS E MÉTODOS	59
4.1. PARTE A: PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO B-CICLODEXTRINA/(Z)-JASMONA.....	59
4.1.1. Materiais e equipamentos	59
4.1.2. Preparação do complexo de inclusão β-ciclodextrina/(Z)-jasmona	60
4.1.3. Preparação da mistura física entre a β-ciclodextrina e a (Z)-jasmona	60

4.1.3. Espectros de UV-Vis da (Z)-jasmona e do complexo de inclusão β-ciclodextrina/(Z)-jasmona	60
4.1.5. Obtenção da curva de calibração da (Z)-jasmona em solução aquosa.....	61
4.1.5. Curva de solubilidade de fase de Higuchi e Connors	61
4.1.6. Método de Benesi-Hildebrand em um sistema competitivo com o alaranjado de metila	61
4.1.7. Espectrofotometria na região do infravermelho	62
4.1.8. Análise termogravimétrica	62
4.1.9. Difractometria de raios X de pó	62
4.1.10. Microscopia eletrônica de varredura	62
4.2. PARTE B: ENXERTO DA B-CICLODEXTRINA NA FIBRA DE ALGODÃO	63
4.2.1. Materiais e equipamentos	63
4.2.2. Enxerto da β-ciclodextrina na fibra de algodão utilizando o ácido cítrico	63
4.2.3. Estudo dos parâmetros de reação	64
4.2.4. Caracterização	65
4.2.4.1 Espectrofotometria na região do infravermelho.....	65
4.2.4.2. Análise térmica.....	65
4.2.4.3. Análise de cor.....	66
4.2.4.4. Microscopia eletrônica de varredura.....	66
4.3. PARTE C: INCORPORAÇÃO E LIBERAÇÃO DA (Z)-JASMONA	66
4.3.1. Materiais e equipamentos	66
4.3.2. Incorporação da (Z)-jasmona na fibra de algodão modificada	66
4.3.3. Liberação da (Z)-jasmona incorporada na fibra de algodão	67
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
5.1. PARTE A: PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO B-CD JAS	69
5.1.1. Espectros na região do ultravioleta-visível da (Z)-jasmona e dos complexos de inclusão	69
5.1.1.2. Obtenção da curva de calibração da (Z)-jasmona em solução aquosa.....	71
5.1.2. Curva de solubilidade de fase de Higuchi e Connors	73
5.1.3. Método de Benesi-Hildebrand em um sistema competitivo com o alaranjado de metila	75

5.1.4. Espectrofotometria na região do infravermelho	79
5.1.3.1. Degradação da mistura física	84
5.1.5. Análise termogravimétrica	86
5.1.6. Difractometria de raios X de pó	92
5.1.7. Microscopia eletrônica de varredura	95
5.2. PARTE B: ENXERTO DA CICLODEXTRINA NA FIBRA DE ALGODÃO	98
5.2.1. Enxerto da β-ciclodextrina na fibra de algodão utilizando o ácido cítrico	98
5.2.1.1. Estudo dos parâmetros de reação	101
5.2.3. Caracterização	106
5.2.3.1. Espectrofotometria na região do infravermelho	106
5.2.3.2. Análise termogravimétrica	108
5.2.3.3. Análise de cor	109
5.2.3.4. Microscopia eletrônica de varredura	112
5.3. PARTE C: INCORPORAÇÃO E LIBERAÇÃO DA (Z)-JASMONA	113
5.3.1. Incorporação e liberação da (Z)-jasmona da fibra de algodão modificada	113
6. CONCLUSÕES	117
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	118

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A pesquisa com ciclodextrinas vem mostrando que esse oligossacarídeo tem cada vez mais aceitabilidade para diversos tipos de aplicações, no entanto seu uso mais habitual ainda é como matriz encapsulante para a formação dos chamados complexos de inclusão. Pode-se dizer que as principais vantagens de se utilizar as ciclodextrinas como matrizes são a sua baixa toxicidade, sua biodegradabilidade, seus processos de obtenção industrial já bem desenvolvidos e, mais ainda, a facilidade de preparo dos complexos de inclusão. Muitas vezes, quando se objetiva a utilização de complexos de inclusão em sistemas em que se visa proteger e aumentar a estabilidade e/ou a disponibilidade do agente ativo, o uso das ciclodextrinas apresenta maior vantagem em relação às matrizes poliméricas micro/nanoestruturadas, pois a obtenção desses produtos acaba por evitar o uso de solventes orgânicos, de surfactantes, de equipamentos mais sofisticados e etc., contribuindo para uma química mais sustentável.

Atualmente tem se buscado preparar tecidos funcionalizados que permitam aumentar a aplicabilidade ou até mesmo corrigir determinadas características indesejáveis do material puro, agregando valor ao produto final. Assim, a possibilidade de enxertar ciclodextrinas nas fibras têxteis pode ser uma ferramenta importante nesse sentido, servindo como uma matriz disponível para encapsular e liberar gradativamente substâncias que tenham como função, por exemplo, repelir insetos ou proteger da radiação solar, ao mesmo tempo em que encapsula odores desagradáveis, mascarando-os. Outra importante característica é que, ao enxertar as ciclodextrinas por ligações covalentes, há a possibilidade de recarregar a fibra com o agente ativo após a sua total liberação, aumentando a vida útil do produto.

Devido a esses fatos, esse trabalho buscou preparar um complexo de inclusão entre a β -ciclodextrina e a (*Z*)-jasmona, muito utilizada na indústria de cosméticos e de perfumes, a fim de, posteriormente, produzir uma fibra de algodão ancorada com a ciclodextrina que possibilitasse a liberação gradativa da (*Z*)-jasmona.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Preparar e caracterizar o complexo de inclusão entre a β -ciclodextrina e a (*Z*)-jasmona, para aplicação em tecido de algodão enxertado com a ciclodextrina; para tanto, este trabalho também objetiva aperfeiçoar uma metodologia para ancorar a ciclodextrina na fibra têxtil.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar o complexo de inclusão entre a β -ciclodextrina e a (*Z*)-jasmona utilizando a técnica de co-precipitação;
- caracterizar o complexo de inclusão formado em solução aquosa (por espectrofotometria na região do ultravioleta-visível e utilizando as metodologias de Higuchi e Connors e de Benesi-Hildebrand) e em fase sólida (por espectrofotometria na região do infravermelho, por análise termogravimétrica, difratometria de raios X de pó e por microscopia eletrônica de varredura);
- enxertar a β -ciclodextrina na fibra de algodão utilizando o ácido cítrico como agente reticulante;
- analisar os parâmetros referentes às concentrações da β -ciclodextrina e do catalisador e o tempo e a temperatura da reação a fim de se obter um produto com maior grau de enxerto;
- caracterizar a fibra modificada por espectrofotometria na região do infravermelho, análises termogravimétrica e de cor e microscopia eletrônica de varredura.
- verificar se a fibra de algodão enxertada com β -ciclodextrina é capaz de retardar a liberação da (*Z*)-jasmona.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. SACARÍDEOS

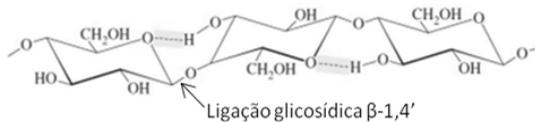
Os sacarídeos, também chamados de carboidratos ou açúcares, representam a classe mais abundante dos compostos bioorgânicos, sendo responsáveis por mais de 50 % da biomassa seca da Terra. São constituintes importantes dos organismos vivos, apresentando uma vasta gama de funções, que estão diretamente ligadas ao extenso número de conformações estruturais possíveis, tais como componente estrutural de células, fonte de energia metabólica e em mecanismos específicos de reconhecimento celular. Isso possibilita que a extração de sacarídeos possa ser feita de diversas fontes de matéria.

O termo carboidrato tem origem na ideia de que esses compostos eram hidratos de carbono do tipo $C_n(H_2O)_n$. No entanto, mais tarde, determinou-se que a água não se apresentava como um ligante intacto, mas que as estruturas desses compostos eram na verdade mistas, sendo divididas entre poliálcoois-aldeído e poliálcoois-cetona (BRUICE, 2004). Sabe-se que uma unidade sacarídea pode existir tanto como uma cadeia carbônica aberta, quanto cíclica, uma vez que ocorre uma reação intramolecular entre os grupos aldeído e álcool, formando um hemiacetal cíclico – em solução aquosa e condições ambiente, a glicose (da classe dos poliálcoois-aldeído) pode ser encontrada em cadeia aberta e fechada, sendo que nesse último caso, pode estar ainda na forma de anel de cinco (furanose) ou de seis membros (piranose) que, por sua vez, pode se apresentar em diversas conformações, como bote, cadeira ou bote torcido (vale ressaltar que mesmo havendo esse equilíbrio entre a forma aberta e as formas cíclicas, há predominância em solução da piranose) (SILVA, 2011).

Uma especificidade das cadeias cíclicas fechadas é que nesses casos há a possibilidade de ocorrer reações de polimerização. Devido a isso, podem existir compostos formados apenas por unidades sacarídeas isoladas (chamados de sacarídeos simples ou de monossacarídeos), assim como sacarídeos complexos, que são ainda subdivididos em duas categorias principais dependentes do grau de polimerização (são classificados como oligossacarídeos quando há de três a dez unidades de açúcar, e como polissacarídeos quando essas unidades se estendem a centenas).

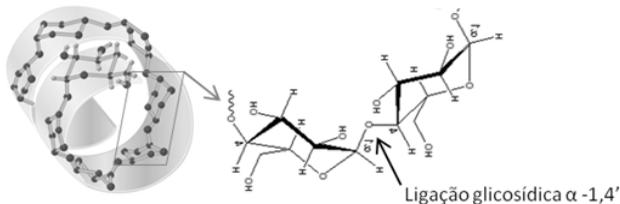
A polimerização dos sacarídeos ocorre pela reação entre as hidroxilas do carbono anomérico do grupo hemiacetal e de um álcool. Tal reação de condensação origina uma ponte de oxigênio (que liga as duas moléculas de açúcar) denominada de ligação glicosídica, que se apresenta de duas maneiras: formas α ou β – são representadas, por exemplo, como ligação glicosídica β -1,4', informando que a ligação ocorreu entre o carbono 1 da estrutura que contém o hemiacetal e o carbono 4 da estrutura alcoólica. A forma como essa ligação se apresenta acaba influenciando significativamente as propriedades físico-químicas dos polissacarídeos. Como exemplo pode-se analisar a estrutura da celulose, com ligações do tipo β -1,4' que acabam por promover a formação de ligações de hidrogênio entre seus próprios monômeros, responsáveis diretamente pela insolubilidade em água, pela rigidez e pela elevada força de estiramento desse polissacarídeo (Figura 1).

Figura 1. Representação estrutural da celulose, em que se observa as ligações glicosídicas do tipo β -1,4' e as ligações de hidrogênio intramoleculares.



Já em outros sistemas como o da amilose, as ligações do tipo α inferem uma estrutura em forma de hélice, cuja conformação espacial possibilita que os grupos OH do polissacarídeo interajam com as moléculas de água, além de possibilitar uma maior propensão à hidrólise (Figura 2) (BRUICE, 2004).

Figura 2. Conformação espacial da amilose em hélice devido às ligações glicosídicas α -1,4'.



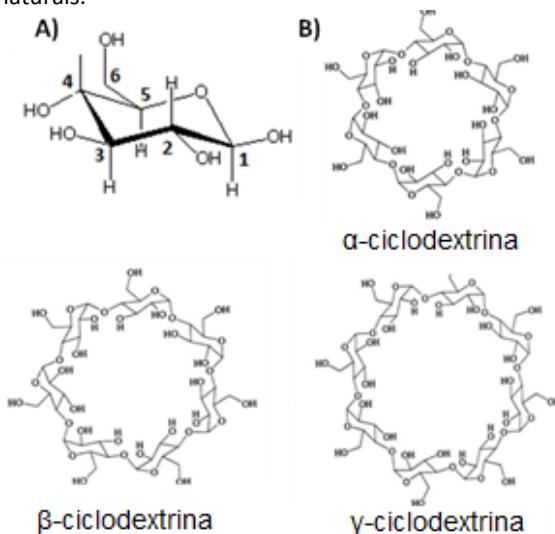
Fonte: adaptado de (BRUICE, 2004).

3.2. CICLODEXTRINAS

3.2.1. Estrutura química

As ciclodextrinas são oligossacarídeos cíclicos provenientes da degradação enzimática do amido; são formadas pela repetição de grupos *D*-glicopiranosose (Figura 3.A) unidos pela ligação α -1,4'-glicosídica, sendo que naturalmente as três ciclodextrinas mais abundantes são a α -, a β - e a γ -ciclodextrina, que são compostas por 6, 7 e 8 unidades de repetição, respectivamente, representadas na Figura 3.B.

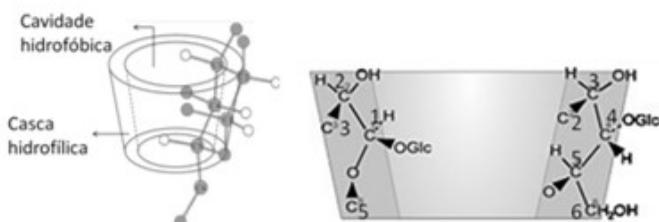
Figura 3. Representação estrutural da **A)** *D*-glicopiranosose e das **B)** ciclodextrinas naturais.



Como na amilose, as unidades de glicopiranosose adotam a conformação estrutural de cadeira, fazendo com que as ciclodextrinas se apresentem na forma de cones truncados devido à conformação espacial dos seus grupos OH. Essa conformação estrutural é extremamente rígida – a única rotação livre presente na molécula se deve ao grupo CH_2OH ligado ao C6 e há uma pequena liberdade rotacional da ligação glicosídica – e é isso que faz com que as hidroxilas secundárias (presentes em C2 e C3) interajam por ligações de

hidrogênio, fazendo com que uma extremidade do cone seja mais aberta em relação à outra, onde estão localizadas as hidroxilas primárias. Tal conformação também é responsável pelo caráter mais importante das ciclodextrinas: a presença de uma casca hidrofílica e de uma cavidade hidrofóbica; uma vez que todos os grupos polares (OH) estão orientados nas extremidades das ciclodextrinas, o interior é “preenchido” apenas pelos grupos apolares C3-H, C5-H e C-O-C glicosídico (a conformação em cadeira, a orientação dos grupos OH e a estrutura de cone das ciclodextrinas são mostradas na Figura 4).

Figura 4. Representações tridimensional das ciclodextrinas e do corte transversal da estrutura cônica.



Fonte: adaptado de (BRITTO, NASCIMENTO JR e SANTOS, 2004).

As dimensões das ciclodextrinas são consequência do número de glicopiranoses presentes em suas estruturas, e a Tabela 1 trás as informações para as ciclodextrinas naturais (SZEJTLI, 1998).

Tabela 1. Principais dimensões das estruturas cônicas das ciclodextrinas naturais.

	α -ciclodextrina	β -ciclodextrina	γ -ciclodextrina
Número de glicopiranoses	6	7	8
Massa molar (g.mol. ⁻¹)	972	1135	1297
Diâmetro externo da cavidade mais larga (nm)	1,37	1,53	1,69
Diâmetro interno da cavidade mais larga (nm)	0,57	0,78	0,95
Altura do cone (nm)	0,79	0,79	0,79
Volume da cavidade (nm ³)	0,174	0,262	0,427

Fonte: (SZEJTLI, 1998)

Outro fator importante determinado pelas unidades de glicopiranoses é a solubilidade em água das ciclodextrinas, cujos valores estão descritos na Tabela 2, juntamente com a porcentagem de água de cristalização.

Tabela 2. Solubilidade em água e porcentagem de água de hidratação para as ciclodextrinas naturais.

	α -ciclodextrina	β -ciclodextrina	γ -ciclodextrina
Solubilidade em água (mmol.L ⁻¹ , 25 °C)	149	16,3	179
Água de hidratação (%, m/m)	10,2	13,2 – 14,5	8,1 – 17,7

Fonte: (SZEJTLI, 1998)

O que se percebe é que a solubilidade da β -ciclodextrina é bem baixa em comparação as outras duas ciclodextrinas; isso é explicado devido à estruturação do cone pelas sete moléculas de *D*-glicopiranosose, que possibilitam que ocorram ligações de hidrogênio entre todas as hidroxilas C2 de uma unidade com a C3 da unidade adjacente, conferindo uma estrutura bem rígida à molécula. Já para a α -ciclodextrina uma das unidades de glicopiranosose é distorcida, impedindo que haja ligação de hidrogênio em todos os grupamentos e o tamanho da γ -ciclodextrina permite que esses grupos não sejam coplanares e não interajam entre si.

Assim, a conformação das ciclodextrinas em cones contendo uma cavidade hidrofóbica e um exterior hidrofílico permite que esses compostos encapsulem em seu interior moléculas apolares, formando os chamados complexos de inclusão (SZEJTLI, 1988).

3.2.2. Breve histórico e pesquisa com ciclodextrinas

A classificação feita por Szejtli (2004) coloca o período que compreende os anos de 1891 e 1936 como o estágio de descoberta das ciclodextrinas, tendo como início o trabalho publicado por Villiers. Esse pesquisador identificou a formação de um composto cristalino a partir da fermentação do amido, determinando sua composição como $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot 3H_2O$ e, por pensar se tratar de um derivado da celulose, o chamou de celulosina. Mais tarde, em 1911, Schardinger, estudando alguns microorganismos responsáveis pela degradação de

determinados alimentos, isolou do meio de cultivo amiláceo o *Bacillus macerans* e percebendo que sua ação era responsável pelo aparecimento de duas substâncias cristalinas distintas, as chamando de α - e β -dextrinas, já que muitas de suas propriedades eram semelhantes às das dextrinas (produto da degradação parcial da amilose já conhecido na época). Somente durante os anos 1930 é que a estrutura cíclica dessas “dextrinas” foi elucidada pela pesquisa comandada por Freudenberg, quando a denominação ciclodextrina foi finalmente designada.

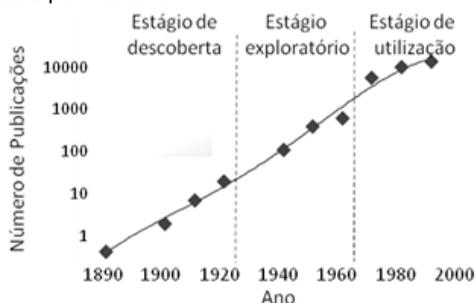
Os anos seguintes, caracterizados como o estágio exploratório, foram marcados pelas pesquisas envolvendo a elucidação da estrutura química das ciclodextrinas, assim como dos processos de obtenção, isolamento e de caracterização físico-química dos compostos. Em 1953, Freudenberg, Cramer, e Plieninger patentaram as principais aplicações industriais das ciclodextrinas, reportando a formação dos complexos de inclusão. No entanto, os resultados obtidos por French ao estudar a substituição de determinados carboidratos por ciclodextrinas nas dietas de ratos acabaram por frear as pesquisas que envolviam a utilização dos complexos de inclusão em sistemas farmacêuticos ou alimentares, uma vez que ele percebeu que esses animais se recusavam a se alimentar e que muitos deles estavam mortos ao fim de uma semana. Na época ainda não havia dados que refutassem a toxicidade das ciclodextrinas e até meados dos anos 1970 acreditou-se que a utilização desses compostos não era segura para os seres vivos (SZEJTLI, 2004).

Hoje em dia já se sabe todo o mecanismo metabólico das ciclodextrinas naturais, no qual os produtos de degradação são apenas água e dióxido de carbono, sendo totalmente seguras quando administradas via oral: como evidências disso pode-se citar os valores da dose letal mediana (LD_{50}) para ratos de $12,5 \text{ g.kg}^{-1}$ (gramas do composto pela massa corporal do animal) para as α -ciclodextrinas e de $18,8 \text{ g.kg}^{-1}$ para as β -ciclodextrinas, assim como as pesquisas que revelaram que doses acima de 600 mg.kg^{-1} de β -ciclodextrina não geraram efeito algum em cães e ratos no que se refere ao crescimento e aos valores biológicos característicos desses animais (RAMA, VEIGA, *et al.*, 2005; SALTÃO e VEIGA, 2001).

Com a prova da não toxicidade das ciclodextrinas naturais, o período de utilização das ciclodextrinas teve início nos anos 1970, se

estendendo até os dias atuais. Esse período é marcado, além do número cada vez maior de publicações, também pela produção industrial em larga escala de produtos com alto grau de pureza que, conseqüentemente, baixou drasticamente o preço desses compostos (SZEJTLI, 2004). A Figura 5 mostra de forma gráfica os períodos históricos de utilização das ciclodextrinas, em que é possível se observar o crescimento nos números de publicações envolvendo esse tema.

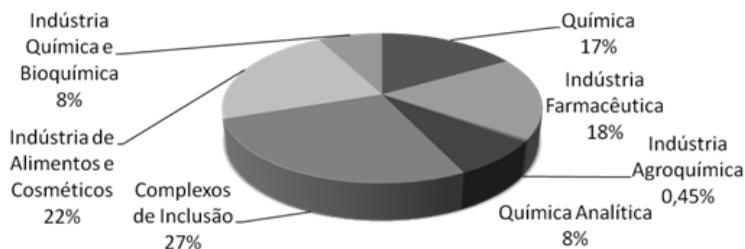
Figura 5. Número de publicações envolvendo as ciclodextrinas desde sua descoberta em 1891 por Villiers.



Fonte: adaptado de (SZEJTLI, 2004).

As pesquisas atuais com ciclodextrinas envolvem uma extensa gama de estudos que se concentram nas áreas farmacêuticas, de alimentos, de cosméticos e de química dos complexos de inclusão (como pode ser observado na Figura 6, que mostra graficamente as distribuições dos tópicos de pesquisa com ciclodextrinas até o ano de 2004) (SZEJTLI, 2004).

Figura 6. Tópicos de pesquisa envolvendo as ciclodextrina.



Fonte: adaptado de (SZEJTLI, 2004).

Todas essas áreas de pesquisa estão intimamente ligadas quando se objetiva a preparação de um complexo de inclusão para sistemas de liberação controlada ou de aumento de estabilidade de fármacos e cosméticos, assim como na indústria alimentícia. No trabalho publicado por Freitas e colaboradores (2012) a complexação da olanzapina, um antipsicótico de alto custo utilizado no tratamento da esquizofrenia, foi estudada com o intuito de aumentar a disponibilidade da droga em meios aquosos e, conseqüentemente, sua biodisponibilidade; os autores estudaram a complexação com diferentes tipos de ciclodextrina, determinando que a metil- β -ciclodextrina foi capaz de aumentar a solubilidade aparente da olanzapina em dez vezes, o que interfere significativamente na dose necessária da droga em uma formulação farmacêutica, diminuindo o custo do produto final (FREITAS, ROLIM, *et al.*, 2012).

Outros pesquisadores concentram seus estudos em sistemas em que a própria ciclodextrina é utilizada como agente terapêutico, ou seja, ela é utilizada isoladamente com o intuito de promover no futuro “melhorias” no próprio meio de ação. Um exemplo é o estudo realizado por Liao e colaboradores (2004) que determinaram que a β -ciclodextrina era capaz de encapsular o colesterol presente em células animais, além de mostrar que a proliferação dos vírus da imunodeficiência humana (HIV) após o tratamento com a ciclodextrina diminuiu drasticamente no interior das células; tais resultados estão intimamente ligados uma vez que já se sabe que alguns tipos de vírus, como o HIV, se multiplicam em domínios celulares específicos que são ricos em colesterol (LIAO, CIMAKASKY, *et al.*, 2004). Já no trabalho liderado por Jacobsen (2013), a β -ciclodextrina foi enxertada em matrizes cerâmicas para a utilização em engenharia de tecidos; os pesquisadores constataram que a presença das ciclodextrinas foi importante para aumentar a área superficial dos poros da matriz, sendo um resultado relevante, pois garante melhor adesão e crescimento das células, assim como permite a encapsulação de antibióticos, que podem ser importantes para evitar a infecção bacteriana do local (JACOBSEN, RAFAELSEN, *et al.*, 2013).

Observa-se que a pesquisa envolvendo as ciclodextrinas passou por diversos momentos e que há ainda muito para se estudar, permitindo que seu uso seja estendido para diversas áreas do

conhecimento. Essa versatilidade é bem observada tanto no setor acadêmico, quanto no industrial, que registra, por sua vez, um aumento anual das possibilidades de usos das ciclodextrinas da ordem de 20 e 30 %. Como exemplos de aplicação industrial desses oligossacarídeos pode-se citar o uso como agentes solubilizantes (agentes utilizados com a finalidade de aumentar a solubilidade e/ou a biodisponibilidade de fármacos lipofílicos em soluções aquosas) na indústria farmacêutica; já na área de alimentos, cosméticos, higiene e tabaco esses compostos são muito utilizados tanto para estabilização de fragrâncias e sabores, quanto como agentes de eliminação de cheiros e gostos desagradáveis; o uso como catalisadores é muito explorado na indústria química, que também utiliza as ciclodextrinas para a separação e a purificação de compostos lipofílicos em processos em larga escala (ASTRAY, GONZALEZ-BARREIRO, *et al.*, 2009).

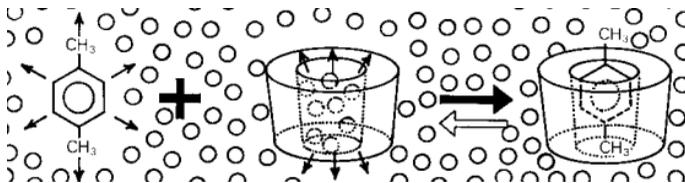
3.2.3. Complexos de inclusão

De acordo com Loftsson (2007), os próximos anos devem ser importantes para a investigação das ciclodextrinas em sistemas que não visem à utilização em complexos de inclusão, no entanto, atualmente a formação e a utilização desses produtos compreendem uma das maiores áreas de pesquisa envolvendo esses oligossacarídeos (LOFTSSON e DUCHÊNE, 2007).

As ciclodextrinas, devido às suas conformações cônicas, podem ser consideradas como compostos que apresentam uma cavidade vazia que pode ser preenchida por outros compostos, usualmente chamados de substratos. Alguns autores dizem que, basicamente, para uma molécula poder ser encapsulada pelas ciclodextrinas ela precisa ter um caráter mais lipofílico do que hidrofílico e apresentar dimensões apropriadas para encaixar na cavidade disponível (os valores de volume de cavidade de cada uma das ciclodextrinas naturais são apresentados na Tabela 1); no entanto, a segunda hipótese nem sempre é determinante, como é o caso do complexo de inclusão obtido entre a β -ciclodextrina e o tocoferol. Como tal antioxidante é uma molécula relativamente grande, duas moléculas de ciclodextrina podem se combinar encapsulando o substrato em ambas as suas extremidades (KOONTZ, MARCY, *et al.*, 2009).

Dessa forma, de modo geral, tem-se que um complexo de inclusão é um composto formado pela ciclodextrina contendo um substrato em sua cavidade. A força motriz do processo de encapsulação tem origem nas moléculas de água presentes no interior do oligossacarídeo, cuja esquematização pode ser observada na Figura 7, na qual se tem a ciclodextrina dissolvida em água devido às interações de hidrogênio. Sua cavidade também está preenchida por moléculas de água, porém em condição energeticamente desfavorável, o que possibilita que o composto hidrofóbico, presente em suspensão no meio, as substitua prontamente. Dessa forma, as contribuições termodinâmicas mais importantes para a formação dos complexos de inclusão são decorrentes da entrada do substrato hidrofóbico na cavidade da ciclodextrina e da quebra da rede cristalina de água, o que caracteriza um processo tipicamente de efeito hidrofóbico (VENTURINI, NICOLINI, *et al.*, 2008). Determina-se então que as interações entre a ciclodextrina e o substrato são devido às forças intermoleculares, não ocorrendo reações químicas entre eles, e, dependendo de como essas forças se estabelecem, podem ser obtidos complexos de inclusão em solução ou em fase sólida.

Figura 7. Representação esquemática da formação de um complexo de inclusão em meio aquoso (o *p*-xileno representa o substrato hidrofóbico, os círculos as moléculas de água e as setas em torno do substrato e da cavidade da ciclodextrina mostram as condições desfavoráveis).



Fonte: (SZEJTLI, 1998)

Os compostos viáveis de se tornarem substratos em complexos de inclusão são extensos, podendo-se citar os compostos alifáticos de cadeia linear ou ramificada, aldeídos, cetonas, álcoois, ácidos orgânicos, ácidos graxos, compostos aromáticos, aminas e etc., que podem, ainda, se apresentar nos estados sólido, líquido e gasoso (DEL VALLE, 2004). Devido a essa gama de possibilidades, vários métodos de

preparação dos complexos de inclusão são reportados a fim de se adequar melhor ao sistema disponível, porém, todos eles se baseiam no mesmo princípio de substituição das águas presentes na cavidade hidrofóbica das ciclodextrinas. O método mais utilizado em escala laboratorial é o da co-precipitação, uma vez que não se necessita de aparelhagem complexa (por várias vezes, apenas um béquer e um agitador magnético são suficientes) e permite a determinação visual da formação do complexo de inclusão (ou por meio da formação de precipitados ou pelo desaparecimento do substrato inicialmente insolúvel no meio); tal procedimento consiste na dissolução da ciclodextrina em solução aquosa, na qual o substrato em potencial é adicionado sob agitação constante, após o equilíbrio o complexo de inclusão pode ser isolado por filtração, centrifugação, evaporação ou liofilização. No entanto, na indústria não é muito utilizado, pois necessita de grandes quantidades de água, que acaba sendo desperdiçada ao término do processo. Como alternativas mais viáveis podem ser empregados os métodos de suspensão ou de maceração. No primeiro caso faz-se uma suspensão de ciclodextrina em quantidades de água que beiram em torno de 40% da água necessária para a solubilização total da amostra, adicionando-se o substrato; à medida que o complexo vai sendo formado, ele precipita, já que é menos solúvel que o oligossacarídeo puro, fazendo com que a ciclodextrina sólida se solubilize, mantendo o equilíbrio e formando mais produtos. Já no método de maceração, a quantidade de água cai para 20 % do necessário, o que torna a mistura ciclodextrina-substrato pastosa e muito viscosa; isso torna necessária que a agitação seja realizada por equipamentos especializados em misturas viscosas, demandando também mais tempo e temperaturas mais elevadas (HEDGES, 1998).

No que se refere ao substrato, a sua encapsulação na cavidade da ciclodextrina pode trazer inúmeras vantagens, tais como o aumento da sua solubilidade aparente em solução aquosa, mudanças de reatividade, diminuição da volatilidade, proteção contra luminosidade e vários tipos de reação (exceto para aquelas induzidas pela presença de hidroxilas), etc.

Koontz e colaboradores (2009) estudaram a complexação do tocoferol e da quercetina (ambos antioxidantes naturais) com a β -ciclodextrina buscando aperfeiçoar o método de preparação dos

complexos de inclusão pelo método da co-precipitação. Para isso os pesquisadores variaram as relações estequiometrias ciclodextrina:substrato em solução, utilizando também quantidades crescentes de etanol como co-solvente. Os autores perceberam que as constantes de complexação sofreram um decréscimo na medida em que o meio se tornava mais hidrofóbico e que grandes excessos de ciclodextrina eram necessários para promover a complexação, determinando que as melhores condições estequiométricas iniciais eram de 8 mols de ciclodextrina para 1 mol de antioxidante (KOONTZ, MARCY, *et al.*, 2009).

Também são encontrados trabalhos que visam preparar complexos de inclusão em diferentes estados físicos. Como já havia sido reportada a preparação e a caracterização de complexos de inclusão em solução entre as α -, β - e γ -ciclodextrinas e a melatonina (hormônio regulador do sono em humanos), Bongiorno e colaboradores (2005) procuraram obter os mesmos complexos em fase sólida, com a finalidade de estudarem os processos de como se dão as interações entre o receptor com o substrato. Por análise de espectrofotometria na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), os autores observaram deslocamentos dos números de onda dos grupos CO e NH da melatonina, evidenciando a ocorrência de interações intermoleculares com os grupos OH da cavidade das ciclodextrina; em seguida, analisou-se a mesma amostra por ressonância magnética nuclear (RMN), permitindo determinar que as interações entre os compostos ocorriam entre a carbonila da melatonina e a hidroxila ligada ao C6 da ciclodextrina (BONGIORNO, CERAULO, *et al.*, 2005).

Observa-se, então, que com o auxílio de uma boa metodologia pode-se determinar, além da simples confirmação da ocorrência ou não da complexação, o modo como os compostos interagem. Essas evidências são decorrência das mudanças físico-químicas que ocorrem no substrato e na ciclodextrina quando na forma de complexo de inclusão e podem ser determinadas utilizando-se técnicas espectrométricas, térmicas, micrográficas, condutimétricas, etc. (VENTURINI, NICOLINI, *et al.*, 2008).

A seguir são descritas as metodologias de Higuchi e Connors e de Benesi-Hildebrand que são particularmente importantes para avaliar os complexos de inclusão em solução (os outros métodos utilizados na

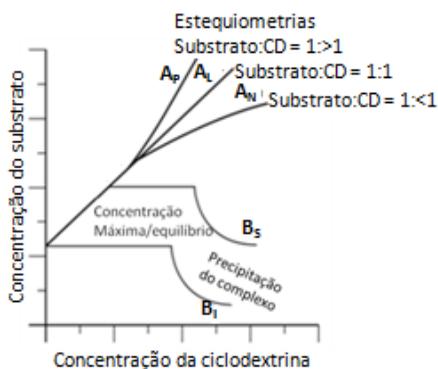
caracterização do complexo de inclusão preparado nesse trabalho são apresentados na própria discussão dos resultados).

3.2.1. Curva de solubilidade de fase de Higuchi e Connors

A curva de solubilidade de fases proposta por Higuchi e Connors em 1965 se tornou uma das técnicas mais importantes para caracterizar a formação de complexos de inclusão. Como já foi dito, a formação do complexo de inclusão se dá pela incorporação do substrato insolúvel em água na cavidade hidrofóbica da ciclodextrina, o que permite que a sua disponibilidade em solução aumente, caracterizando a solubilização aparente do substrato. A curva de solubilidade se mostra como uma representação gráfica da solubilidade aparente da espécie receptora em função da concentração de ciclodextrina. Os complexos de inclusão são preparados adicionando-se quantidades em excesso do substrato às soluções contendo concentrações crescentes de ciclodextrina e a quantificação final do substrato é feita após o equilíbrio (HIGUCHI e CONNORS, 1965).

De forma geral, a curva de solubilidade de fase representa a capacidade de solubilização do substrato pela ciclodextrina em soluções aquosas, e suas características estão intimamente ligadas à natureza dos constituintes e de suas interações. A Figura 8 representa os perfis de comportamento que um sistema pode apresentar, sendo possível definir dois grupos principais, *A* e *B*, que são, por sua vez, subdivididos em outras categorias, A_P , A_L , A_N , B_S e B_I .

Figura 8. Tipos de diagrama de solubilidade de fases que podem ser obtidos pela formação de complexos de inclusão com as ciclodextrinas.



Os diagramas do grupo *A* correspondem aos complexos de inclusão solúveis para todas as concentrações de ciclodextrina, aumentando, portanto a solubilidade do substrato em toda a extensão da análise. A subdivisão do grupo *A* se deve à curvatura dos diagramas de fases em amostras com concentrações elevadas de ciclodextrina. De acordo com os estudos de Higuchi e Connors, o aparecimento de uma curva linear, denominada do tipo A_L , significa que a relação entre o aumento da solubilidade aparente do substrato é linear à quantidade de ciclodextrina, indicando também que a estequiometria de complexação é provavelmente de ordem um para a ciclodextrina. Em relação ao substrato essa relação não é ainda bem definida, mas assume-se que se inclinação da reta for inferior a um a estequiometria também será de ordem um para esse composto, porém, se essa inclinação for superior a um, pode-se ter em solução complexos de ordem mais elevada.

As situações em que altas concentrações de ciclodextrina apresentam desvios da linearidade em relação à solubilização da espécie substrato originam as curvas do tipo A_P (quando a curvatura é positiva) e A_N (negativa). Em sistemas do tipo A_P , que caracterizam que em concentrações elevadas de ciclodextrina o “poder solubilizante” é maior, sugere-se que há a presença de complexos de inclusão de ordem maiores em relação à ciclodextrina; de acordo com Brewster (2007), historicamente tem-se analisado a estequiometria de complexação nesses casos analisando-se a região em que a curva apresenta o desvio positivo, isso é, se a isoterma nessa região se encaixa melhor em uma função de segundo grau, então se trata de uma razão 2 mol ciclodextrina : 1 mol de substrato, já se uma função cúbica for mais apropriada, a relação é de 3:1. Os casos A_N ainda são os mais difíceis de serem explicados, justamente porque podem envolver muitas variáveis, como alteração da tensão superficial, da viscosidade, da condutividade do meio, e, principalmente, a formação de agregados (BREWSTER e THORSTEINN, 2007).

Os diagramas de solubilidade de fase do tipo *B* representam os complexos de inclusão com solubilidade em água limitada, sendo observados, principalmente, em sistemas que utilizam ciclodextrinas não modificadas. As curvas do tipo B_I são caracterizadas por não apresentarem aumento algum da solubilidade do substrato,

originando, portanto, complexos de inclusão insolúveis. Já as do tipo B_S apresentam em concentrações baixas de ciclodextrina um aumento progressivo da solubilidade aparente do substrato (se assemelhando às curvas do tipo A) até atingir o ponto máximo de solubilidade, em que há o aparecimento de um platô. Nessa região a solubilidade aparente permanece constante, justamente devido ao equilíbrio entre a complexação e a dissolução dos complexos de inclusão responsável por manter em solução o valor máximo de solubilidade aparente. No entanto, já aparecem os primeiros complexos de inclusão precipitados e quando esse equilíbrio é desfeito, com o aumento progressivo da concentração de ciclodextrina, ocorre um decréscimo da solubilidade aparente do substrato, uma vez que a maioria do material precipita na forma de complexo de inclusão.

Um parâmetro importante que pode ser extraído a partir de uma curva de solubilidade de fase de um dado sistema ciclodextrina-substrato é a constante de complexação (K_c). Pela consideração teórica, no equilíbrio a reação de formação do complexo de inclusão é dada por:



Sendo que CD é a ciclodextrina; S é o substrato e $CD_m | S_n$ é o complexo de inclusão.

Dessa forma, a constante de complexação do complexo de inclusão é dada por:

$$K_c = \frac{[CD_m | S_n]}{[CD]^m \times [S]^n} \quad (2)$$

E do mesmo modo tem-se a constante de dissociação (K_d):

$$K_d = \frac{[CD]^m \times [S]^n}{[CD_m | S_n]} = \frac{1}{K_c} \quad (3)$$

Para as curvas de solubilidade de fase do tipo A ou B_S , Higuchi e Connors derivaram uma Equação que permite calcular a constante de complexação a partir de dados da solubilidade intrínseca do substrato (S_0) e da inclinação da reta na região em que o complexo de inclusão é solúvel. Segundo as considerações abaixo, define-se, no equilíbrio, a concentração total do substrato, $[S_t]$ (dada pela soma da sua

concentração intrínseca e pela aparente, quando complexado com a ciclodextrina) e a concentração total da ciclodextrina, $[CD_t]$:

$$[S_t] = [S_0] + m[CD_m | S_n] \quad (4)$$

$$[CD_t] = [CD] + n[CD_m | S_n] \quad (5)$$

Rearranjando tem-se:

$$[CD_m | S_n] = \frac{[S_t] + [S_0]}{m} \quad (6)$$

$$[CD] = [CD_t] + n[CD_m | S_n] \quad (7)$$

Como o equilíbrio é de primeira ordem para a ciclodextrina, chega-se à Equação (8):

$$S_t = \frac{mK_c S_0^m CD_t}{1 + K_c S_0^m} + S_0 \quad (8)$$

Isso possibilita que o gráfico de $[S_t]$ versus $[CD_t]$ tenha como inclinação (α):

$$\alpha = \frac{mK_c S_0^m}{1 + K_c S_0^m} \quad (9)$$

Se for considerado que a estequiometria de complexação é de ordem um para ambos os constituintes, m será igual a 1 e define-se a Equação 10:

$$K_{c(1:1)} = \frac{\alpha}{S_0(1 - \alpha)} \quad (10)$$

Por se tratar de uma técnica simples e que promove várias informações sobre a natureza dos complexos de inclusão – solubilidade intrínseca do substrato no meio, comportamento do complexo de inclusão, estequiometria do equilíbrio em solução e constantes de complexação e dissociação –, pode-se dizer que a curva de solubilidade de fase de Higuchi e Connors é uma técnica extremamente importante para caracterizar um complexo de inclusão.

Ainda hoje, muitos autores citam que a curva de solubilidade de Higuchi e Connors é essencial para verificar primariamente se as

interações entre um dado substrato e uma ciclodextrina são efetivas para a formação de um complexo de inclusão. O estudo liderado por Waleczek (2002) buscou verificar as diferenças nas complexações da β -ciclodextrina com o óleo de camomila e com o (-)- α -bisabolol (composto anti-inflamatório desse óleo essencial). Com auxílio da técnica de Higuchi e Connors, os autores verificaram que a solubilidade intrínseca do óleo em água é muito menor que a do (-)- α -bisabolol, devido justamente ao grupo alcoólico presente em sua estrutura; no entanto, as características das curvas e os valores de K_c s se apresentaram de forma bem semelhante, sendo obtidas curvas do tipo B_s e valores de K_c de $273 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ e de $304 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente (WALECZEK, MARQUES, *et al.*, 2002). Do mesmo modo, o estudo realizado por Willians e colaboradores (1998) sobre a complexação de outros compostos presentes em óleos essenciais, como o *D*-limoneno (extraído, principalmente, de cascas de frutas cítricas) e do 1,8-cineol (presente no óleo essencial de eucalipto) determinou constantes de complexação de $272 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $193 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente, e perfis de curva do tipo B_s (WILLIAMS, SHATRI e BARRY, 1998).

3.2.2. Método de Benesi-Hildebrand

Em 1949 os pesquisadores Benesi e Hildebrand publicaram um trabalho em que discutiam que a mudança de coloração de soluções de iodo em determinados solventes orgânicos se devia à formação de complexos entre o iodo e esses solventes por interações do tipo ácido-base. Os deslocamentos evidenciados nos espectros de absorção permitiram criar uma metodologia que possibilitou a determinação das constantes de complexação, sendo, atualmente, uma das estratégias mais comuns utilizadas para esse fim (BENESI e HILDEBRAND, 1949).

O método de Benesi-Hildebrand vem sendo aplicado também em complexos de inclusão com ciclodextrinas, com a principal justificativa de evidenciar a ocorrência da complexação. No entanto, é uma análise que também permite a determinação concomitante da estequiometria e da constante de formação do complexo (BREWSTER e THORSTEINN, 2007).

A maioria dos trabalhos encontrados na literatura utilizam a equação de Benesi-Hildebrand para a análise de resultados obtidos por espectrofotometria de ultravioleta-visível (UV-Vis) ou de fluorescência, uma vez que são técnicas mais simples, porém, estudos envolvendo

espectrofotometria de RMN também são reportados. Sompornpisut e colaboradores (2002) estudaram a formação de um complexo de inclusão entre a β -ciclodextrina e a L-fenilalanina procurando entender como ocorre a incorporação de aminoácidos e peptídeos na cavidade das ciclodextrinas; a constante de complexação foi obtida usando a técnica de Benesi-Hildebrand a partir dos resultados de deslocamentos químicos encontrados por RMN de ^1H , uma vez que os sinais gerados devido à mudança de ambiente químicos dos compostos se mostraram bem definidos e consideravelmente intensos (SOMPORNPIST, DEECHALAO e VONGSVIVUT, 2002).

A derivação da equação de Benesi-Hildebrand parte do mesmo princípio discutido nas equações 2, 4 e 5 (equações de equilíbrio e de balanços de massa). Dessa forma, quando a complexação é do tipo 1:1, tem-se que:

$$K_c = \frac{[CD | S]}{[CD] \times [S]} = \frac{[CD | S]}{([CD_t] - [CD | S])([S_t] - [CD | S])} \quad (11)$$

Como $[CD_t] \gg [S_t]$, então $[CD_t] \gg [CD | S]$, o que torna $[CD_t] - [CD | S] \cong [CD_t]$ e

$$K_c = \frac{[CD | S]}{[CD_t]([S_t] - [CD | S])} \quad (12)$$

Considerando a Lei de Lambert-Beer, tem-se:

$$Abs = \varepsilon \times b \times c \quad (13)$$

Sendo: *Abs* a absorvância da amostra; ε o coeficiente de absorção molar da espécie em estudo (dado em $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$); *b* a distância percorrida pela radiação através da amostra (cm) e *c* a concentração molar da espécie na solução (mol.L^{-1}).

Agora, considerando os casos em que a formação do complexo apresenta absorvância distinta da do substrato livre em solução, podem ser feitas as seguintes considerações:

$$Abs_i = Abs_{S_i} = \varepsilon b [S_i] \quad (14)$$

$$Abs_t = Abs_S + Abs_{CD|S} = \varepsilon_H b [S] + \varepsilon_{CD|S} b [CD | S]$$

$$\Delta Abs = (\varepsilon_S b [S] + \varepsilon_{(CD|S)} b [CD | S]) - \varepsilon b [S_i] = \{\varepsilon_S b [S] + \varepsilon_{CD|S} b ([S_i] - [S])\} - \varepsilon b [S_i] = \Delta \varepsilon ([S_i] - [S]) \quad (15)$$

Sendo que Abs_i (ou Abs_{S_i}), Abs_t , ε_S e $\varepsilon_{CD|S}$ se referem às absorvâncias medidas para o substrato puro e para o sistema em que há a formação do complexo de inclusão e às absorvâncias molares do substrato e do complexo, respectivamente.

Visto que $[CD|S] = [S_t] - [S]$, então $[CD|S] = \Delta Abs / \Delta \varepsilon$, substituindo a Equação 14 na Equação 12, e fazendo-se os procedimentos necessários, chega-se a:

$$\frac{1}{\Delta Abs} = \frac{1}{K_c \Delta \varepsilon b [S_i] [CD_t]} + \frac{1}{\Delta \varepsilon b [S_i]} \quad (16)$$

Dessa forma, um gráfico do inverso do ΔAbs em função do inverso da concentração da ciclodextrina gera uma curva linear para os complexos de estequiometria 1:1 e permite determinar o K_c pelo coeficiente angular.

Como é visto na Equação 16, é preciso que o complexo apresente uma diferença significativa de absorvância em relação ao substrato livre para que o referido método possa ser utilizado. Nesse sentido, alguns autores utilizam a análise de Benesi-Hildebrand em sistema em que há competição pela cavidade da ciclodextrina entre o substrato de interesse e um outro, sendo que este último apresenta absorvâncias diferentes quando na forma complexada em relação à forma livre, servindo, desse modo, como prova de complexação. Essa ideia foi utilizada no trabalho liderado por Yuexian (2005), no qual os autores procuraram avaliar tanto a preferência de complexação de uma série de aminoácidos, quanto a influência da temperatura no processo de inclusão através da competição desses compostos com o alaranjado de metila (YUEXIAN, YU e SHAOMIN, 2005).

Outra aplicação bem evidente do método de Benesi-Hildebrand consiste no estudo comparativo entre diversas metodologias para a determinação do K_c final: Martins e colaboradores (2011) estudaram a constante de complexação da dapsona (fármaco utilizado no tratamento da hanseníase e de algumas doenças autoimunes) com a β -ciclodextrina com o auxílio das técnicas de Higuchi e Connors, de Benesi-Hildebrand e de Scatchard. Os pesquisadores encontraram valores parecidos quando utilizaram as últimas duas técnicas (da ordem de 18000 L.mol^{-1}), porém bem diferentes do determinado pela técnica de Higuchi e Connors (K_c em torno de 4000 L.mol^{-1}); a justificativa dada

pelos autores para essa discrepância se deve principalmente às concentrações do fármaco em solução em cada um dos casos, visto que uma menor concentração dificultaria o equilíbrio de complexação (MARTINS, CALDERINI e PESSINE, 2011).

3.3. FIBRA DE ALGODÃO

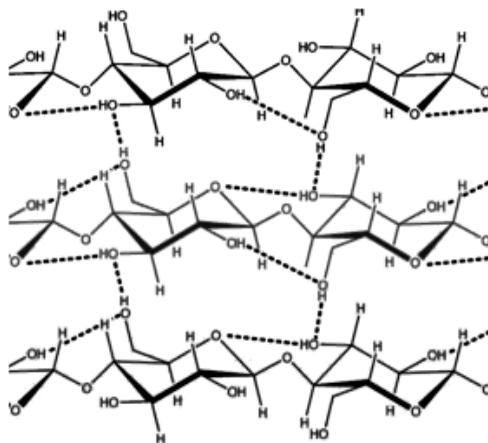
As fibras têxteis são caracterizadas por apresentarem grande flexibilidade, finura e grande comprimento em relação à dimensão transversal máxima, podendo ser obtidas tanto de fontes naturais (vegetal, animal e mineral) quanto não naturais (artificiais – obtidas pelo processamento químico de produtos naturais – e sintéticas – obtidas por síntese química). Mesmo com crescimento atual da preferência pelas fibras têxteis não naturais, a fibra de algodão corresponde ainda por 40 % da demanda de mercado mundial; tal número é decorrente das características intrínsecas desse material, como comprimento, uniformidade de comprimento, finura, maturidade, resistência, alongamento, cor, brilho e sedosidade, que garantem a obtenção de um produto que apresenta uma grande diversidade de aplicações. Sua maior utilização está na indústria de tecidos, por apresentar, por exemplo, maciez e absorvência (responsáveis pela sensação de conforto), ser relativamente fácil de ser colorido e apresentar boa resistência à lavagem e ao calor (COSTA, SANTANA, *et al.*, 2006). De acordo com dados da Associação Brasileira dos Produtores de Algodão (ABRAPA) a demanda pelo algodão tem aumentado cerca de 2 % ao ano desde 1950, movimentando mais de US\$ 12 bilhões anuais; no que se refere ao Brasil, a safra de 2011/2012 apresentou recorde na produção, colocando o país entre os quatro maiores produtores e exportadores da fibra de algodão, atrás da Índia, da China e dos Estados Unidos (ABRAPA, 2012).

A fibra de algodão é uma fibra vegetal oriunda da fibra celular presente na semente da planta de algodão, árvore pertencente ao gênero *Gossypium* da família *Malvaceae*, que apresenta diferentes variedades dependendo do local onde é cultivada (na América do Sul, por exemplo, o cultivo predominante é da espécie *Gossypium Barbadosense*). Basicamente, pode-se dizer que a maturação dessa fibra celular promove a morte do protoplasma e a secagem da seiva celular, sobrando apenas a parede celular, que origina a fibra de algodão crua –

esse material é constituído por cerca de 85 % de celulose, 1,5 % de proteínas, pectoses e substâncias minerais, 0,5 % de ceras e de óleos e 8 % de umidade residual (ARAÚJO e CASTRO, 1984).

Os processos de limpeza e de branqueamento aos quais a fibra natural é submetida na indústria fazem com que a fibra de algodão branqueada seja composta principalmente por celulose (com valores da ordem de 99 %). A celulose é um polissacarídeo resultante da ligação β -1,4' glicosídica de várias unidades de *D*-glicopirranose que se apresenta, morfológicamente, como uma estrutura cristalina, bem orientada, muito rígida e longa; tais características são decorrentes da conformação em cadeira da glicopirranose e da ligação β glicosídica; a ligação C-O-C glicosídica não tem rotação livre, o que faz com que os grupos OH do polissacarídeo interajam inter e intramoleculares. A estrutura da celulose e essas ligações de hidrogênio estão esquematizadas na Figura 9, na qual é possível verificar a estruturação cristalina das várias moléculas.

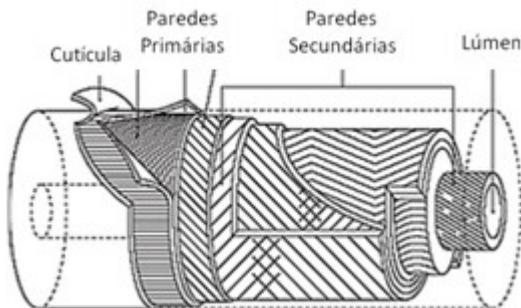
Figura 9. Estrutura da celulose, em que é possível observar as ligações de hidrogênio inter e intramoleculares.



O crescimento e a maturação das fibras de algodão permite a obtenção de uma fibra com estrutura cônica formada pela deposição sucessiva de camadas concêntricas, que promovem uma estrutura microscópica na forma de fibras contorcidas. A Figura 10 mostra o esquema estrutural de uma única fibra, onde é possível observar essas

diversas camadas: a parte mais externa é chamada de cutícula, que consiste em uma camada fina e resistente de proteção, formada por óleos, pectinas e ceras (nos processos de branqueamento, por exemplo, essa camada é retirada); a parede primária é a camada periférica constituída por fibrilas cristalinas de celulose que estão dispostas de forma transversal em relação ao comprimento da fibra; a parede secundária se localiza logo abaixo da primária, sendo formada pela deposição concêntrica de celulose quase pura na forma de fibrilas cristalinas em espirais, cujo sentido pode mudar ao longo da fibra, tornando-a responsável pela resistência e pela contorção da fibra obtida; a parte mais interna da fibra é formada pelo lúmen (que é a estrutura que contém resíduo proteico e mineral da célula que originou a fibra). De forma geral, o comprimento de uma fibra de algodão pode ter entre 20 e 40 mm, com espessura total de 10 a 30 μm , sendo que cada parede de celulose pode ter entre 4 e 6 μm (IOELOVICH e LEYKIN, 2008).

Figura 10. Representação da morfologia da fibra de algodão.



3.3.1. Tecidos funcionalizados

Recentemente tem se observado na área de tecidos a pesquisa por materiais têxteis funcionalizados a fim de promover uma maior gama de aplicações e de buscar atender algumas necessidades. Mudanças estruturais ou físicas têm sido feitas nas fibras poliméricas, permitindo que o tecido final tenha atividade antibacteriana, apresente proteção contra raios ultravioleta, tenha uma superfície hidrorrepelente, diminua as possibilidades de rasgo do material, etc. (ABIDI, HEQUET, *et al.*, 2007; EL-GABRY, ALLAM e HAKEIN, 2013).

Considerando a grande porção de mercado dos tecidos de algodão, tem-se encontrado diversos trabalhos na literatura que buscam agregar funcionalidades a esse tipo de fibra. Mesmo com suas boas qualidades, algumas das maiores desvantagens do uso da fibra de algodão, que acabam por limitar sua aplicabilidade em alguns setores, se devem as suas propriedades mecânicas pobres e a sua alta inflamabilidade (LIU, WANG, *et al.*, 2008). Devido a isso, Liu e colaboradores (2008) procuraram funcionalizar a fibra de algodão comum com nanotubos de carbono; primeiramente, os pesquisadores enxertaram o poli(butilacrilato) à superfície do nanotubo, preparando uma suspensão com esse composto que foi adicionada à fibra, testes posteriores revelaram que o novo material exibiu melhores propriedades mecânicas, além de mostrar propriedades de retardantes de chama e superfície altamente hidrofóbica. Essas características aliadas ao simples processo de preparação da fibra (feito pelo método da imersão e cura) são indicativos de que esse material pode ser facilmente aplicado ao sistema têxtil industrial (LIU, WANG, *et al.*, 2008).

Partículas de prata da ordem de 10 a 20 nm possuem qualidades bactericidas bem fundamentadas e essa propriedade se reflete em vários trabalhos na área têxtil, uma vez que a presença dessas nanopartículas também é capaz de evitar o acúmulo de sujeira e manchas. No entanto, quantidades elevadas de prata não são desejáveis ambientalmente e, por isso, o trabalho de Geranio (2009) tem grande importância nesse cenário. Com a finalidade de estudar as influências de condição de lavagem na liberação de nanopartículas de prata impregnadas em fibras têxteis baseadas em algodão os autores chegaram as seguintes conclusões: em condições de pH 10 a liberação desses componentes se mostrou dez vezes menor que em pH 7; o uso de alvejantes, como peróxido de hidrogênio e ácido peracético, presente em determinados sabões, aceleram a dissolução da prata; as condições de impregnação e o tipo de tecido também apresentaram grande influência, encontrando-se valores de liberação a cada lavagem que variaram de 1 % a 45 % do total de nanopartículas utilizadas para a impregnação (GERANIO, HEUBERGER e NOWACK, 2009).

Outro metal que apresenta características bactericidas é o cobre. Os resultados obtidos por Berendjchi e colaboradores (2011) indicaram que os tecidos de algodão que continham nanopartículas de cobre

mostraram atividade de extermínio total das bactérias gram-negativa e gram-positiva, além de originar uma fibra super-hidrofóbica, com ângulos de contato que chegaram a 155° (BERENDJCHI, KHAJAVI e YAZDANSHENAS, 2011).

Trabalhos que visam preparar uma fibra capaz de proteger contra radiações ultravioletas também são constantemente reportados. A pesquisa liderada por Abidi (2007) teve como objetivo preparar um filme fino que envolvesse cada fibra a partir de um sol-gel contendo como agentes ativos os etóxidos de titânio ou de silicato, conhecidos por aumentarem o índice de refração do material; por FTIR e microscopia eletrônica de varredura (SEM) pôde-se perceber a formação de interações intermoleculares entre a celulose e os compostos de titânio e sílica, assim como um filme uniforme envolvendo toda a fibra (ABIDI, HEQUET, *et al.*, 2007).

De maneira geral pode-se dizer que materiais de origem polimérica são particularmente atrativos para esse tipo de aplicação (funcionalização de fibras têxteis), uma vez que apresentam características que respondem bem estímulos externos (como temperatura, pH, luz, etc.). Micro e nanopartículas poliméricas têm sido utilizadas como carreadoras de agentes ativos, pois permitem que o material seja liberado gradativamente em função de mudanças no seu ambiente. Na literatura há trabalhos reportando a encapsulação de perfumes (RODRIGUES, MARTINS, *et al.*, 2009), de repelentes de inseto (HIRECH, PAYAN, *et al.*, 2003), de retardantes de chama (GIRAUD, BOURBIGOT, *et al.*, 2005), de agentes antimicrobianos (ÖKTEM, 2006), etc.; nesse contexto, a formação de complexos de inclusão com ciclodextrinas também apresenta muita aplicabilidade na pesquisa e indústria de tecidos, pois permitem a proteção, a liberação controlada e até mesmo a recarga dos agentes ativos quando a ciclodextrina se apresenta enxertada na fibra têxtil.

3.3.1.1. Tecidos funcionalizados com ciclodextrinas

O artigo de revisão publicado por Szejtli em 2003 começa da seguinte forma:

In the future cyclodextrins might play a significant role in the textile industry and might be used: (1) to remove surfactants from washed textiles; (2) to substitute surfactants; (3) in finishing textiles; (4)

when bound chemically to fibers, to provide enhanced hydrophilicity and first of all, inclusion complex forming ability to immobilize perfumes, insect repellents, antimicrobial agents, etc. (SZEJTLI, 2003).

Percebe-se, então, que os usos das ciclodextrina na indústria de tecido são bem extensos e variados. Sua aplicabilidade como removedor de surfactantes em tecido lavados apresenta uma grande vantagem que é a da demanda química de oxigênio (DQO) necessária para degradar a ciclodextrina em relação à demanda dos removedores clássicos – para a β -ciclodextrina, por exemplo, esse valor é de 1060 mg.g^{-1} , enquanto que para o Gisapon 1459 (um tipo de solvente aniônico aromático) esse valor chega a ser de 2290 mg.g^{-1} (SZEJTLI, 2003).

Nos processos de tingimento a justificativa para o uso de ciclodextrina também segue nessa linha, já que se percebeu que a DQO dos efluentes têxteis diminui devido ao uso restrito de surfactantes e do menor desperdício das moléculas do próprio corante, garantindo também uma melhor uniformidade da cor. Alguns trabalhos reportam que a formação dos complexos de inclusão é importante em casos em que a presença de sais ou de soluções ácidas ou básicas pode modificar a estrutura química do corante; no entanto, como muitos corantes apresentam um grupo reativo responsável pela ligação covalente à fibra, é preciso verificar se as ciclodextrinas reagem com esses grupos ou até mesmo inibem sua reatividade. Um exemplo disso são os corantes contendo grupos clorotriazina e vinilsulfônicos que apresentaram rendimento inferior no tingimento quando complexados com o derivado metil- β -ciclodextrina; no entanto, nesses casos em que há piora nos processos de tingimento, pode se utilizar as ciclodextrinas no tratamento dos efluentes da indústria têxtil, considerando sua ação como agente de coagulação e/ou aglutinação (ANDREAUS, DALMOLIN, *et al.*, 2010; VONCINA, 2011).

Considerando que as ciclodextrinas apresentam três grupos OH suscetíveis ao ataque eletrofílico – sendo que a hidroxila ligada ao C6 é a mais reativa, já que a do C2 é a mais ácida e a do C3 é a mais impedida estericamente – e que a presença desses oligossacarídeos não causa irritações e/ou sensibilidade na pele, outra aplicação da

química dos corantes é a possibilidade de uso desses compostos para enxertar as ciclodextrinas nas fibras têxteis (UEKAMA, HIRAYAMA e IRIE, 1998). Wang e Chen (2004) demonstraram que corantes contendo grupos reativos bifuncionais podem ser utilizados como agentes de reticulação, pois podem reagir tanto com a fibra quanto com a ciclodextrina, incrementando ao mesmo tempo cor e funcionalidade ao tecido; os autores estudaram a influência dos ciclos de lavagem nas concentrações da ciclodextrina e do corante, verificando que, após seis ciclos, a quantidade do oligossacarídeo diminui, porém essa tendência não foi seguida pelo corante, fazendo com que os autores propusessem que as ligações entre o corante e a ciclodextrina possuíam um caráter mais propenso à degradação devido às condições de lavagem (WANG e CHEN, 2004).

Outros agentes que servem como reticulantes são encontrados na literatura, como os ácidos policarboxílicos (LEWIS e VONCINA, 1997; MARTEL, WELTROWSKI, *et al.*, 2001), a epicloroidrina (ANDREAU, DALMOLIN, *et al.*, 2010), derivados de acrilamida (LEE, YOON e KO, 2001) e de metacrilato (LE THUAUT, CRINI, *et al.*, 2000; HIRIART-RAMÍREZ, CONTRERAS-GARCÍA, *et al.*, 2012). Esses trabalhos se baseiam tanto em reações químicas catalisadas por reagentes químicos quanto por condições físicas (como radiação por raios γ ou plasma), porém ainda são encontrados na literatura casos em que o enxerto é realizado por um derivado de ciclodextrina contendo um grupo altamente reativo. O monoclorotriazinina- β -ciclodextrina é sem dúvida o derivado mais utilizado atualmente, sendo fabricado até industrialmente: o processo de substituição da hidroxila é feito em meio aquoso com NaOH e cloreto cianúrico, originando um produto com um grupo funcional muito reativo com a fibra de algodão (IBRAHIM, E-ZAIRY e EIDA, 2010). No entanto, a preparação de outros tipos de derivados pode se tornar um problema para a indústria têxtil, pois ainda não se conhece ao certo suas toxicidades, além do fato de que os custos necessários para a preparação serem geralmente elevados, preferindo-se as reações de reticulação (VONCINA, 2011).

As vantagens de se enxertar ciclodextrinas em fibras têxteis não se devem apenas às possibilidades de encapsulação e de liberação de agentes ativos (como perfumes e fármacos) e posterior recarregamento, mas também permitem mascarar odores (como de suor ou de tabaco) através do mesmo princípio de formação de

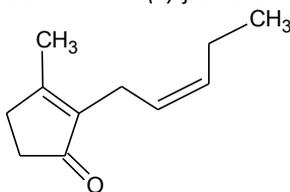
complexos de inclusão. Já foram realizados estudos demonstrando essa possibilidade: uma camiseta de algodão foi preparada contendo uma parte em que havia enxertado o derivado monoclorotriazinina- β -ciclodextrina e a outra sem qualquer modificação; após um dia de uso, foram recolhidas amostras de cada uma dessas metades que foram submetidas a um cromatógrafo gasoso, sendo possível determinar que tanto a quantidade, quanto a concentração de compostos orgânicos foi consideravelmente maior na metade onde havia a ciclodextrina, indicando a formação dos complexos de inclusão com os compostos presentes no nosso cotidiano (BUSCHMANN, KNITTEL e SCHOLLMAYER, 2001).

Desse modo, quando se almeja a funcionalização de fibras têxteis, ancorar as ciclodextrinas na sua superfície é uma alternativa viável. No entanto, se deve atentar ao fato de que as ligações covalentes geradas devem ser resistentes, principalmente, às sucessivas lavagens (nas quais são utilizados sabões geralmente neutros ou alcalinos, contendo produtos iônicos, aniônicos, oxidantes e etc.) e secagens (que pode ser realizada em temperaturas acima de 60 °C).

3.4. (Z)-JASMONA

A (Z)-jasmona (denominada 3-metil-2-(Z-2-penten-1-o)-2-ciclopenten-1-ona de acordo com as normas da União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC) é uma cetona cíclica α,β -insaturada, (cuja representação estrutural pode ser vista na Figura 11) de massa molar 164 g.mol⁻¹. Fisicamente se apresenta como um composto líquido viscoso de coloração amarelo-pálida, com solubilidade em água extremamente reduzida, mas solúvel em solventes orgânicos como etanol e propanona.

Figura 11. Representação estrutural da (Z)-jasmona.



A (*Z*)-jasmona é extraída da parte volátil do óleo essencial de jasmim (que contém ainda geraniol, acetato de benzila, indol, entre outros) e, por isso, apresenta um cheiro bem característico de jasmim. A síntese da (*Z*)-jasmona é decorrente da metabolização do metiljasmonato, composto presente em muitas plantas e responsável por regular processos como crescimento e desenvolvimento reprodutivo, assim como por ser um composto defensivo contra o ataque de insetos herbívoros – é importante ressaltar que mesmo havendo comercialmente a (*E*)-jasmona, naturalmente só é encontrado o isômero *Z*, uma vez que a biossíntese se dá a partir de um lipídio insaturado, retendo a configuração *Z* em todos os produtos (CHEONG e CHOI, 2003).

Nas plantas, a função da (*Z*)-jasmona pode seguir na mesma linha do metiljasmonato, sendo um agente repelente para algumas espécies, mas também pode servir como atrativo para outras. Como exemplo, pode-se citar o trabalho que avaliou como positiva a eficácia da (*Z*)-jasmona como repelente de determinadas espécies de pulgões de alface e de trigo, porém se mostrou atrativa para insetos predadores desses pulgões, como as joaninhas; na mesma pesquisa também se observou que a aplicação vaporizada de soluções contendo (*Z*)-jasmona acabou por induzir a liberação do ocimeno, responsável diretamente pela estimulação da atividade de insetos parasitas (BIRKETT, CAMPBELL, *et al.*, 2000). Nesse mesmo sentido, verificou-se que a (*Z*)-jasmona é capaz de induzir a liberação de compostos voláteis da soja capazes de atrair exemplares da espécie Hymenoptera:Scelionidae; tal aplicação tem com o objetivo fazer com que esses insetos depositem seus ovos sobre a planta, o que espanta os percevejos, conhecidos como uma das maiores pragas desse tipo de cultura (VIEIRA, MORAES, *et al.*, 2013).

No entanto, mesmo com diversos trabalhos envolvendo a pesquisa da (*Z*)-jasmona na área de controle de pragas, sua maior aplicabilidade atual está no seu uso como fragrâncias, sendo muito encontrada em produtos cosméticos, perfumes e até mesmo de limpeza. Dois pontos são importantes de serem considerados nesse sentido: os parâmetros de toxicidade da (*Z*)-jasmona e seus métodos de obtenção.

Dados da *International Fragrance Association* (IFRA) indicam que a exposição da pele a produtos cosméticos, sendo eles

antitranspirantes, loções para o corpo e para o rosto, perfumes, cremes, *sprays* de cabelo, xampus, sabonetes, contendo (*Z*)-jasmona pode chegar, diariamente, a 0,0094 mg de (*Z*)-jasmona por kg de massa corporal (SCOGNAMIGLIO, JONES, *et al.*, 2012). Devido a isso, os estudos evidenciando a baixa toxicidade dessa ciclopentanona são facilmente encontrados na literatura. No que concerne a esse trabalho, é importante salientar os seguintes resultados: testes de toxicidade em administrações oral e dérmica foram feitas com ratos e coelhos, chegando-se a valores de LD₅₀ de 4,3 g.kg⁻¹ e maior que 5 g.kg⁻¹, respectivamente; foram realizados testes de irritação e sensibilização da pele em seres humanos e em nenhum dos estudos houve qualquer indicativo de reação; dados sobre propriedades mutagênicas também não revelaram qualquer tipo de alteração. Tais resultados permitem que a (*Z*)-jasmona seja regulamentada internacionalmente como produto atóxico. Nos Estados Unidos, por exemplo, o composto está na lista dos produtos liberados pelo *Food and Drug Administration* (FDA) e *Generally Recognized as Safe* (GRAS) (BELSITO, BICKERS, *et al.*, 2012).

De acordo com dados da IFRA, a quantidade requerida de consumo da (*Z*)-jasmona é da ordem de 10.000 kg por ano. Em contrapartida, a quantidade de (*Z*)-jasmona obtida nos óleos essenciais de jasmim não ultrapassam 5% da massa do material, sendo importante ressaltar ainda que para extrair 1 kg de óleo essencial são necessários cerca de 1.000 kg de flores de jasmim, tornando a (*Z*)-jasmona “natural” de custo extremamente alto (SCOGNAMIGLIO, JONES, *et al.*, 2012; BÜCHI e WÜEST, 1966). Assim, existem na literatura muitos artigos que propõem diversas rotas sintéticas para a (*Z*)-jasmona, como reação de ciclização com substituintes bromados (MURPHREE, MULLER e PADWA, 1990) ou reação intramolecular de aldeídos α,β -insaturados (ISLAM, KAWANO, *et al.*, 1996); outros trabalhos encontrados para a síntese da (*Z*)-jasmona objetivam inicialmente a preparação de 1,4-dicetonas, uma vez que esses compostos são responsáveis pela obtenção das ciclopentanonas. Esse é o caso dos trabalhos publicados por Rossini e colaboradores (1983), que partiram de aldeídos e do 1-(metil-1,3-dioxolano-2-il)-2-nitroetano a fim de se obter diversos tipos de 1,4-dicetonas que, posteriormente, em meio básico formassem cetonas cíclicas α,β -insaturadas (ROSINI, BALLINI e SORRENTI, 1983); e de Fiandanese e colaboradores (1988), que prepararam as dicetonas com o auxílio do método de Grignard em

meio catalítico de Ni(II) ou de Fe(III) (FIANDANESE, MARCHESE e NASO, 1988). Atualmente métodos sintéticos de obtenção da (Z)-jasmona são empregados em larga escala, permitindo que a maioria dos produtos que contém a ciclopentanona em sua composição sejam produzidos com a (Z)-jasmona “sintética”. Tal prática, além de baratear o produto final, está de acordo com as novas normas da IFRA, que vem tentando criar legislações específicas para algumas fragrâncias extraídas de compostos naturais com a justificativa de que, além da essência em si, há a extração de muitos outros compostos com grande potencial alergênico (STYLES, 2012)

Enfim, considerando as aplicações da (Z)-jasmona e a sua alta volatilidade, fica evidente que sua encapsulação é um método importante para permitir uma liberação mais controlada fazendo com que a preparação de um complexo de inclusão entre a (Z)-jasmona e a β -ciclodextrina seja uma boa alternativa.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A fim de facilitar o entendimento, esse trabalho foi separado em três partes principais, a saber:

- Parte A) Preparação e caracterização do complexo β -ciclodextrina/(Z)-jasmona;
- Parte B) Enxerto da β -ciclodextrina na fibra de algodão;
- Parte C) Incorporação e liberação da (Z)-jasmona na fibra de algodão modificada.

4.1. PARTE A: PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO β -CICLODEXTRINA/(Z)-JASMONA

4.1.1. Materiais e equipamentos

A β -ciclodextrina (grau farmacêutico) foi obtida da Trappsol, a (Z)-jasmona foi obtida da Sigma-Aldrich, o fosfato de sódio monobásico e o fosfato de sódio dibásico foram obtidos da Nuclear.

Os equipamentos utilizados nesta parte do trabalho foram:

- Agitador magnético IKA RO 10, pertencente ao Grupo de Estudos em Materiais Poliméricos (POLIMAT)/Química/UFSC;
- Liofilizador Micro Modulyo Edwards, pertencente ao POLIMAT/Química/UFSC;
- Minicentrífuga MiniStar, pertencente ao POLIMAT/Química/UFSC;
- Espectrofotômetro UV-Vis Nova Instruments 1800-UV, pertencente ao POLIMAT/Química/UFSC;
- Espectrofotômetro infravermelho Shimadzu IR Prestige, pertencente ao POLIMAT/Química/UFSC;
- Analisador termogravimétrico Shimadzu TGA-50, pertencente à Central de Análises/Química/UFSC;
- Analisador termogravimétrico STA 449 F1 Netzsch acoplado ao espectrofotômetro de infravermelho Bruker TENSOR 27 pertencente ao Laboratório de Materiais (LabMat)/Engenharia de Materiais/UFSC;
- Microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6390LV, pertencente ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME)/UFSC;

- Difratômetro de Raios-X Philips X'Pert, pertencente ao Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM)/Engenharia Mecânica/UFSC.

4.1.2. Preparação do complexo de inclusão β -ciclodextrina/(Z)-jasmona

O método empregado para a preparação dos complexos de inclusão de β -ciclodextrina/(Z)-jasmona (β -CD|JAS) foi o da co-precipitação. A β -ciclodextrina foi solubilizada em água destilada e, posteriormente, a (Z)-jasmona pura foi pipetada nessa solução, deixando-se a suspensão resultante em agitação por 4 h, a temperatura ambiente; o sólido precipitado foi centrifugado, filtrado e liofilizado.

4.1.3. Preparação da mistura física entre a β -ciclodextrina e a (Z)-jasmona

A mistura física entre a β -ciclodextrina e a (Z)-jasmona foi preparada misturando-se os componentes na razão molar de 1:2, respectivamente.

4.1.3. Espectros de UV-Vis da (Z)-jasmona e do complexo de inclusão β -ciclodextrina/(Z)-jasmona

Os espectros de UV-Vis da (Z)-jasmona e do complexo de inclusão β -CD|JAS foram obtidos na faixa de 200 a 700 nm. As amostras foram preparadas adicionando-se $0,085 \text{ mmol.L}^{-1}$ de (Z)-jasmona a 10 mL de água pura (para obtenção do espectro da (Z)-jasmona pura dissolvida em água) e a 10 mL de solução de β -ciclodextrina, com concentração de $0,0425$ e $0,085 \text{ mmol.L}^{-1}$ (obtenção do espectro dos complexos de inclusão na razão molar β -ciclodextrina : (Z)-jasmona de 0,5:1 e 1:1), sendo deixadas em agitação por 24 h.

Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e ao teste de Tukey para comparação das médias com nível de significância de 99%. O processamento dos dados foi realizado utilizando-se o programa Statistica® 7.0.

4.1.5. Obtenção da curva de calibração da (Z)-jasmona em solução aquosa

A curva de calibração da (Z)-jasmona em água destilada obtida pela espectrofotometria de UV-Vis foi construída a partir dos dados de absorbância das amostras de concentração conhecida: 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05 e 0,06 mmol.L⁻¹. É importante ressaltar que a curva de calibração foi preparada com soluções abaixo da solubilidade limite da (Z)-jasmona e que todas as análises foram feitas em triplicata.

4.1.5. Curva de solubilidade de fase de Higuchi e Connors

O estudo de solubilidade de fase de Higuchi e Connors foi realizado agitando-se 10 mL de soluções aquosas de tampão fosfato (0,1 mol. L⁻¹) contendo concentrações crescentes de β-ciclodextrina (0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 4,0; 5,0; 7,5; 10; 12,5 e 15 mmol.L⁻¹) e uma concentração fixa de (Z)-jasmona (definida em 30 mmol.L⁻¹, o dobro da maior concentração de β-ciclodextrina). Após 4 h de agitação, as amostras foram centrifugadas e as concentrações de (Z)-jasmona em solução foram determinadas por espectrofotometria de absorção no UV-Vis, no comprimento de onda máximo de 243 nm. As análises foram realizadas em triplicata.

4.1.6. Método de Benesi-Hildebrand em um sistema competitivo com o alaranjado de metila

O método de Benesi-Hildebrand em um sistema competitivo foi realizado em duas etapas. A primeira consistiu na dissolução em tampão fosfato (0,1 mol.L⁻¹, pH 7,2) do alaranjado de metila a fim de se obter uma solução 0,04 mmol.L⁻¹, que foi dividida em 21 frascos com 10 mL cada, nos quais foram adicionadas quantidades crescentes de ciclodextrina (adição gradual de 0,1 mmol.L⁻¹, variando de 0,1 a 1,0 mmol.L⁻¹). Essas soluções foram deixadas em agitação por 2 h, quando foram lidas suas absorbâncias no espectrofotômetro de UV-Vis no comprimento de onda de 500 nm (esse comprimento de onda foi utilizado com base em outros trabalhos que reportaram que nessa região havia a maior diferença de absorvidade entre o espectro do alaranjado de metila puro e o na forma de complexo de inclusão

(BARÃO, 2008)). A segunda etapa consistiu nos mesmos passos, porém adicionando-se também $2,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ de (*Z*)-jasmona a cada frasco.

4.1.7. Espectrofotometria na região do infravermelho

As análises de FTIR da β -ciclodextrina, dos complexos de inclusão de β -CD|JAS (formados a partir de soluções de β -ciclodextrina a $5,0$ e a 15 mmol.L^{-1}) e da mistura física entre a β -ciclodextrina e a (*Z*)-jasmona (foram obtidos os espectros da mistura física no momento em que ela foi preparada e após um mês de estocagem) foram realizadas em pastilha de KBr na faixa entre 4000 e 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

4.1.8. Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas da β -ciclodextrina, dos complexos de inclusão β -CD|JAS (formados a partir de soluções de β -ciclodextrina a $5,0$ e a 15 mmol.L^{-1} , contendo a (*Z*)-jasmona em concentração de 30 mmol.L^{-1}) e da mistura física entre a β -ciclodextrina e a (*Z*)-jasmona foram conduzidas da temperatura ambiente até $600 \text{ }^\circ\text{C}$, com uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$, sob atmosfera de N_2 (com fluxo de 50 mL.min^{-1}). A análise termogravimétrica do complexo de inclusão β -CD|JAS preparado a partir da solução de β -ciclodextrina a 15 mmol.L^{-1} foi obtida acoplada com um espectrofotômetro de infravermelho.

4.1.9. Difractometria de raios X de pó

Os difratogramas foram obtidos em uma faixa de varredura de 2θ de 3 a 40° sob velocidade de $1 \text{ }^\circ.\text{min}^{-1}$, cujas voltagem e corrente foram de 40 kV e 40 mA , respectivamente, com λ igual a $1,54056 \text{ \AA}$.

4.1.10. Microscopia eletrônica de varredura

Foram obtidas micrografias das amostras de β -ciclodextrina comercial e liofilizada (a partir de uma solução a 15 mmol.L^{-1}), da mistura física entre a β -ciclodextrina e a (*Z*)-jasmona e dos complexos de inclusão β -CD|JAS precipitados obtidos variando-se a concentração da β -ciclodextrina na solução (concentrações de $5,0$ e 15 mmol.L^{-1}).

4.2. PARTE B: ENXERTO DA β -CICLODEXTRINA NA FIBRA DE ALGODÃO

4.2.1. Materiais e equipamentos

A β -ciclodextrina (grau farmacêutico) foi obtida da Trappsol, o ácido cítrico foi obtido da Sigma-Aldrich, o hidrogenofosfato de sódio e a fenoltaleína foram obtidos da Nuclear e o etanol foi obtido da Lafan. A fibra de algodão utilizada foi adquirida em uma loja de tecidos, tendo gramatura de 150 g.m^{-2} .

Os equipamentos utilizados nesta parte do trabalho foram:

- Agitador magnético IKA RO 10;
- Estufa a vácuo Marconi 030/12 pertencente ao POLIMAT/Química/UFSC;
- Espectrofotômetro UV-Vis Nova Instruments 1800-UV;
- Espectrofotômetro Infravermelho Shimadzu IR Prestige;
- Analisador termogravimétrico Shimadzu TGA-50;
- Colorímetro Chroma Meter pertencente ao Laboratório de Leite e Derivados/Ciência de Alimentos/UFSC;
- Microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6390LV.

4.2.2. Enxerto da β -ciclodextrina na fibra de algodão utilizando o ácido cítrico

O enxerto da β -ciclodextrina na fibra de algodão foi realizado preparando-se uma solução aquosa contendo ácido cítrico a $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$, hidrogenofosfato de sódio (em razões molares em relação ao ácido cítrico – Sal:Ac – de 0,25 e 0,5, ou seja, concentrações de $0,0625$ e $0,125 \text{ mol.L}^{-1}$) e β -ciclodextrina (razões molares – β -CD:Ac – de 0,1 e 0,3, com concentrações de $0,025$ e $0,075 \text{ mol.L}^{-1}$, respectivamente), nas quais foram mergulhadas as fibras de algodão (cortadas nas dimensões de $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$). As fibras de algodão encharcadas foram colocadas em estufa a $170 \text{ }^\circ\text{C}$ ou $190 \text{ }^\circ\text{C}$ e deixadas por 2 min ou 5 min, quando foram lavadas com água destilada quente (por volta de $60 \text{ }^\circ\text{C}$) e secas para análises posteriores.

4.2.3. Estudo dos parâmetros de reação

Para avaliar a influência de quatro fatores (concentrações da β -ciclodextrina e do hidrogenofosfato de sódio presentes em solução, a temperatura e o tempo das reações) nas reações com a fibra de algodão, foi realizada uma análise fatorial (2^4), que resultou em 16 experimentos (mostrados na Tabela 3). Cada experimento foi realizado em triplicada, avaliando-se o aumento de massa de cada fibra e quantidade de β -ciclodextrina enxertada após a reação – o aumento de massa foi determinado fazendo as diferenças de massa das amostras antes e após a reação e o enxerto da β -ciclodextrina foi avaliando pelo método de quantificação colorimétrico da fenolftaleína (primeiramente, se construiu uma curva de calibração com a fenolftaleína em solução aquosa com 10 % de etanol na concentração de $0,05 \text{ mmol.L}^{-1}$, adicionando-se quantidades crescentes de β -ciclodextrina, de $0,01$ a $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$, a fim de determinar a influência das concentrações da ciclodextrina nas absorbâncias no UV-Vis no comprimento de onda de 556 nm ; feito isso, cada amostra de fibra de algodão foi colocada em um frasco contendo 10 mL da solução de fenolftaleína, deixada por 30 min em agitação, e após foram lidas as absorbâncias finais da solução).

Os resultados obtidos foram inseridos no programa Statistica 7.0 a fim de se determinar os fatores de significância.

Tabela 3. Experimentos realizados (em triplicata) a fim de se determinar a influência dos fatores na reação entre a fibra de algodão e a solução de ácido cítrico.

Exp.	Temperatura (°C)	β -ciclodextrina (β -CD:Ac)	Na_2HPO_4 (Sal:Ac)	Tempo (min)
1	170	0,1	0,25	2
2	190	0,1	0,25	2
3	170	0,3	0,25	2
4	190	0,3	0,25	2
5	170	0,1	0,50	2
6	190	0,1	0,50	2
7	170	0,3	0,50	2
8	190	0,3	0,50	2
9	170	0,1	0,25	5
10	190	0,1	0,25	5
11	170	0,3	0,25	5
12	190	0,3	0,25	5
13	170	0,1	0,50	5
14	190	0,1	0,50	5
15	170	0,3	0,50	5
16	190	0,3	0,50	5

4.2.4. Caracterização

4.2.4.1 Espectrofotometria na região do infravermelho

As análises de FTIR da fibra de algodão pura e da fibra de algodão enxertada com β -ciclodextrina foram realizadas pelo método de refletância total atenuada (ATR) na faixa entre 4000 e 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} .

4.2.4.2. Análise térmica

As análises termogravimétricas da fibra de algodão comercial e da fibra de algodão enxertada com β -ciclodextrina foram conduzidas da temperatura ambiente até 600 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, sob atmosfera de N_2 (com fluxo de 50 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$).

4.2.4.3. Análise de cor

A análise de cor foi feita em triplicata nas amostras da fibra de algodão pura e da fibra de algodão após a reação de enxerto da β -ciclodextrina.

Os resultados obtidos foram submetidos à ANOVA e ao teste de Tukey para comparação das médias com nível de significância de 90%, utilizando para esse fim o programa Statistica® 7.0.

4.2.4.4. Microscopia eletrônica de varredura

Foram obtidas micrografias das amostras da fibra de algodão pura e da fibra de algodão enxertada com β -ciclodextrina.

4.3. PARTE C: INCORPORAÇÃO E LIBERAÇÃO DA (Z)-JASMONA

4.3.1. Materiais e equipamentos

A (Z)-jasmona foi obtida da Sigma-Aldrich e o etanol da Lafan. O algodão modificado foi utilizado tal qual foi preparado na Parte B.

Os equipamentos utilizados nessa parte foram:

- Aparelho de *spray* sem gás propulsor Air-Boy pertencente ao POLIMAT/Química/UFSC;
- Estufa a vácuo Marconi 030/12;
- Espectrofotômetro UV-Vis Nova Instruments 1800-UV.

4.3.2. Incorporação da (Z)-jasmona na fibra de algodão modificada

A incorporação da (Z)-jasmona na fibra de algodão enxertada com β -ciclodextrina foi feita de dois modos: por imersão e com o uso de um *spray*, a partir de uma solução de (Z)-jasmona em água:etanol (razão 9:1) com concentração de 3 mmol.L^{-1} .

Pelo método da imersão, uma amostra de algodão modificado cortados nas dimensões de 6 cm x 3 cm foi submersa em 20 mL da solução de (Z)-jasmona, onde permaneceu por 15 min; pelo método do *spray*, a amostra de algodão teve suas duas faces submetidas ao jato de *spray* (sendo 10 mL de solução de (Z)-jasmona para cada uma das faces, com um total de 20 mL).

O controle foi realizado preparando-se as amostras do mesmo modo, porém com a fibra de algodão não modificada. Todas as amostras, preparadas em triplicata, foram então estocadas em estufa com temperatura de 28 °C.

4.3.3. Liberação da (Z)-jasmona incorporada na fibra de algodão

Os testes de liberação foram realizados com as amostras incorporadas com a solução de (Z)-jasmona nos intervalos de 2 h, 5 dias e 15 dias após o preparo. Para tanto, cada amostra foi colocada em 20 mL de etanol por 5 h para extrair toda a (Z)-jasmona incorporada na fibra, e a solução resultante foi submetida ao espectrofotômetro de UV-Vis, lendo-se a absorbância no comprimento de onda de 243 nm.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

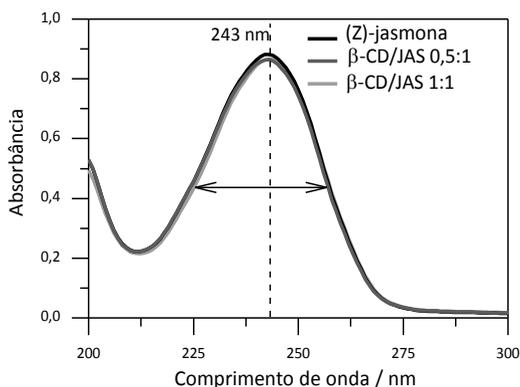
5.1. PARTE A: PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO β -CDIJAS

5.1.1. Espectros na região do ultravioleta-visível da (Z)-jasmona e dos complexos de inclusão

A espectrofotometria na região do UV-Vis é uma das primeiras técnicas utilizadas para caracterizar a formação do complexo de inclusão em solução, uma vez que pode promover informações a cerca das mudanças de conformação do substrato quando encapsulado na cavidade da ciclodextrina. Geralmente, essas mudanças se devem aos deslocamentos e/ou ao alargamento das bandas (SZEJTLI, 1988) e podem estar ligadas a dois fatores principais: uma possível proteção dos elétrons excitáveis ocasionada pelas interações intermoleculares entre os grupos cromóforos do substrato e a cavidade da ciclodextrina; ou ainda apresentar o mesmo efeito causado por solventes de polaridades distintas, em que se percebe uma mudança de banda devido à exclusão do substrato de um meio polar (onde havia solvatação pelas moléculas de água) para a inclusão na cavidade apolar da ciclodextrina (SINGH, BHARTI, *et al.*, 2010). É importante ressaltar que a combinação de ambos os efeitos também pode ser evidenciada, assim como a não detecção de qualquer mudança, já que muitas vezes, mesmo com a formação do complexo de inclusão, as interações dos substratos entre os meios não é capaz de gerar efeitos detectáveis pela espectrofotometria de UV-Vis (ZIA, RAJEWSKI e STELLA, 2001).

Os espectros de UV-Vis dos prováveis complexos de inclusão β -CD|JAS e da (Z)-jasmona são apresentados na Figura 12, em que se observa que o comprimento de onda máximo obtido para todas as amostras é de 243 nm.

Figura 12. Espectros de UV-Vis das amostras dissolvidas em água destilada da (—) (*Z*)-jasmona pura ($0,085 \text{ mmol.L}^{-1}$) e dos complexos de inclusão nas razões molares (*Z*)-jasmona : ciclodextrina de (—) 0,5 e (—) 1,0.



Pode-se dizer que as duplas ligações presentes em sua estrutura da (*Z*)-jasmona são os grupos responsáveis pela absorção de radiação na região do ultravioleta – os grupos alqueno ($C=C$ do anel e da cadeia aberta) apresentam transições $\pi \rightarrow \pi^*$, enquanto que a carbonila apresenta transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$. A presença de uma única banda na região de 700 a 200 nm é consequência da conjugação entre os grupos $C=C$ do anel e $C=O$, que, além de promoverem um deslocamento batocrômico para regiões de menor energia de transição (comprimento de onda maiores), acabam por “esconder” as transições $n \rightarrow \pi^*$ da carbonila (transições proibidas de pouca intensidade) na região da banda intensa de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ (PAVIA, LAMPMAN e KRIZ, 2001).

As informações obtidas a partir dos espectros mostrados na Figura 12 estão dispostas na Tabela 4.

Tabela 4. Dados obtidos a partir dos espectros de UV-Vis das soluções de (Z)-jasmona, dos complexos de inclusão e da ciclodextrina pura.

Amostra	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Absorbância*	Largura da banda (nm)**
(Z)-jasmona	243	$0,869 \pm 0,003^a$	$31,64 \pm 0,89^a$
β -CD/JAS 0,5:1	243	$0,873 \pm 0,003^a$	$32,25 \pm 0,56^a$
β -CD/JAS 1:1	243	$0,875 \pm 0,004^a$	$31,35 \pm 0,76^a$
Ciclodextrina	NA	NA	NA

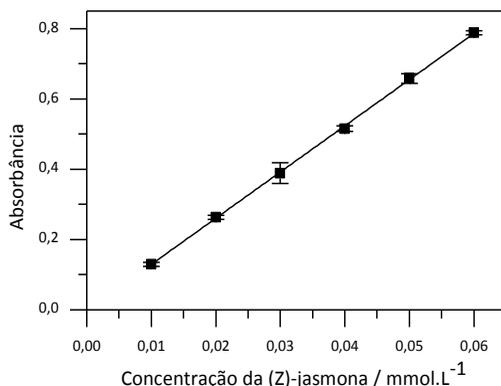
* Valores das propriedades \pm desvio padrão; ** valores medidos para a largura da banda efetiva ($\frac{1}{2}$ da altura da banda); ^a valores com letras iguais na mesma coluna não apresentam diferença significativa (Tukey, $p < 0,01$); NA: Não apresenta.

A análise estatística de Tukey ($p < 0,01$) para os dados referentes à absorbância e à largura da banda efetiva da (Z)-jasmona pura e dos complexos de inclusão mostra que não há diferença significativa nos espectros obtidos nessa faixa de análise ((Z)-jasmona pura e prováveis complexos de inclusão nas razões 0,5:1 e 1:1), sugerindo que ou as interações intermoleculares entre o substrato e a β -ciclodextrina não protegem (ou não modificam de algum modo) a excitação do grupo cromóforo da (Z)-jasmona, ou que não ocorreu a incorporação da (Z)-jasmona na cavidade da β -ciclodextrina. Dessa forma, a análise de espectrofotometria de UV-Vis não fornece qualquer evidência de formação dos complexos de inclusão entre o substrato estudado e a β -ciclodextrina.

5.1.1.2. Obtenção da curva de calibração da (Z)-jasmona em solução aquosa

A curva da absorbância *versus* a concentração da (Z)-jasmona em meio aquoso é mostrada na Figura 13; o coeficiente de correlação apresenta um valor satisfatório ($R^2 = 0,9997$), indicando uma boa confiabilidade para a determinação da absorvidade molar (ϵ) da (Z)-jasmona, assim como para sua utilização como curva de calibração.

Figura 13. Curva de calibração da (Z)-jasmona em água destilada.



A partir do coeficiente angular da reta obtida determinou-se que o valor de ϵ para a (Z)-jasmona dissolvida em água destilada é de $13141 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Esse valor condiz com a situação da cetona α,β -insaturada, uma vez que a conjugação, ao diminuir a energia para ocorrer a transição eletrônica, gera valores altos de absorvidade molar para a espécie.

Para a utilização da curva de calibração foi preciso validar a curva estatisticamente: o coeficiente de linearidade ($R^2 = 0,9997$) mostrou uma boa linearidade entre a absorvância e a concentração; o limite de detecção (LD) (menor quantidade do analito que pode ser detectado, mas não necessariamente quantificado, pela técnica utilizada na amostra) e o limite de quantificação (LQ) (valor referente à menor quantidade do analito presente no meio que pode ser determinado com precisão e exatidão aceitáveis) foram calculados com base nas Equações 17 e 18, respectivamente.

$$LD = \frac{3 \times \sigma}{\alpha} \quad (17)$$

$$LQ = \frac{10 \times \sigma}{\alpha} \quad (18)$$

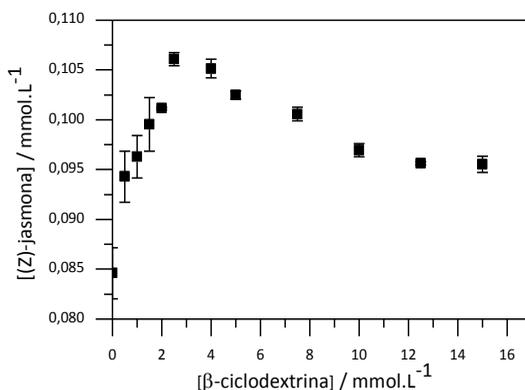
Sendo que σ é o desvio padrão da regressão linear e α é a inclinação da curva obtida.

Assim, os valores de LD e de LQ foram determinados como sendo de $0,0041 \text{ mmol.L}^{-1}$ e $0,014 \text{ mmol.L}^{-1}$, respectivamente.

5.1.2. Curva de solubilidade de fase de Higuchi e Connors

Como pela análise dos espectros de UV-Vis não foi possível determinar qualquer evidência a cerca da formação do complexo de inclusão entre a (*Z*)-jasmona e a β -ciclodextrina, optou-se pela obtenção da curva de solubilidade de fase proposta por Higuchi e Connors, tendo como finalidade inicial verificar se o aumento da concentração da ciclodextrina em solução gerava um aumento na solubilidade aparente da (*Z*)-jasmona. A curva obtida pela análise da absorbância das amostras e plotando-se a concentração aparente do substrato em função da concentração da β -ciclodextrina é apresentada na Figura 14.

Figura 14. Diagrama de solubilidade de fase do complexo de inclusão β -CD|JAS.



De acordo com classificação de Higuchi e Connors a curva de solubilidade obtida é definida de tipo B_S . Percebe-se que houve um aumento da solubilidade aparente da (*Z*)-jasmona em solução aquosa contendo baixas concentrações de β -ciclodextrina, indo de aproximadamente $0,085 \text{ mmol.L}^{-1}$ na ausência da β -ciclodextrina até $0,106 \text{ mmol.L}^{-1}$, quando essa concentração chega a $2,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ – é importante ressaltar que o valor obtido para o primeiro ponto da curva, ou seja, quando a concentração de β -ciclodextrina é nula, se refere à

solubilidade intrínseca do substrato (denominada de S_0). Na região de concentrações entre de 2,5 a 4,0 mmol.L⁻¹ de β-ciclodextrina há o aparecimento de um pequeno platô, a partir de onde ocorre um decréscimo na solubilidade aparente do substrato, decorrente da precipitação de um sólido branco. Devido justamente ao caráter da curva, em que se observou o aumento da solubilidade aparente, e à formação de precipitados, pode-se dizer que houve a formação do complexo de inclusão entre a (Z)-jasmona e a β-ciclodextrina.

Como já dito anteriormente, a partir da inclinação referente à região onde a solubilidade aparente do substrato sofre um aumento e das equações 10 e 11 é possível ainda determinar os coeficientes de inclusão e de dissociação. A equação da reta dos pontos referentes à concentração aparente da (Z)-jasmona em solução aquosa nas concentrações de β-ciclodextrina que variaram de zero a 2,5 mmol.L⁻¹ é dada por:

$$y = S_0 + \alpha x = 0,085 + 0,0075x \quad (19)$$

Sendo y o valor referente à concentração aparente da (Z)-jasmona e x a concentração da β-ciclodextrina – o coeficiente de linearidade para a reta foi de 0,9031.

Dessa forma, substituindo os valores referentes ao coeficiente angular (α) da reta obtida e a solubilidade intrínseca da (Z)-jasmona em água (S_0) na Equação 10, chega-se a Equação 10.A:

$$K_{c(1:1)} = \frac{0,0075}{0,085 \text{ mmol.L}^{-1}(1 - 0,0075)} = 89 \text{ L.mol}^{-1} \quad (10.A)$$

Assim, o valor de K_c obtido pelo método de Higuchi e Connors é de 89 L.mol⁻¹, e conseqüentemente, o de K_d (obtido pela Equação 3) é de 0,011 L.mol⁻¹.

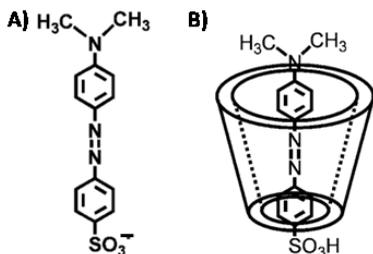
Esses valores relativamente baixos estão de acordo com a natureza dos complexos de inclusão formados, já que a constante de estabilidade e a solubilidade do complexo estão intimamente ligadas: como a constante de complexação está relacionada diretamente à concentração do complexo de inclusão em solução, na medida em que esse complexo começa a formar agregados e a precipitar percebe-se um decréscimo na concentração do produto em solução, gerando

valores de K_c relativamente baixos. Complexos de inclusão que apresentam solubilidade limitante (casos do tipo B_S e B_I) são especialmente importantes para utilização em sistemas sólidos, já que podem ser facilmente isolados das soluções com eficiência, apresentando cristalinidade e estequiometria bem definidas. No entanto, para aplicações que visam a utilização dos complexos de inclusão para aumentar a disponibilidade do substrato insolúvel em meios aquosos, valores com K_c menores que 200 L.mol^{-1} e maiores que 5000 L.mol^{-1} não apresentam aplicações práticas, uma vez que complexos pouco estáveis liberam a substância muito rapidamente, enquanto que os muito estáveis liberam com dificuldade (FRÖMMING e SZEJTLI, 1994).

5.1.3. Método de Benesi-Hildebrand em um sistema competitivo com o alaranjado de metila

Como já dito, o método de determinação da constante de complexação de Benesi-Hildebrand só é útil em casos em que as mudanças que ocorrem no espectro de UV-Vis são bem pronunciadas. Sabe-se que o alaranjado de metila (Figura 15.A) forma facilmente complexos de inclusão com as ciclodextrinas, sendo muito utilizado para quantificação do oligossacarídeo, principalmente, com as α -ciclodextrinas (YUEXIAN, YU e SHAOMIN, 2005). Para as β -ciclodextrinas também há a formação desses complexos, porém o valor de K_c é relativamente menor, o que é preferível para a utilização em sistemas em que se deseja determinar a constante de complexação de um substrato em sistemas competitivos. Como evidenciado, a formação do complexo β -CD|JAS não interfere de modo algum no espectro de UV-Vis e, por isso, o método da competição do alaranjado de metila em conjunto com o de Benesi-Hildebrand foram escolhidos para a determinação da constante de complexação com a (*Z*)-jasmona.

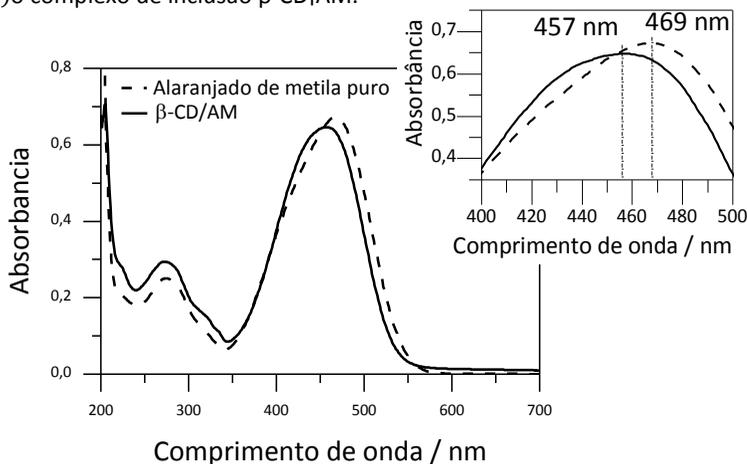
Figura 15. Representações do **A)** alaranjado de metila na sua forma aniônica em meio neutro-básico e do **B)** β -CD|AM



Fonte: adaptado de (SAWUNYAMA, JACKSON e BAILEY, 2001).

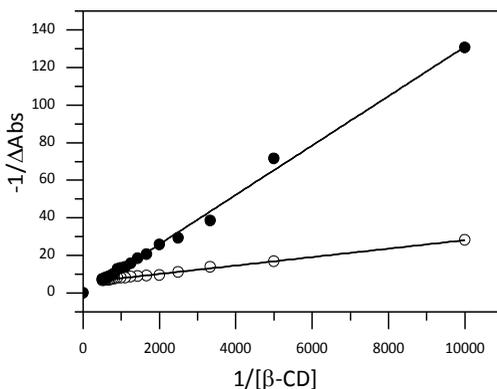
Os experimentos foram realizados em tampão fosfato (pH 7,2), fazendo com que o alaranjado de metila estivesse na forma de sulfonato iônico. A Figura 16 mostra os espectros de UV-Vis para o indicador puro e para o complexo de inclusão β -ciclodextrina/alaranjado de metila (β -CD|AM), em que se observa um deslocamento de comprimento de onda de 12 nm do complexo em relação ao composto puro. A mudança da banda de absorção máxima se deve à proteção dos grupos N=N e dos anéis aromáticos, que se inserem totalmente na cavidade da ciclodextrina de uma maneira quase perpendicular, como esquematizado na Figura 15.B (SAWUNYAMA, JACKSON e BAILEY, 2001).

Figura 16. Espectros de UV-Vis para (---) o alaranjado de metila puro e para (—) o complexo de inclusão β -CD|AM.



Os gráficos de Benesi-Hildebrand obtidos para a complexação do alaranjado de metila puro com a β -ciclodextrina e para o meio competitivo (onde há a formação de ambos os complexos – β -CD|AM e β -CD|JAS) estão na Figura 17.

Figura 17. Gráficos obtidos pela análise de Benesi-Hildebrand para (□) a complexação do alaranjado de metila e para (●) a complexação do alaranjado de metila no meio competitivo com a (Z)-jasmona.



A equação da reta obtida para o sistema binário (β -ciclodextrina e alaranjado de metila) é:

$$y = -5,7 + 0,0022x \quad (20)$$

Sendo y referente a $-1/\Delta Abs$ e x a $1/[\beta CD]$; dessa forma, sabe-se, pela Equação 16, que os coeficiente linear e angular se referem, respectivamente, a:

$$\frac{1}{\Delta \varepsilon b [S_i]} \quad (16.A)$$

$$\frac{1}{K_c \Delta \varepsilon b [S_i]} \quad (16.B)$$

Igualando a Equação 16.A ao valor obtido pela reta da Equação (20) e substituindo o valor de $[S_t]$, que é a concentração total do alaranjado de metila em solução, determina-se o valor de $\Delta\varepsilon$:

$$-5,7 = \frac{1}{\Delta\varepsilon(1\text{cm})(0,04\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})} \quad (16.A)$$

$$\therefore \Delta\varepsilon = -4385 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$$

O valor de $\Delta\varepsilon$ encontrado (relativo à diferença das absorvidades molares do alaranjado de metila e do complexo de inclusão) é negativo (igual a $-4385 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), confirmando a ideia de que a absorvidade molar do alaranjado de metila quando complexado é menor que quando livre em solução.

Sabendo-se então o valor de $\Delta\varepsilon$, pode-se substituir os valores referentes ao coeficiente angular da reta obtida na Equação 16.B e determinar o valor de K_c para a complexação do alaranjado de metila:

$$-0,0022 = \frac{1}{K_c(-4385 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})(1\text{cm})(0,04\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})} \quad (16.B)$$

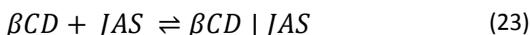
$$\therefore K_{c(\beta\text{CD}|AM)} = 2591 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Assim, foi possível determinar o valor de K_c para a complexação do alaranjado de metila com a β -ciclodextrina como sendo de $2591 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$. Diferentemente do complexo de inclusão β -CD|JAS, o complexo de inclusão β -CD|AM é totalmente solúvel em água e, dessa forma, o valor de K_c alto é indicativo de que a formação do complexo é bem facilitada em solução.

Já para o meio terciário, no qual a (*Z*)-jasmona e o alaranjado de metila competem pela cavidade da β -ciclodextrina, tem-se o seguinte equilíbrio em solução:



Que é consequência dos equilíbrios individuais de complexação:



Analisando-se a curva obtida para o meio competitivo na Figura 17 o que se observa é que há um comportamento diferente daquele do

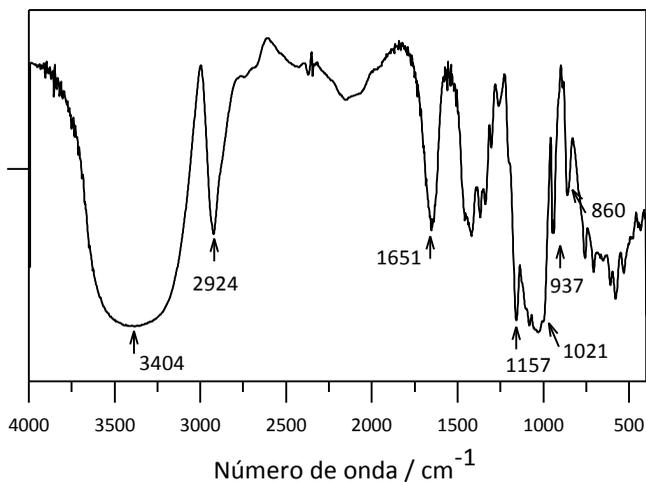
meio binário: as diferenças de absorvância entre as soluções contendo a (*Z*)-jasmona são bem menores daquelas contendo apenas o alaranjado de metila; tal fato informa que há uma menor concentração do complexo de inclusão β -CD|AM, indicando, portanto, que há a formação do complexo de inclusão β -CD|JAS (confirmada ainda pelo aparecimento de um precipitado branco em concentrações maiores de 2,5 mmol.L⁻¹ β -ciclodextrina em solução – comportamento similar ao mostrado pela técnica de Higuchi e Connors).

O uso da técnica de Benesi-Hildebrand serviu, então, para mostrar que a formação do complexo de inclusão β -CD|JAS ocorre em solução, uma vez que se observa competitividade da (*Z*)-jasmona com o alaranjado de metila. No entanto, pela metodologia utilizada nesse trabalho não fica evidente a determinação da constante de complexação entre a (*Z*)-jasmona e a β -ciclodextrina, uma vez que se variou a concentração da β -ciclodextrina em solução e não a concentração da (*Z*)-jasmona, condição necessária para se utilizar o formalismo de Connors para a determinação do K_c indiretamente (CONNORS, 1987; MEIER, 2000)

5.1.4. Espectrofotometria na região do infravermelho

Como descrito pela análise de Higuchi e Connors, houve a formação de complexos de inclusão sólidos em concentrações elevadas de β -ciclodextrina e, portanto, tornou-se necessária a caracterização desses produtos.

Os espectros na região do infravermelho são decorrentes da absorção de energia que promovem transições vibracionais e rotacionais dos grupos funcionais passíveis de mudança dipolar de uma molécula. As Figuras 18 e 19 apresentam os espectros na região do infravermelho da β -ciclodextrina e da (*Z*)-jasmona e nas Tabelas 5 e 6 estão correlacionadas as principais bandas de absorção dos compostos com suas prováveis atribuições.

Figura 18. Espectro na região do infravermelho da β -ciclodextrina.**Tabela 5.** Principais correlações espectrométricas do infravermelho para a β -ciclodextrina.

Número de onda (cm^{-1})	Tipo de absorção
3404	Estiramento O-H
2924	Estiramento C-H (grupos CH_2)
1651	Deformação angular H-O-H (água residual)
1157	Estiramento assimétrico C-O-C do anel e da ligação glicosídica
1021	Estiramento C-C-O de álcool
937	Estiramento simétrico da ligação α -1,4-glicosídica
860	Acoplamento das ligações do anel (C-C-H, C-O e C-C)

A banda em 3390 cm^{-1} , que se refere ao estiramento dos grupos O-H da β -ciclodextrina, se mostra como uma banda larga, decorrente da presença de água residual (tanto na cavidade quanto no exterior da molécula); a presença de água na estrutura da β -ciclodextrina, mesmo após a liofilização, também é confirmada pela banda em 1651 cm^{-1} e pela análise termogravimétrica. Outra confirmação da presença de álcool na estrutura é o aparecimento das bandas na região entre 1100 e 1000 cm^{-1} , referentes às deformações axiais acopladas de álcoois primários e secundários.

Uma peculiaridade estrutural de oligo e polissacarídeos é a ligação glicosídica, dessa forma tem se buscado diferenciar através das análises estruturais as ligações α -1,4 e β -1,4-glicosídica. O aparecimento de duas bandas, uma em 1157 e outra em 937 cm^{-1} , referentes aos estiramentos assimétrico e simétrico do acoplamento C-O-C da ponte glicosídica, estão de acordo com os valores reportados para ligações do tipo α -1,4 (NIKONENKO, BUSLOV, *et al.*, 2000).

Figura 19. Espectro na região do infravermelho da (*Z*)-jasmona.

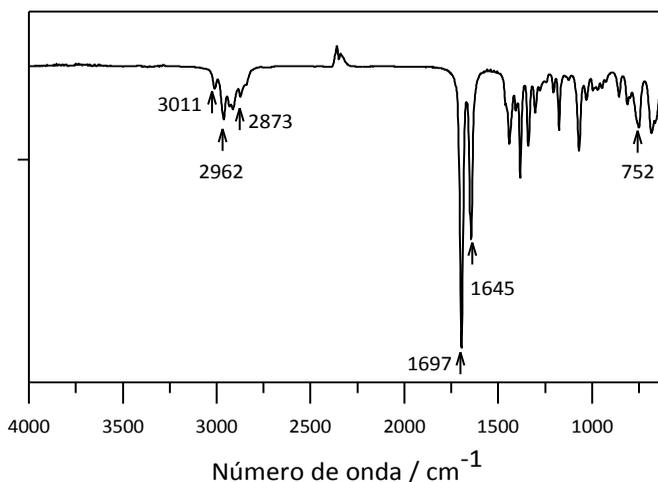


Tabela 6. Principais correlações espectrométricas do infravermelho para a (*Z*)-jasmona.

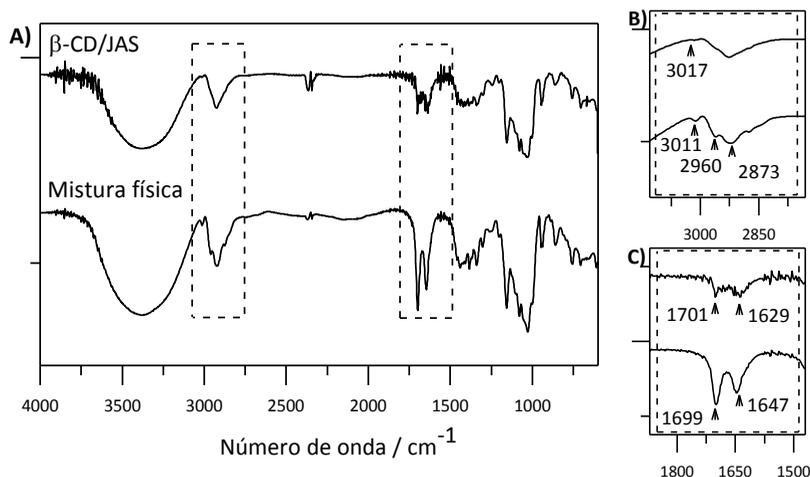
Número de onda (cm^{-1})	Tipo de absorção
3011	Estiramento C-H (devido ao acoplamento C=C-H)
2962 a 2873	Estiramento assimétrico C-H (carbono saturado)
1697	Estiramento C=O
1645	Estiramento C=C
752	Acoplamento vibração C-C da cadeia aberta saturada

O aparecimento de bandas em torno de 3000 cm^{-1} no espectro do infravermelho da (*Z*)-jasmona se deve aos estiramentos da ligação C-H: a interação dessa ligação com grupos insaturados (C=C-H) desloca as transições para números de onda maiores como consequência do

acoplamento que diminui o comprimento de ligação C-H, aparecendo em 3011 cm^{-1} ; já as transições para os grupos C-H ligados aos carbonos alifáticos aparecem em regiões de menor energia (2962 a 2873 cm^{-1}). A banda da carbonila, principal banda de absorção para a identificação da (*Z*)-jasmona, aparece em 1697 cm^{-1} , de forma condizente com o deslocamento de banda de C=O para regiões de menor energia devido à deslocalização dos elétrons π pela conjugação com o grupo C=C do anel (PRESTSCH, CLERC, *et al.*, 1989).

O detalhamento dos espectros na região do infravermelho para as espécies estudadas é particularmente importante para evidenciar possíveis deslocamentos de bandas quando é realizada a análise dos complexos de inclusão. No entanto, essa caracterização apresenta certas limitações, visto que a encapsulação do substrato na cavidade da ciclodextrina ocorre por interações intermoleculares, em que não há formação de ligações químicas, e, portanto, não há mudança efetiva nos espectros do infravermelho: as bandas características da ciclodextrina representam a maioria das bandas em um espectro de um complexo de inclusão e não sofrem influência da complexação devido ao caráter polimérico da matriz; já para o substrato é mais provável que ocorram desvios das bandas de absorção, assim como mudanças de intensidade, porém, essas alterações são muitas vezes imperceptíveis – como a proporção em massa do substrato é muito pequena em um complexo de inclusão, não excedendo 15 %, há a possibilidade de suas bandas de absorção serem mascaradas tanto pelas bandas da ciclodextrina, quanto pela água residual (SZEJTLI, 1988). A espectrofotometria do infravermelho pode ser aplicada, gerando boas informações, quando o substrato apresenta bandas características distintas das da ciclodextrina, como bandas de absorção da carbonila, como é o caso da (*Z*)-jasmona. A Figura 20 apresenta os espectros na região do infravermelho para o complexo de inclusão β -CD/JAS e para a mistura física dos componentes. As Figuras 20.B e 20.C são as ampliações das regiões do espectro onde é possível observar as maiores diferenças, sendo, justamente, nas regiões onde aparecem as bandas mais características da (*Z*)-jasmona.

Figura 20. Espectros na região do infravermelho para A) β -CD/JAS e mistura física, com ampliações dos números de onda entre B) 3100 e 2730 cm^{-1} e C) 1870 e 1470 cm^{-1} .



Geralmente, a análise de um espectro do infravermelho da mistura física apresenta a simples soma das bandas da ciclodextrina e do substrato, e é justamente o que se pode observar nos espectros obtidos. Na região das bandas de absorção dos estiramentos C-H, vê-se que há a sobreposição das bandas da (*Z*)-jasmona com a da ciclodextrina, sem alterar os números de onda característicos dos componentes puros; o mesmo ocorre na região entre 1700 e 1650 cm^{-1} , em que se percebe que as bandas de estiramento C=O e C=C aparecem exatamente nos mesmos números de onda. Tais resultados sugerem que a simples mistura dos dois componentes em fase sólida não é suficiente para promover a inclusão.

Para o complexo de inclusão, a primeira informação obtida é de que houve diminuição da intensidade das bandas referentes à (*Z*)-jasmona, assim como há apenas uma banda larga na região entre 3000 e 2800 cm^{-1} , não sendo possível distinguir entre as várias bandas. Como visto nas Figuras 19 (espectro da (*Z*)-jasmona) e 20 (complexo de inclusão), a banda referente ao estiramento C=C-H se deslocou de 3011 cm^{-1} para 3017 cm^{-1} , enquanto que a banda da ligação C=C foi de 1645 cm^{-1} para 1629 cm^{-1} ; esses resultados indicam que a (*Z*)-jasmona possa estar na cavidade da ciclodextrina e que as principais interações

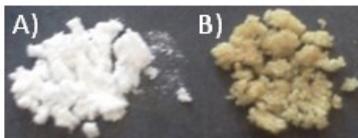
intermoleculares entre os compostos ocorrem entre as ligações C=C da jasmona e os grupos presentes na cavidade da ciclodextrina. Como não é possível distinguir entre os grupos C=C do anel e da cadeia alifática, uma vez que as bandas estão sobrepostas, e, considerando que não houve mudança de banda para a carbonila quando houve a formação do complexo de inclusão e que tal grupo apresenta um caráter um pouco mais hidrofílico que o restante da molécula, se sugere que a cadeia alifática da (*Z*)-jasmona possa ter entrado na cavidade da ciclodextrina e que o anel (e a carbonila) tenha(m) se orientado para o exterior.

Com relação à β -ciclodextrina, não se percebe qualquer mudança nas bandas, como já era esperado, porém, observa-se que a banda da água residual não interfere no espectro obtido para o complexo de inclusão, o que sugere que a água presente na cavidade da ciclodextrina deu lugar ao substrato. Aliando tal fato com os resultados obtidos para os grupos característicos da (*Z*)-jasmona é possível concluir que ocorreu a encapsulação.

5.1.3.1. Degradação da mistura física

Após um mês da análise FTIR, observou-se que a mistura física preparada se apresentava com uma coloração amarelada, diferentemente da amostra para o complexo de inclusão, que apresentava a mesma coloração branca desde o momento do seu preparo (Figura 21) – vale ressaltar que ambos os materiais (complexo de inclusão e mistura física) foram estocados em saquinhos transparentes fechados, em contato com a luz e a temperatura ambiente.

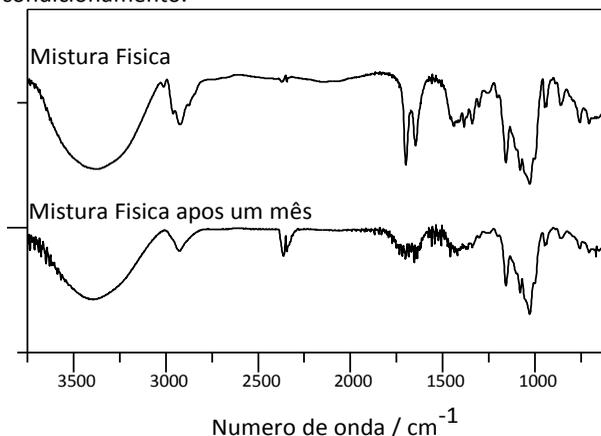
Figura 21. Fotografia das amostras **A)** do complexo de inclusão β -CD|JAS e **B)** da mistura física entre a (*Z*)-jasmona e a β -ciclodextrina um mês após o preparo.



Com o intuito de verificar se houve alguma mudança na estrutura dos componentes foi realizada uma análise usando a

espectrofotometria do infravermelho, cujos resultados estão apresentados na Figura 22.

Figura 22. Espectros na região do infravermelho para a mistura física entre a (*Z*)-jasmona e a β -ciclodextrina obtidos no momento do preparo e após um mês de acondicionamento.



Primordialmente, o que se observa é que apenas as bandas referentes às vibrações da (*Z*)-jasmona sofreram interferência, indicando que a degradação ocorrida pode ser referente apenas a esse componente; no entanto, considerando que a (*Z*)-jasmona é uma cetona α,β -insaturada e que os oxigênios das hidroxilas da β -ciclodextrina podem ser considerados nucleófilos, pode-se sugerir uma possível reação entre ambos os compostos seguindo a reação de Michael (BRUICE, 2004).

Dessa forma, a mudança de cor observada na amostra não pode ser explicada por essa análise, uma vez que não se percebe qualquer novo estiramento indicando a formação de um novo grupo funcional. Talvez isso seja explicado pela evaporação da maior parte da (*Z*)-jasmona, ocorrida mesmo em ambiente fechado devido ao seu caráter volátil, restando uma quantidade ínfima que não pôde ser identificada pela espectrofotometria do infravermelho.

Para o complexo de inclusão não se observou qualquer mudança nos espectros obtidos, indicando que a incorporação da (*Z*)-jasmona na β -ciclodextrina foi efetiva no sentido de proteger o composto tanto da degradação, quanto da volatilização.

5.1.5. Análise termogravimétrica

A técnica de análise termogravimétrica tem como princípio o monitoramento da variação da massa da amostra – que é submetida a uma programação controlada da temperatura – em função da temperatura ou do tempo. Essa análise possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar ao composto estudado, assim como estabelecer as faixas de temperatura em que o material tem composição fixa e/ou quando ele começa a se decompor (por processos de desidratação, oxidação, combustão e etc.). Nesse trabalho, o resultado da análise é dado por um termograma da porcentagem de massa (TGA) ou da derivada da variação da massa (dTGA) em função da temperatura.

É uma técnica importante para misturas, pois permite determinar os componentes da amostra e o grau de água residual, assim como determinar se há ou não interações entre eles ao comparar com os termogramas dos compostos puros (LUCAS, SOARES e MONTEIRO, 2001). Devido a isso, é um instrumento válido para o estudo de complexos de inclusão com as ciclodextrinas.

A Figura 23 mostra os gráficos obtidos para as amostras de β -ciclodextrina pura e para a mistura física entre a β -ciclodextrina e a (*Z*)-jasmona; na Tabela 7 estão descritos os resultados obtidos de maior importância.

Figura 23 – Curvas termogravimétricas e dTGA para a β -ciclodextrina e para a mistura física.

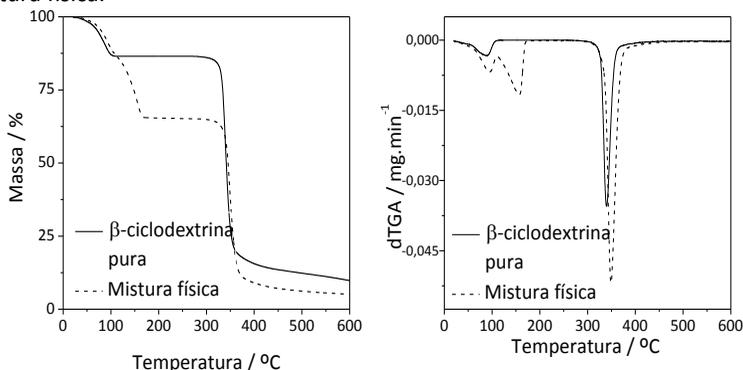


Tabela 7. Dados termogravimétricos das amostras de β -ciclodextrina pura e mistura física.

		β -ciclodextrina	Mistura física
Estágio 1	ΔT_{dec}	20,3 – 116,7 °C	21,2 – 122,2 °C
	$T_{m\acute{a}x}$	90,1 °C	93,6 °C
	% _{pm}	13,5 %	10,4 %
Estágio 2	ΔT_{dec}	284,8 – 575,9 °C	99,4 – 175,2 °C
	$T_{m\acute{a}x}$	339,2 °C	152,1 °C
	% _{pm}	76,5 %	20,9 %
Estágio 3	ΔT_{dec}		284,3 – 572,8 °C
	$T_{m\acute{a}x}$	–	349,0 °C
	% _{pm}		60,2 %
massa residual*		9,8 %	5,2 %

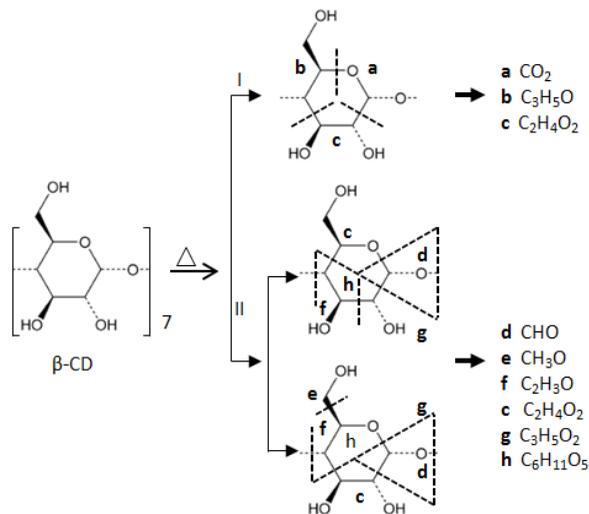
ΔT_{dec} se refere ao intervalo em que a decomposição inicia e finaliza; $T_{m\acute{a}x}$ é a temperatura de máxima degradação e %_{pm} é a porcentagem de perda de massa no estágio. * porcentagem de massa residual a 600 °C.

O primeiro estágio de decomposição, tanto para a ciclodextrina pura quanto para a mistura física, é indicativo da evaporação de toda a água residual presente nas amostras. De maneira geral, a liberação de umidade é evidenciada em uma curva de TGA como a perda de massa que ocorre na temperatura inicial de análise até a temperatura de ebulição da água; no caso, a perda se estende até aproximadamente 120 °C, já que parte dessa água residual se encontra na cavidade da β -ciclodextrina, dificultando sua evaporação. Deste modo, pode-se verificar que o grau de umidade na β -ciclodextrina estudada é de 13,5% em massa, o que indica uma cristalização do tipo β -ciclodextrina.9H₂O, o que está de acordo com o reportado na literatura (Li, Li, *et al.*, 1995).

Já o estágio 2 para a β -ciclodextrina e o 3 para a mistura física são decorrentes da decomposição da estrutura da ciclodextrina. Como reportado por Song e Xu (2008) (que analisaram o comportamento térmico da β -ciclodextrina e dos complexos de inclusão de aminas com o auxílio da técnica cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa), pode-se dizer que esse estágio de decomposição se inicia com as quebras das ligações C-O e C-C das pontes glicosídicas e das *D*-glicopiranoses, gerando as espécies CO₂, C₃H₅O e C₂H₄O₂; em temperaturas mais elevadas, a possibilidade de quebra das ligações é estendida, fazendo com que os fragmentos maiores, decorrentes das quebras a temperaturas mais baixas, sejam decompostos em pedaços

menores (SONG e XU, 2008). A Figura 24 apresenta de maneira geral os produtos dessa degradação.

Figura 24. Modos de ruptura propostos para a degradação térmica da β -ciclodextrina. A etapa I se refere à decomposição a temperaturas mais baixas e a II a temperaturas mais elevadas.



Fonte: adaptado de (SONG e XU, 2008).

A análise do termograma para a mistura física evidencia ainda um terceiro estágio, que se refere à volatilização total da (*Z*)-jasmona – isso pode ser confirmado sabendo-se que a temperatura de ebulição do composto é de 146 °C, valor bem próximo do valor encontrado para a temperatura de máxima degradação. Analisando-se apenas os resultados para a mistura física não é possível definir se há ou não incorporação da (*Z*)-jasmona na cavidade da ciclodextrina. Porém, com o advento dos termogramas para o complexo de inclusão, fica evidente que a interação dos componentes na mistura física não é efetiva.

Na Figura 25, estão dispostos os termogramas para os complexos de inclusão preparados e na Tabela 8 encontram-se as informações obtidas. As análises dos complexos de inclusão são importantes para definir se há formação do complexo e se ocorrem mudanças nas temperaturas de degradação dos componentes das amostras; foram preparadas amostras a partir de duas soluções

contendo diferentes quantidades de β -ciclodextrina a fim de se verificar se há influência da concentração na quantidade de (Z)-jasmona encapsulada.

Figura 25. A) Curvas termogravimétricas e dTGA para os complexos de inclusão preparados a partir de soluções de β -ciclodextrina B) a $5,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ e C) a 15 mmol.L^{-1} ; desconvolução dos picos na região entre 300° e 400°C para D) β -CD/JAS $5,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ e E) β -CD/JAS 15 mmol.L^{-1} .

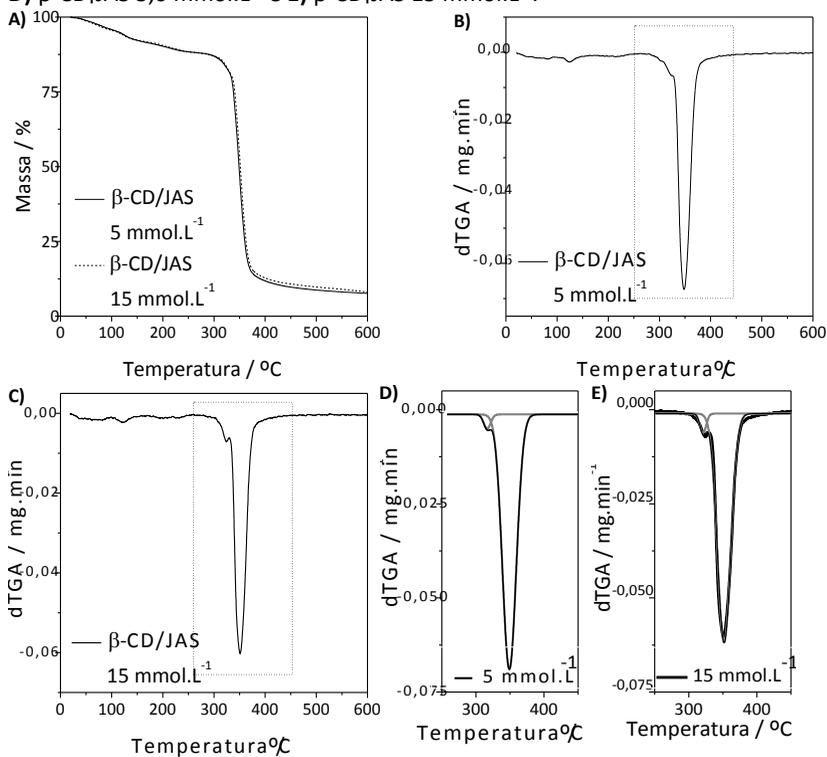
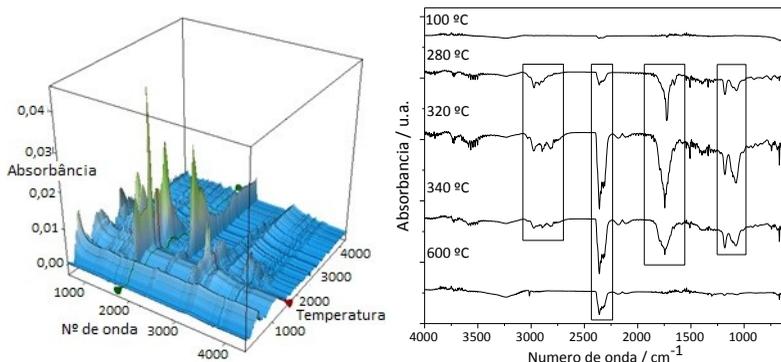


Tabela 8. Dados termogravimétricos das amostras dos complexos de inclusão.

		β -CD JAS 5 mmol.L ⁻¹	β -CD JAS 15 mmol.L ⁻¹
Estágio 2	ΔT_{dec}	301,3 – 332,2 °C	306,6 – 338,5 °C
	$T_{m\acute{a}x}$	317,7 °C	324,8 °C
	% _{pm}	6,1 %	8,7 %
Estágio 3	ΔT_{dec}	310,2 – 387,8	315,5 – 388,3 °C
	$T_{m\acute{a}x}$	348,2 °C	350,8 °C
	% _{pm}	73,2 %	71,8 %
Massa residual*		7,6 %	8,1 %

Os termogramas de dTGA evidenciam na região entre 300 e 400 °C duas etapas de perda de massa, diferentemente dos termogramas obtidos para a β -ciclodextrina e a mistura física. Com isso, pode-se afirmar que houve formação do complexo de inclusão e que a encapsulação da (*Z*)-jasmona na cavidade da β -ciclodextrina proporcionou uma maior estabilidade térmica ao composto, pois sua volatilização em condições normais passou de 152,1 °C para 317,7 °C (para o complexo β -CD|JAS 5 mmol.L⁻¹) e 324,8 °C (β -CD|JAS 15 mmol.L⁻¹) nos complexos de inclusão. Tal fato é confirmado pela espectrofotometria no infravermelho obtida dos voláteis durante a curva de aquecimento (Figura 26): na temperatura de 100 °C há apenas bandas na região acima de 3500 cm⁻¹, condizente com o espectro do vapor de água; nas temperaturas entre 280 °C e 340 °C aparecem as bandas de C-C E C=O, referentes à volatilização da (*Z*)-jasmona e às primeiras quebras da degradação térmica da β -ciclodextrina (ligação glicosídica e do anel), com bandas em 1170 e 1074 cm⁻¹. A banda característico do CO₂ em 2334 cm⁻¹, presente em todos os espectros do infravermelho, é o único visível a 600 °C, indicando que não há liberação de outros voláteis da amostra – vale ressaltar que não há evidência de volatilização da (*Z*)-jasmona até a temperatura de 270 °C (espectros de FTIR não mostrados), o que indica que não há liberação do composto ou que sua concentração é ínfima, sendo incapaz de ser detectado pelo aparelho.

Figura 26. Curvas geradas pela análise termogravimétrica acoplada com espectrofotometria do infravermelho, para determinação dos voláteis presentes nas temperaturas de degradação do β -CD|JAS.



Outra informação obtida pela análise dos complexos de inclusão foi de que soluções de maiores concentrações (15 mmol.L^{-1}) proporcionaram a formação de complexos de inclusão com maior porcentagem de (*Z*)-jasmona em relação ao preparado com concentrações menores ($5,0 \text{ mmol.L}^{-1}$). Isso pode ser explicado sabendo-se que quando há a formação de complexos de inclusão em fase sólida a estequiometria de complexação passa, muitas vezes, a ser distinta da estequiometria em fase líquida; além disso, no meio sólido podem estar presentes outros tipos de associações entre os componentes, como diferentes níveis de inclusão e/ou formação de agregados.

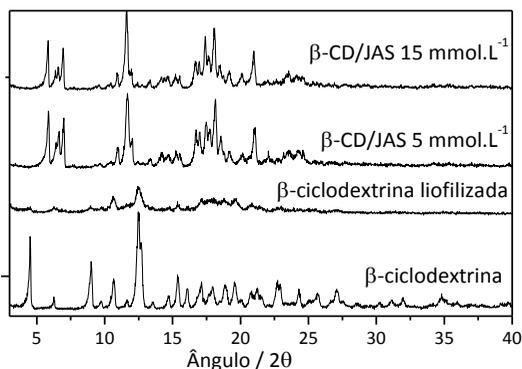
Em relação à quantidade de água residual nos complexos de inclusão, percebeu-se que para o β -CD|JAS preparado a $5,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ de ciclodextrina a porcentagem de umidade foi pouco menor que da ciclodextrina pura, sendo de 13,1 %, já para o preparado em solução de 15 mmol.L^{-1} o resíduo caiu para 11,4 %. Tais resultados podem evidenciar que a (*Z*)-jasmona tomou o lugar da água na cavidade da ciclodextrina e que, talvez, no complexo preparado em concentração menor possa haver ainda moléculas de água dividindo a cavidade com a (*Z*)-jasmona.

5.1.6. Difractometria de raios X de pó

A difratometria de raios X de pó não promove informações detalhadas sobre a estrutura do cristal formado e quando se intenciona uma análise mais complexa é preferível recorrer à análise da difratometria de raios X de monocristal; no entanto, a obtenção de monocristais de determinados complexos de inclusão de ciclodextrina é dificultada pelo aparecimento de diferentes tipos de cristais, além de ser uma técnica dispendiosa. Devido a isso, a difratometria de pós vem sendo cada vez mais utilizada para evidenciar a formação desses produtos, sendo usada basicamente como um método de comparação: o difratograma do complexo de inclusão formado é comparado com os difratogramas da ciclodextrina, do substrato e da mistura física, e, caso seja observado um novo padrão, pode-se concluir que houve a formação de um complexo de inclusão verdadeiro (DANG, SONG, *et al.*, 2011).

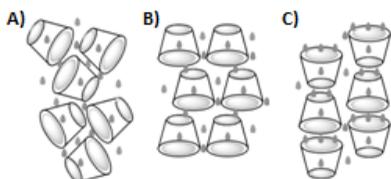
Assim, os difratogramas obtidos para a β -ciclodextrina na sua forma comercial (ou seja, sem nenhum tipo de pré-preparação), para a β -ciclodextrina liofilizada a partir de uma solução a 15 mmol.L^{-1} e dos complexos de inclusão β -CD|JAS preparados em soluções a $5,0$ e a 15 mmol.L^{-1} de β -ciclodextrina estão dispostos na Figura 27.

Figura 27. Difractogramas de raios X de pó para as amostras de β -ciclodextrina, β -ciclodextrina liofilizada (a partir de uma solução de concentração de 15 mmol.L^{-1}) e dos complexos de inclusão β -CD|JAS (obtidos a partir de soluções com $5,0$ e 15 mmol.L^{-1} de β -ciclodextrina).



A cristalização das ciclodextrinas não depende apenas do tipo do oligossacarídeo, mas também da quantidade de água de hidratação presente. Segundo Dang e colaboradores (2011), apenas as águas residuais não complexadas ou semi-complexadas influenciam no modo da cristalização. A diferença no número de moléculas de água e na sua locação entre as ciclodextrinas evidenciam os vários modos de conformação dos cristais, uma vez que as ligações de hidrogênio presentes se apresentam de formas distintas, influenciando nas forças e nas distâncias intercalares do sólido: na Figura 28.A há a possível representação da cristalização de um hidrato de ciclodextrina do modo gaiola, no qual duas moléculas de água interagem com três moléculas do oligossacarídeo, na Figura 28.B vê-se a conformação de camada, em que a água promove a interação entre a parte maior da cavidade da ciclodextrina com a parte menor de uma ciclodextrina subsequente, e a Figura 28.C mostra o modo canal, no qual a interação de hidrogênio orienta no sentido cavidade maior-cavidade maior.

Figura 28. Possíveis modos de interação das moléculas de água residual com as ciclodextrinas: **A)** modo gaiola, **B)** modo camada e **C)** modo canal.



Fonte: adaptado de (DANG, SONG, *et al.*, 2011).

O difratograma mostrado para a β -ciclodextrina evidencia um caráter cristalino, já que apresenta uma série de picos de difração de grande intensidade. A análise dos principais picos encontrados – $2\theta = 4,5; 9,0; 10,7; 12,5; 14,7; 15,4; 16,1; 17,1; 17,9; 18,8; 19,5; 20,7; 21,2; 22,7; 24,3; 25,4; 27,1; 31,9$ e $34,8^\circ$ – mostram que, prioritariamente, os cristais obtidos se referem ao hidrato β -ciclodextrina.9H₂O, confirmando o resultado obtido pela análise termogravimétrica. Para a β -ciclodextrina liofilizada percebe-se que o sólido é de natureza amorfa, apresentando apenas os picos de baixa intensidade $2\theta = 10,6; 12,4$ e $12,6^\circ$; tal resultado concorda com o preparo da amostra, já que a liofilização da solução de ciclodextrina não permite a formação de

cristais, porém durante a secagem poucos cristais podem ter cristalizado, o que evidenciou os picos do difratograma.

Como a (*Z*)-jasmona é líquida, não foram obtidos os difratogramas dela pura e da mistura física, uma vez que tais análises não trariam qualquer informação. Os espectros do complexo β -CD|JAS também estão dispostos na Figura 27 e o que se pode observar, primeiramente, é que o comportamento desses difratogramas são bem diferentes em comparação ao da β -ciclodextrina pura, havendo desaparecimento de picos, assim como o aparecimento de picos de maior intensidade, principalmente na região entre $2\theta = 15$ e 22° . Propõe-se que as mudanças na cristalização se devem à forma como o substrato está acomodado no interior da cavidade da ciclodextrina: como discutido para as águas residuais, se o substrato apresenta parte de sua estrutura não complexada ou se ele é capaz de mesmo no interior da cavidade promover novas interações intermoleculares entre as ciclodextrinas pode-se dizer que o modo de cristalização será modificado. Talvez a presença da cetona α,β -insaturada da (*Z*)-jasmona seja capaz de promover ligações de hidrogênio com as hidroxilas da ciclodextrina instaurando um novo modo de cristalização. Essa hipótese está em concordância com o analisado na espectrofotometria do infravermelho, em que se sugeriu que o anel com o grupo cetona está orientado para o exterior da cavidade, o que pode permitir ligação de hidrogênio entre os complexos de inclusão.

Para os complexos de inclusão, assim como que para a análise termogravimétrica, procurou-se verificar se a concentração de ciclodextrina na solução de preparo influenciaria a forma de cristalização do produto final. No entanto, verificou-se o aparecimento de exatamente os mesmos picos para ambas as amostras, indicando que houve a formação do mesmo tipo de cristal – sendo os principais: $2\theta = 5,8; 6,4; 6,6; 7,0; 10,9; 11,7; 12,0; 15,2; 15,5; 16,7; 17,0; 17,5; 17,7; 18,1; 18,6$ e $21,1^\circ$. É importante ressaltar que na análise termogravimétrica foi determinado um aumento na quantidade de (*Z*)-jasmona no complexo de inclusão preparado com solução de ciclodextrina a 15 mmol.L^{-1} , e que esse fato poderia estar relacionado à formação de agregados ou sólidos com estequiometria diversa; os resultados da difratometria de raios X de pó não excluem essas hipóteses, uma vez que a formação dos complexos pode ter seguido a

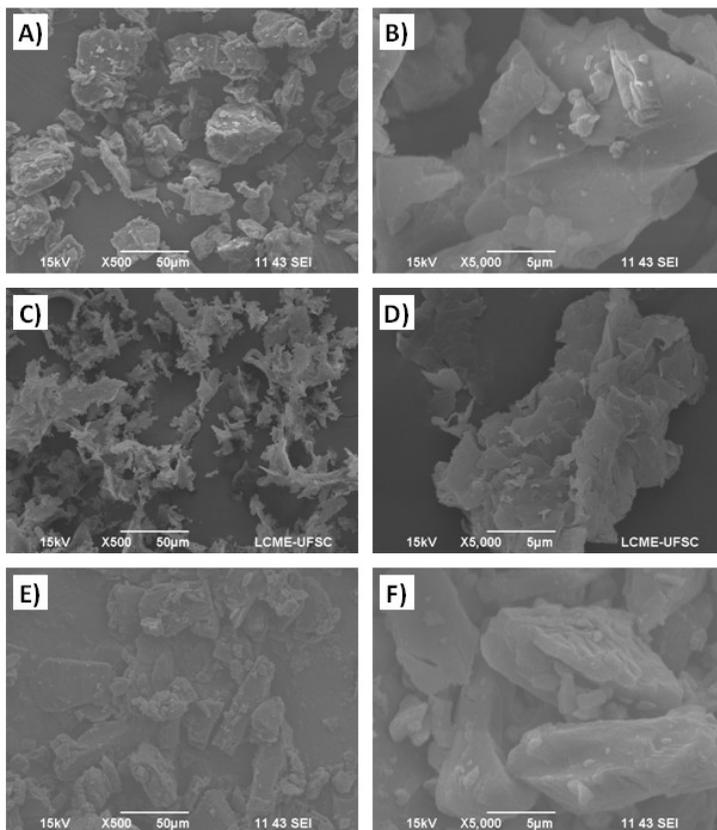
mesma cristalização, mesmo com uma quantidade maior de (Z)-jasmona.

5.1.7. Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura é frequentemente utilizada para observar a morfologia das ciclodextrinas e do substrato, assim como do aspecto da mistura física e, particularmente do complexo de inclusão obtido, porém não é um método que isolado afirme que houve a formação de um novo material. É especialmente importante em casos em que a formação dos complexos de inclusão em fase sólida apresenta padrões de cristalização distintos dos componentes isolados, servindo para determinar as estruturas obtidas quando vários métodos de complexação são empregados (SINGH, BHARTI, *et al.*, 2010).

Na Figura 29 estão apresentadas as micrografias obtidas para a β -ciclodextrina, a β -ciclodextrina liofilizada a partir de uma solução com concentração de 15 mmol.L^{-1} e da mistura física entre a β -ciclodextrina e a (Z)-jasmona.

Figura 29. Micrografias obtidas para as amostra de β -ciclodextrina – **A)** aumento de 500 x e **B)** de 5000 x –, de β -ciclodextrina liofilizada – **C)** aumento de 500 x e **D)** de 5000 x – e da mistura física entre a β -ciclodextrina de a (*Z*)-jasmona – **E)** aumento de 500 x e **F)** de 5000x.

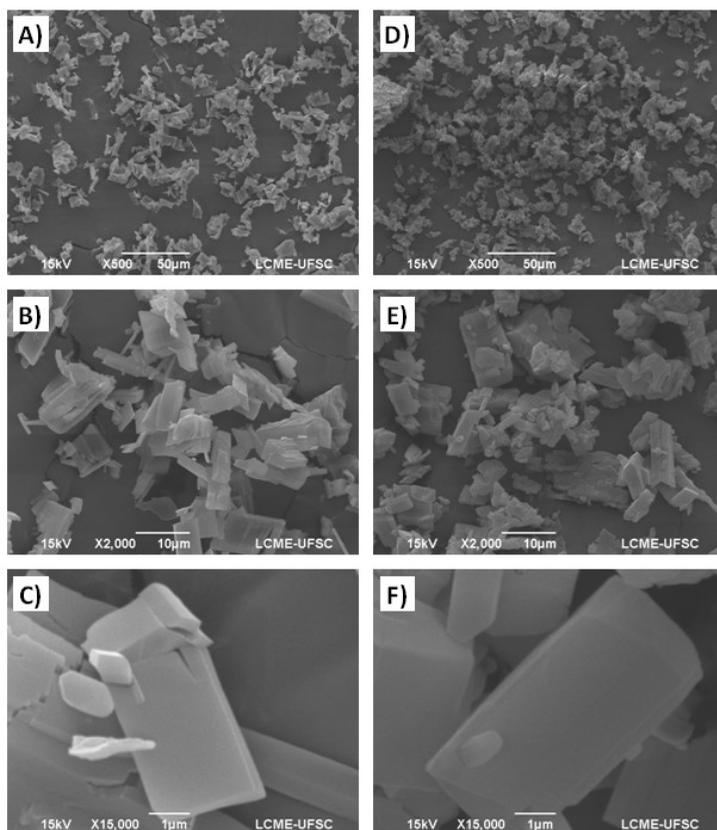


O que se pode observar é que a β -ciclodextrina em seu estado sólido comercial se apresenta na forma de grânulos com estruturas bem distintas, com tamanho de partículas variando da ordem de 10 μ m até 200 μ m. Já para a β -ciclodextrina liofilizada observa-se exatamente o que foi determinado pela difratometria de raios X de pó, um material sem qualquer tipo de cristalinidade, parecidas com folhas dispostas uma em cima da outra. A mistura física entre os componentes apresenta estruturas idênticas às obtidas para a β -ciclodextrina pura, indicando que a simples mistura da (*Z*)-jasmona com a β -ciclodextrina

não é capaz de formar complexos de inclusão (concordando com os resultados anteriores).

As micrografias dos complexos de inclusão preparados a partir de soluções de 5,0 e 15 mmol.L⁻¹ de β -ciclodextrina estão dispostas na Figura 30.

Figura 30. Micrografias obtidas para os complexos de inclusão β -CD|JAS preparados por concentrações de β -ciclodextrina de 5,0 mmol.L⁻¹ com aumento de **A)** 500 x, **B)** 2000 x e **C)** 15000 x; e 15 mmol.L⁻¹, com aumento de **D)** 500 x, **E)** 2000 x e **F)** 15000 x.



O que se percebe prioritariamente é que a estrutura dos grânulos mudou bastante, passando a se apresentar na forma de paralelepípedos, de faces bem lisas e não porosas. Outro aspecto

importante é que o tamanho dos agregados diminuiu drasticamente, sendo da ordem de 2 a 15 μm . Para ambos os complexos de inclusão, as características são as mesmas, não evidenciando qualquer diferença estrutural relativa à concentração da β -ciclodextrina na solução de preparo.

Pela análise de SEM foi possível então confirmar visualmente os resultados obtidos pela difratometria de raios X de pó, assim como observar a forma cristalina dos agregados.

5.2. PARTE B: ENXERTO DA CICLODEXTRINA NA FIBRA DE ALGODÃO

Como descrito pela Parte A desse trabalho, verificou-se que a interação da (*Z*)-jasmona com a β -ciclodextrina promove a formação de um complexo de inclusão. Nesse sentido, buscou-se enxertar a β -ciclodextrina na fibra de algodão com o intuito de preparar um tecido que pudesse liberar a fragrância continuamente, assim como que pudesse ser recarregado.

5.2.1. Enxerto da β -ciclodextrina na fibra de algodão utilizando o ácido cítrico

A reticulação das fibras de celulose convencionalmente era realizada utilizando-se reagentes contendo o grupo formaldeído em sua composição, como o dimetilol-4,5-dihidroxi-etileno-ureia (WEI e YANG, 1999). Esse processo é importante para aumentar as resistências abrasivas e de deformação da fibra, porém identificou-se que as condições do dia-a-dia promovem a hidrólise desses produtos, liberando formaldeído ao ambiente e criando problemas médicos, como irritação na pele, nos olhos e nas vias aéreas (WAKELYN, BERTONIERE, *et al.*, 2006).

Com o intuito de substituir os reagentes à base de formaldeído, alguns trabalhos publicados na década de 1960, como os de Gagliardi e Shippee e de Rowland, já evidenciavam a possibilidade do uso de ácidos policarboxílicos como agentes reticulantes da celulose; mais tarde, no início da década de 1990, Welch e Yang, independentemente, publicaram uma série de artigos evidenciando as reações que ocorriam entre esses ácidos e as fibras de celulose na presença de catalisadores,

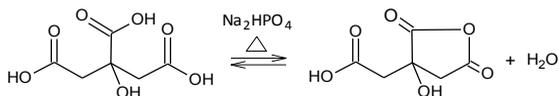
principalmente de sais de ácidos fracos, como os de fósforo (VONCINA e MAJCEN LE MARECHAL, 2005).

Tanto a ciclodextrina quanto a celulose são classificadas como sacarídeos, ou seja, apresentam como grupo funcional o álcool, o que torna a reação química entre os compostos dispendiosa. No entanto, com o advento das reações dos ácidos policarboxílicos com as fibras de tecido, pôde-se estender essa ideia para o enxerto da ciclodextrina na celulose através de uma ponte gerada pelas ligações éster promovidas pela interação com os ácidos carboxílicos. No trabalho de Yang (1991) foi demonstrado, através da análise de 17 tipos de ácidos policarboxílicos, que a reação de esterificação entre a celulose, a ciclodextrina e os ácidos ocorrem, basicamente, em duas etapas: a primeira é referente à formação de um intermediário cíclico anidrido (gerado pela desidratação intramolecular de dois grupamentos ácidos) e a posterior reação da celulose e/ou da ciclodextrina com esse composto, para formar a ligação éster (YANG, 1991).

No que se refere à vida útil do tecido obtido pode-se citar o trabalho de Voncina e de Majcen (2005) que estudaram diversas condições de lavagem (tempo, temperatura e tipos distintos de sabões) para a fibra de algodão enxertada com ciclodextrina via 1,2,3,4-butano tetra-ácido carboxílico. Os resultados do trabalho identificaram que esses processos de lavagem não danificaram de forma significativa o produto obtido (em alguns casos houve hidrólise de uma pequena parte das ligações éster formadas), tornando o material passível de utilização por um bom período (VONCINA e MAJCEN LE MARECHAL, 2005).

Nesse trabalho, utilizou-se como ácido policarboxílico o ácido cítrico, conhecido por não ser nocivo ao meio ambiente e ser de baixo custo. A estrutura do ácido cítrico (Figura 31, à esquerda) contém três carboxilas e, por isso, é bastante utilizado nas reações de reticulação com a celulose, uma vez que, como evidenciado por Yang (1991), é capaz de formar um intermediário anidrido cíclico de cinco membros. Essa reação é importante no mecanismo de enxerto porque o intermediário é mais reativo, necessitando de menos calor e de tempo de reação. O esquema da reação é dado na Figura 31.

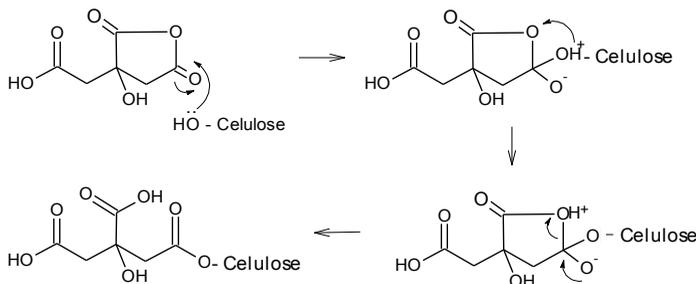
Figura 31. Esquema da reação do ácido cítrico em solução contendo o hidrogenofosfato de sódio (Na_2HPO_4) como catalisador. A reação gera um intermediário anidrido, mais reativo nas reações de esterificação.



A desidratação de ácidos carboxílicos para a formação de anidridos é catalisada, principalmente, por sais de fósforo, que também são importantes nas reações de esterificação subsequentes. De acordo com Gu e Yang (2000), a presença do sal de fósforo é importante, pois o composto é capaz de formar um tipo de complexo com os grupos ácidos, deixando-os mais coplanares e, por isso, mais propícios para a desidratação e formação dos anidridos. Assim, as reações catalisadas surtem o mesmo efeito do aumento da temperatura, que tem como função principal deixar os ácidos policarboxílicos amorfos e, conseqüentemente, com maior mobilidade (GU e YANG, 2000).

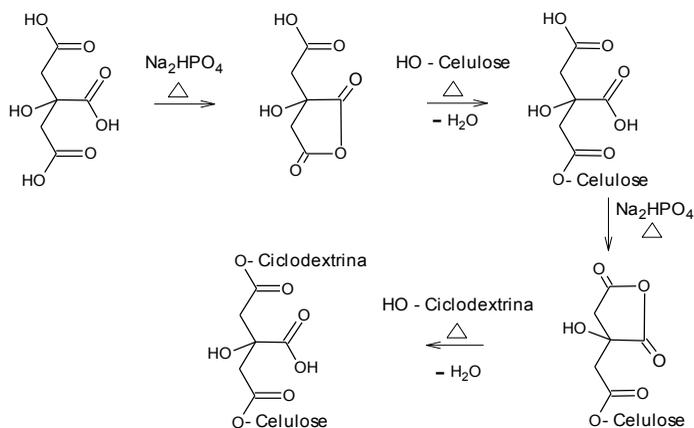
Com a formação do anidrido (cuja reação é deslocada para a formação dos produtos devido à temperatura elevada, que faz com que toda a água gerada seja prontamente evaporada), os grupos alcoólicos da ciclodextrina e da celulose podem reagir, gerando uma ligação éster. O mecanismo de reação proposto é baseado na reação de esterificação de Fischer e é dado na Figura 32.

Figura 32. Mecanismo de esterificação do anidrido de ácido cítrico com o grupo OH da celulose.



A reação ocorre da mesma maneira para a ciclodextrina; dessa forma, o esquema das reações que ocorrem no meio está evidenciado na Figura 33.

Figura 33. Esquema para as reações de esterificação entre o ácido cítrico, a celulose e a ciclodextrina.



Vale lembrar que a reatividade dos grupos OH da ciclodextrina e da celulose é parecida e, por isso, não há apenas a formação do composto ciclodextrina-ácido cítrico-celulose, mas também de celulose-ácido cítrico-celulose e ciclodextrina-ácido cítrico-ciclodextrina. Como reportado por Martel e colaboradores (2001), alguns parâmetros reacionais são extremamente importantes para garantir um maior grau de enxerto da ciclodextrina na fibra de algodão, tais como a temperatura e o tempo de cura e as concentrações dos reagentes, e, por isso, uma análise da porcentagem de enxerto para o sistema β -ciclodextrina e ácido cítrico foi realizada a fim de se verificar as melhores condições para gerar mais produtos do tipo ciclodextrina-ácido cítrico-celulose (MARTEL, WELTROWSKI, *et al.*, 2001).

5.2.1.1. Estudo dos parâmetros de reação

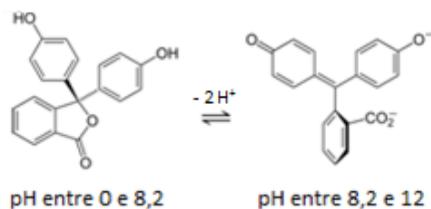
No estudo liderado por Martel (2001), no qual alguns tipos de ácidos policarboxílicos foram utilizados para enxertar a ciclodextrina na celulose, os pesquisadores avaliaram os resultados das reações analisando apenas a diferença de massa da fibra antes e após o

processo de cura (MARTEL, WELTROWSKI, *et al.*, 2001). No entanto, como já dito, esse aumento de massa não está relacionado apenas ao enxerto da ciclodextrina, mas também à reticulação dos grupos da celulose pelo ácido carboxílico. Por isso, nesse trabalho procurou-se determinar o grau de enxerto da β -ciclodextrina na fibra de algodão utilizando-se o método de quantificação com a fenolftaleína.

Do mesmo modo que o alaranjado de metila, a fenolftaleína forma complexos de inclusão com as ciclodextrinas e tem sua conformação estrutural modificada. Portanto, sabendo-se que a complexação tem estequiometria 1:1 e que a constante de formação do complexo de inclusão é bem alta, esse indicador pode ser utilizado para quantificar a ciclodextrina presente em um meio.

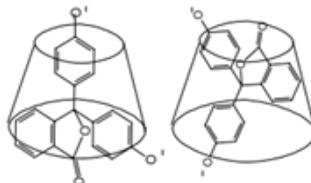
Primeiramente é preciso descrever o equilíbrio das conformações da fenolftaleína em solução: em meio ácido o indicador é incolor e se apresenta na forma de anel de lactona, porém, à medida que o pH da solução aumenta, ocorre a desprotonação das hidroxilas fenólicas, que rompe o anel de lactona e gera um composto de cor rosa (na Figura 34 são mostradas essas estruturas).

Figura 34. Representação das estruturas da fenolftaleína em meios ácido e básico.



A complexação da fenolftaleína pela ciclodextrina em meio básico faz com que a estrutura do diânion promova a reconfiguração do carbono central, passando novamente a apresentar o anel de lactona, porém mantendo os grupos fenólicos ionizados. Essa mudança estrutural faz com que a fenolftaleína se apresente de forma incolor, o que permite sua quantificação e, conseqüentemente, a quantificação da ciclodextrina; há duas representações possíveis para a conformação da fenolftaleína no interior da ciclodextrina, que diferem entre si no modo em que os íons fenolatos estão dispostos na cavidade (Figura 35) (TAGUCHI, 1986).

Figura 35. Representações dos possíveis modos em que a fenolftaleína se encontra no interior da ciclodextrina. No modelo à esquerda, tem-se que o íon fenolato distante do anel de lactona está incluído na cavidade, enquanto que no modelo à direita o íon fenolato junto ao anel está incluído.



A Tabela 9 mostra os experimentos realizados e os resultados obtidos em relação ao ganho de massa do algodão e à quantidade de β -ciclodextrina enxertada.

Tabela 9. Fatores avaliados para a reação entre a β -ciclodextrina, a fibra de algodão e o ácido cítrico e os resultados obtidos em cada uma das análises.

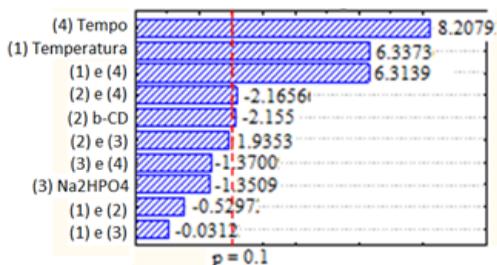
Exp.	Temperatura (°C)	β -ciclodextrina (β CD:Ac)	Na_2HPO_4 (Sal:Ac)	Tempo (min)	Ganho de massa (%)	β -ciclodextrina enxertada (μmol)
1	170	0,1	0,25	2	0,039	0,0025
2	190	0,1	0,25	2	0,078	0,0056
3	170	0,3	0,25	2	0,076	0,013
4	190	0,3	0,25	2	0,22	0,0074
5	170	0,1	0,50	2	0,42	0,0074
6	190	0,1	0,50	2	0,12	0,014
7	170	0,3	0,50	2	0,075	0,0050
8	190	0,3	0,50	2	0,14	0,0060
9	170	0,1	0,25	5	1,4	0,34
10	190	0,1	0,25	5	7,3	1,2
11	170	0,3	0,25	5	0,080	0,016
12	190	0,3	0,25	5	3,5	0,57
13	170	0,1	0,50	5	0,14	0,047
14	190	0,1	0,50	5	5,2	0,71
15	170	0,3	0,50	5	0,23	0,022
16	190	0,3	0,50	5	2,3	0,70

Como pode ser visto, o ganho de massa da fibra após a reação não está diretamente relacionado à quantidade de β -ciclodextrina enxertada, e isso pode ser explicado devido às várias reações que

podem ocorrer entre o ácido cítrico e os grupos alcoólicos. De maneira mais clara esses resultados são bem evidenciados nos experimentos 14 e 16: em ambos os experimentos a quantidade de β -ciclodextrina enxertada é a mesma (cerca de $0,70 \mu\text{mol}$), porém o ganho de massa praticamente dobra para a amostra 14 em relação à 16, sendo que o único parâmetro modificado é a quantidade de β -ciclodextrina no meio reacional. Pode-se dizer que quando a concentração da β -ciclodextrina é menor (razão molar 0,1) há uma menor competição entre as reações que ocorrem em fase homogênea (β -ciclodextrina e ácido cítrico) e em fase heterogênea (β -ciclodextrina, ácido cítrico e fibra de algodão) devido, justamente, à menor disponibilidade do oligossacarídeo em solução; quando essa razão molar aumenta para 0,3, há maior probabilidade de ocorrer a reação entre o ácido cítrico e a β -ciclodextrina, uma vez que a reação em fase homogênea é facilitada, do que a reticulação da fibra de algodão.

Como o objetivo desse estudo é determinar quais os fatores responsáveis pelo maior enxerto da β -ciclodextrina na fibra de algodão, foi obtido o diagrama de Pareto apenas para os resultados referentes à quantidade final do oligossacarídeo presente na fibra (Figura 36). O diagrama de Pareto evidencia de forma gráfica quais os parâmetros que exibem maior influência para o objeto de estudo, assim como se há ou não interação entre esses fatores.

Figura 36. Diagrama de Pareto gerado pela análise estatística dos parâmetros reacionais ((1) temperatura, (2) concentração de β -ciclodextrina, (3) concentração de Na_2HPO_4 e (4) tempo).



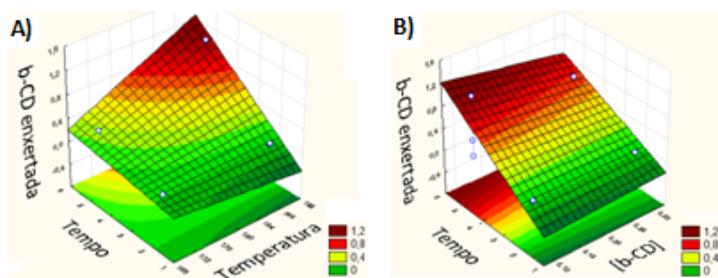
Os resultados de significância (para $p = 1$) mostraram que a interação entre a temperatura e o tempo, assim como a influência desses fatores isolados, são os maiores responsáveis pela quantidade

de β -ciclodextrina enxertada. Esses resultados estão de acordo com o mecanismo de reação, que assume que o calor é importante no processo, já que é responsável por promover a formação do anidrido, que é mais reativo para a esterificação; todos esses fatores apresentam valores positivos, assim, entende-se que uma temperatura maior associada a um tempo de reação maior possibilita a formação de uma quantidade maior de anidrido.

O diagrama de Pareto mostra a influência negativa da concentração da β -ciclodextrina em solução, em acordo com o que foi discutido anteriormente. Do mesmo modo, vê-se que a interação entre a quantidade de β -ciclodextrina e o tempo também é importante e apresenta valor negativo, significando que para tempos maiores onde há concentrações maiores de ciclodextrina, a reação de esterificação acaba ocorrendo preferencialmente em solução, evitando o enxerto na fibra.

Para melhor visualização, os gráficos do enxerto da β -ciclodextrina em função do tempo e da temperatura e do tempo e da concentração de β -ciclodextrina estão dispostos na Figura 37.

Figura 37. Gráficos tridimensionais em que se observa a quantidade da β -ciclodextrina enxertada em função da influência **A)** do tempo e da temperatura e **B)** do tempo e da concentração de β -ciclodextrina.



A análise estatística mostrou que para que haja maior enxerto da β -ciclodextrina na fibra de algodão é preciso que a reação seja condicionada em temperatura de 190 °C e tempo de 5 min, a partir de uma solução contendo uma razão molar de β -ciclodextrina:ácido cítrico de 0,1 e de hidrogenofosfato de sódio:ácido cítrico de 0,25.

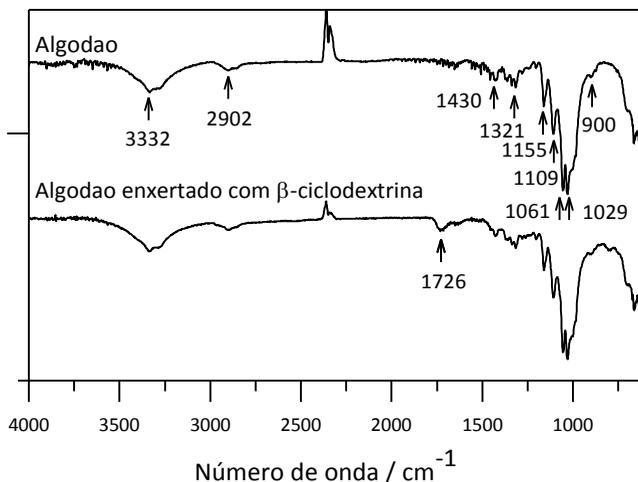
5.2.3. Caracterização

A ocorrência da reação entre a β -ciclodextrina, o ácido cítrico e a fibra de algodão foi evidenciada pelo aumento de massa do produto final e pela descoloração da solução de fenolftaleína devido à sua encapsulação na β -ciclodextrina enxertada; dessa forma, procurou-se caracterizar o produto obtido pelas melhores condições de reação explicitadas.

5.2.3.1. Espectrofotometria na região do infravermelho

Os espectros do infravermelho para as fibras de algodão não modificada e modificada pela reação com o ácido cítrico e a β -ciclodextrina estão dispostos na Figura 38.

Figura 38. Espectros na região do infravermelho para o algodão e para o algodão enxertado com β -ciclodextrina pela reação de esterificação com o ácido cítrico.



Como já dito, a fibra de algodão branqueada apresenta em sua composição basicamente celulose e, por isso, o espectro do infravermelho obtido tem como característica as bandas referentes a esse composto, cujas bandas de absorção estão descritas na Tabela 10.

Tabela 10 – Principais correlações espectrométricas do infravermelho para a fibra de algodão sem modificação.

Número de onda (cm ⁻¹)	Tipo de absorção
3332	Estiramento O-H
2902	Estiramento C-H (grupos CH ₂)
1430 e 1321	Deformação angular C-H
1155 e 1109	Estiramento assimétrico C-O-C do anel e da ligação glicosídica
1061	Estiramento antissimétrico do anel
1029	Estiramento C-C-O de álcool
900	Estiramento simétrico da ligação β-1,4-glicosídica

Percebe-se uma grande semelhança entre os espectros do infravermelho da β-ciclodextrina e da celulose, uma vez que ambos os compostos são sacarídeos formados a partir da polimerização da glicopiranosose. No entanto, observa-se uma menor influência da água nas bandas de absorção da fibra de algodão, que não se apresentam em bandas largas, assim como se vê que os estiramentos referentes à ligação glicosídica aparecem em números de onda diferentes (1109 e 900 cm⁻¹), condizentes com os estiramentos do tipo β-1,4' (NIKONENKO, BUSLOV, *et al.*, 2000).

O espectro obtido para a fibra de algodão modificada pelo enxerto da β-ciclodextrina apresenta apenas uma banda adicional, em 1726 cm⁻¹, decorrente da vibração da carbonila; essa banda não é bem definida, uma vez que o estiramento C=O para o ácido carboxílico e para o éster caem na mesma região, porém é suficiente para confirmar que a reação de esterificação foi bem sucedida.

Um aspecto importante que deve ser mencionado é sobre a detecção do enxerto da β-ciclodextrina na fibra de algodão: considerando que os espectros da β-ciclodextrina e da celulose (algodão) são bem parecidos e que os espectros de FTIR de polímeros apresentam principalmente as bandas de absorção da matriz, a incorporação da β-ciclodextrina não fica evidente por essa análise, no entanto, tal fato foi explicitamente confirmado pelo uso do método colorimétrico com a fenoltaleína.

5.2.3.2. Análise termogravimétrica

As curvas de TGA e de dTGA para as amostras de algodão e de algodão modificado são mostradas na Figura 39, seguida da Tabela 11, em que estão evidenciadas as principais informações obtidas dos gráficos.

Figura 39. Curvas termogravimétricas e dTGA para a fibra de algodão e para a fibra de algodão enxertada com β -ciclodextrina.

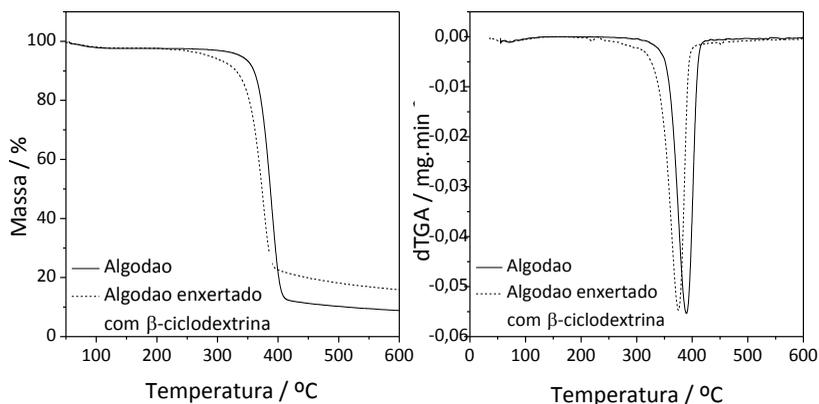


Tabela 11. Dados termogravimétricos para a fibra de algodão e para a fibra de algodão enxertada com β -ciclodextrina.

		Algodão	Algodão enxertado com β -ciclodextrina
Estágio 1	ΔT_{dec}	285,8 – 457,6 °C	245,5 – 489,9 °C
	$T_{m\acute{a}x}$	389,0 °C	374,8 °C
	$\%_{pm}$	86,1 %	78,4 %
massa residual*		8,9 %	15,9 %

A perda de massa para ambas as amostras ocorre em apenas um estágio. No caso da fibra de algodão pura, observa-se uma perda de 86,1 % de massa nesse estágio referente às quebras das ligações glicosídica, e as posteriores quebras da molécula da glicose, seguindo o mesmo esquema da Figura 24 (degradação da β -ciclodextrina) – essa informação também é importante, pois evidencia que o tratamento térmico utilizado para a reação de esterificação está bem abaixo da temperatura de degradação inicial da fibra. Já para a fibra de algodão modificada observa-se que a degradação do material se inicia em uma

temperatura um pouco mais baixa, evidenciando um pico de degradação máxima também menos elevado, o que pode ser consequência das quebras das ligações éster e/ou das quebras da molécula da β -ciclodextrina, que apresenta pico de temperatura de degradação menor (339,2 °C).

De acordo com o estudo de Cabrales e colaboradores (2012), a presença de impurezas na celulose pode fazer com que a porcentagem de resíduo seja maior: os pesquisadores analisaram fibras de algodão enxertadas com o derivado monoclorotriazinil- β -ciclodextrina e perceberam que à medida que a quantidade da ciclodextrina enxertada era maior, maior era a massa residual obtida para as curvas de TGA. A explicação dada pelos autores se baseia na ideia de que o resíduo da degradação da ciclodextrina pode reagir com a celulose, fazendo com que sejam gerados produtos menos voláteis, aumentando a quantidade de massa residual (CABRALES, ABIDI, *et al.*, 2012). Os resultados obtidos no presente estudo mostraram que a massa residual da fibra de celulose foi de 8,9 %, porém, para a fibra enxertada com β -ciclodextrina essa massa foi para 15,9 %, o que está de acordo com o reportado na literatura (CABRALES, ABIDI, *et al.*, 2012). Assim, pode-se confirmar que houve a incorporação da β -ciclodextrina na fibra de algodão e que o tratamento térmico dado no processo de cura não foi suficiente para degradar a fibra.

5.2.3.3. Análise de cor

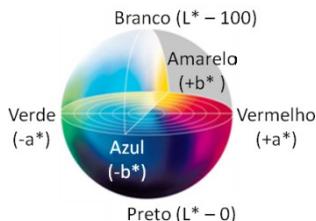
A análise de cor é um parâmetro importante a ser discutido, uma vez que, de acordo com o trabalho publicado por Lu e Yang (1999) as reações de esterificação de fibras de tecido com o ácido cítrico muitas vezes deixam o produto final amarelado, o que pode ser visualmente prejudicial dependendo da aplicação desejada.

Como a cor é uma percepção subjetiva, buscou-se ao longo do tempo desenvolver sistemas de medição de cor baseados em números que expressem as características do material em função da tonalidade (referente ao comprimento de onda predominante), da luminosidade (que diz respeito à intensidade da energia eletromagnética) e do grau de saturação (que depende das proporções ocupadas por cada comprimento de onda na radiação eletromagnética). O método CIELab desenvolvido pela *Commission Internationale de l'Eclairage* (Comissão Internacional de Iluminação – CIE) e o mais utilizado e emprega um

sistema tridimensional definido pelos seguintes fatores: o parâmetro L^* indica o grau de luminosidade, variando de 0 (preto) até 100 (branco); o parâmetro a^* indica a variação de cor entre o vermelho e o verde (resultados com a^* positivo indicam proximidade com a cor vermelha, enquanto que com a^* negativo há maior proximidade com o verde) e o parâmetro b^* funciona do mesmo modo que o a^* , sendo que um valor de b^* positivo se assemelha mais ao amarelo e um b^* negativo ao azul.

A Figura 40 mostra de forma mais clara o diagrama de cores CIE Lab, em que se percebe que cada ponto no espaço decorrente dos valores dos parâmetros L^* , a^* e b^* representa uma única cor (MELCHIADES e BOSCHI, 1999).

Figura 40. Representação tridimensional do sistema de cores CIE Lab.

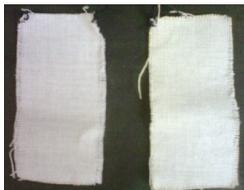


A diferença entre as cores de vários materiais pode ser calculada matematicamente pela Equação 24:

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (24)$$

Os valores obtidos para cada um dos parâmetros do método CIE Lab são mostrados na Tabela 12, em que se observa também o valor de ΔE^* calculado para a fibra de algodão enxertada com a β -ciclodextrina em relação à fibra pura.

Figura 41. Fotografia das fibras de algodão puro (à esquerda) e enxertado com β -ciclodextrina (à direita).



é tão intenso e, como os outros resultados evidenciaram um bom grau de enxerto da β -ciclodextrina sem ocorrer degradação térmica da fibra, pode-se dizer que esse processo de esterificação é útil e pode ser utilizado em sistemas em que a branura do tecido não seja um fator determinante para sua aplicabilidade.

5.2.3.4. Microscopia eletrônica de varredura

A análise de SEM foi feita para determinar se as fibras após a reação de enxerto com a β -ciclodextrina apresentavam algum tipo de mudança, como uma superfície distinta ou até mesmo evidências de degradação do material. A Figura 43 mostra as imagens de SEM para a fibra pura e a 44 para a fibra modificada.

Figura 43. Micrografias da fibra de algodão pura com aumento de **A)**1000x e **B)** 4000x.

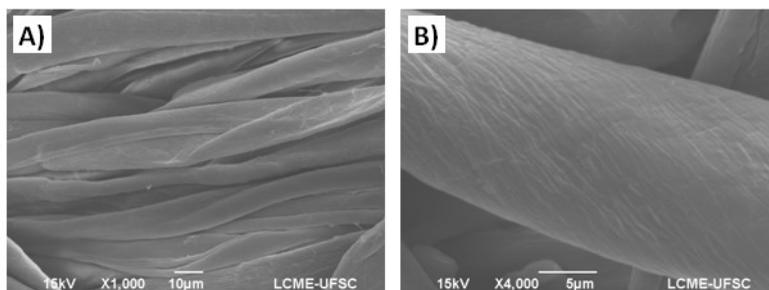
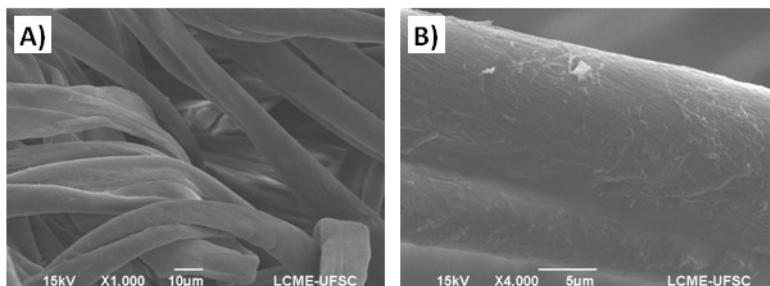


Figura 44. Micrografias da fibra de algodão após a reação com o ácido cítrico e a β -ciclodextrina. Aumentos de **A)** 1000x e **B)** 4000x.



O que se observa é que a fibra de algodão pura se apresenta com torções, característica que se deve às várias camadas de microfibrilas que se orientam de diversos modos para compor a fibra como um todo. Na Figura 43.B vê-se que a superfície da fibra aparenta “ranhuras” orientadas na mesma direção, que se referem à parede primária. Os mesmos tipos de torções são observados na Figura 44.A, indicando que as condições da reação de enxerto da β -ciclodextrina não mudaram estruturalmente as características da fibra. A Figura 44.B mostra que a superfície da fibra ficou um pouco menos homogênea em relação à fibra pura, apresentando alguns domínios mais aparentes, que podem ser indício da presença do ácido cítrico e da β -ciclodextrina. De maneira geral, percebe-se que não houve indícios de que as condições de reação tenha de algum modo degradado a fibra, o que foi confirmado pela análise termogravimétrica.

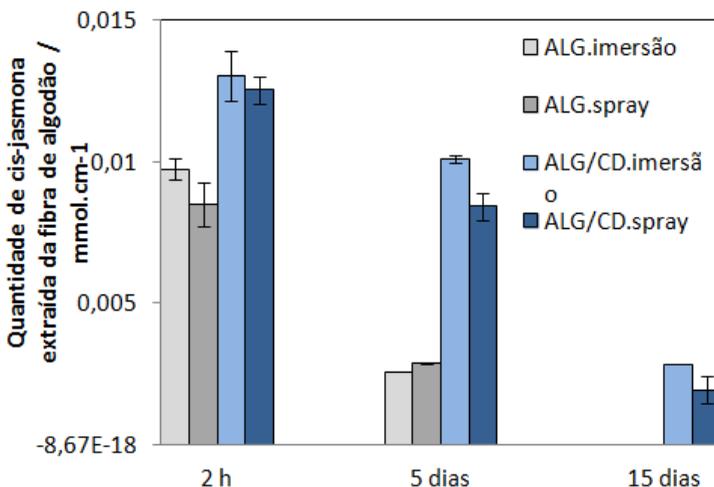
5.3. PARTE C: INCORPORAÇÃO E LIBERAÇÃO DA (Z)-JASMONA

A partir dos resultados favoráveis obtidos nas Partes A e B, nas quais se verificou que a β -ciclodextrina e a (Z)-jasmona formam um complexo de inclusão e que a reação de enxerto da β -ciclodextrina através da reticulação com o ácido cítrico indicou que foram formadas ligações covalentes sem degradar a fibra de algodão, a Parte C desse trabalho buscou determinar se a incorporação da (Z)-jasmona na fibra de algodão modificada retardaria o tempo de liberação do composto em relação à fibra natural.

5.3.1. Incorporação e liberação da (Z)-jasmona da fibra de algodão modificada

Os resultados obtidos para as amostras de controle e para as fibras modificadas estão dispostos na Figura 45.

Figura 45. Quantidade de (*Z*)-jasmona extraída das fibras de algodão nos intervalos de tempo de 2 h, 5 dias e 15 dias. As abreviações da legenda significam: ALG.imersão e ALG.spray são referentes às amostras de controle (fibra de algodão natural) submetidas à incorporação pelo método da imersão e do *spray*, respectivamente; e ALG/CD.imersão e ALG/CD.spray são as amostras de fibra enxertada com β -ciclodextrina submetidas às duas técnicas de incorporação.



A informação mais evidente é de que o enxerto da β -ciclodextrina na fibra de algodão realmente retardou a liberação da (*Z*)-jasmona e até mesmo aumentou a quantidade da fragrância na fibra. A extração da (*Z*)-jasmona com etanol realizada 2 h após o preparo mostrou que a quantidade extraída da fibra natural para o método da imersão e do *spray* foi de 74,8% e de 67,7%, respectivamente, em relação à quantidade extraída das amostras de fibra modificada, indicando que para os tecidos enxertados com β -ciclodextrina houve maior retenção da fragrância. As análises realizadas no dia 5 mostraram que a (*Z*)-jasmona se reduziu a 26% da quantidade inicial (2 h) para a amostra de algodão não modificada preparada pelo método da imersão e para 33 % para o do *spray*, enquanto que ao fim do experimento (15 dias) toda a (*Z*)-jasmona incorporada já havia evaporado. No entanto, para as fibras modificadas houve evidência da presença da (*Z*)-jasmona em todo o período da análise, além de que,

percebe-se, que a velocidade de liberação em relação à fibra natural foi relativamente menor. Para as amostras preparadas pelo método da imersão, observou-se que no 5º dia da análise 22,4 % da (Z)-jasmona havia sido liberada e no 15º dia o valor inicial caiu a 79,2 %; já para as amostras preparadas com jatos de *spray* esses valores chegaram a 31,8 % e 84,2 %, respectivamente.

De modo geral, pode-se dizer que a incorporação da essência na fibra modificada se dá por dois modos: a absorção e a formação do complexo de inclusão. Assim, em comparação aos resultados obtidos para o controle, no qual a incorporação ocorre apenas pela absorção pela fibra da solução da (Z)-jasmona, é possível concluir que para as fibras modificadas houve a formação dos complexos de inclusão entre a β -ciclodextrina enxertada na fibra e a (Z)-jasmona, e que isso foi determinante para aumentar a incorporação da cetona, assim como para retardar sua liberação.

Outro aspecto importante a ser determinado foi o método utilizado para a incorporação da (Z)-jasmona nas amostras de tecido, uma vez que foram utilizadas duas técnicas (da imersão e dos jatos de *spray*) que tiveram como finalidade determinar se o método de preparo influenciaria na quantidade de (Z)-jasmona presente, assim como na formação do complexo de inclusão com a β -ciclodextrina ancorada no tecido. Os resultados observados na Figura 45 estão descritos na Tabela 13 apenas para os resultados referentes às fibras ancoradas com β -ciclodextrina.

Tabela 13. Quantidades de (Z)-jasmona extraída das fibras de algodão modificadas (em mmol.cm⁻¹) durante o período de análise.

Amostra	2 h	5 dias	15 dias
Imersão	0,0130±0,0009 ^a	0,0101±0,002 ^a	0,0028±0,0001 ^a
Spray	0,0126±0,0005 ^a	0,0084±0,003 ^a	0,0020±0,0003 ^a

^a valores com letras iguais na mesma coluna não apresentam diferença significativa (Tukey, $p < 0,05$).

A análise estatística de Tukey ($p < 0,05$) para os dados referentes à quantidade extraída da (Z)-jasmona da fibra de algodão modificada indica que não há diferenças significativas entre os métodos que evidenciem que uma técnica seja melhor que a outra para a formação dos complexos de inclusão. Wang e Chen (2006), no entanto, observaram que método do *spray* se mostrou relativamente mais

efetivo para a formação dos complexos de inclusão na fibra devido à pressão com a qual a solução é ejetada na fibra, permitindo que a solução penetre mais na fibra e promova a incorporação na cavidade da ciclodextrina posteriormente (WANG e CHEN, 2006). Porém, pode-se dizer também que o método da imersão é relativamente mais demorado, o que permite também que a solução de (*Z*)-jasmona penetre na fibra, além de fazer com que os complexos de inclusão sejam formados já nessa etapa. Nesse sentido, se percebe que os dois métodos empregados apresentaram resultados relativamente parecidos e que ambos podem ser utilizados por se tratarem de processos simples e efetivos para a incorporação da (*Z*)-jasmona na fibra de algodão modificado.

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos foi possível concluir que:

- O método de co-precipitação foi efetivo para a preparação do complexo de inclusão β -CD|JAS;
- o complexo de inclusão β -CD|JAS foi caracterizado em solução pelas metodologias de Higuchi e Connors e Benesi-Hildebrand;
- a formação do complexo de inclusão β -CD|JAS foi caracterizada em fase sólida em consequência dos resultados obtidos por espectrofotometria de FTIR, análise termogravimétrica, difratometria de raios X de pó e SEM;
- determinou-se que os parâmetros mais importantes para aumentar o grau de enxerto da β -ciclodextrina na fibra de algodão são o tempo e a temperatura de reação;
- o condicionamento da reação de enxerto da β -ciclodextrina na fibra de algodão via ácido cítrico em temperatura de 190 °C, tempo de 5 min e razões molares de β -ciclodextrina:ácido cítrico e hidrogenofosfato de sódio:ácido cítrico de 0,1 e 0,25, respectivamente;
- a metodologia utilizada para enxertar a β -ciclodextrina na fibra de algodão se mostrou eficiente ao propósito;
- por espectrofotometria de FTIR e pela análise colorimétrica com a fenolftaleína foi possível determinar que houve reação entre a β -ciclodextrina, o ácido cítrico e a fibra de algodão;
- a análise termogravimétrica e as imagens obtidas da fibra modificada evidenciaram que as condições de reação não danificaram a estrutura do tecido;
- a fibra modificada possibilitou que a liberação da (*Z*)-jasmona fosse retardada devido à formação dos complexos de inclusão;
- os métodos de imersão e de *spray* se mostraram úteis e simples para promover a incorporação da (*Z*)-jasmona na fibra modificada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIDI, N. et al. Cotton fabric surface modification for improved UV radiation protection using sol-gel process. **Journal of Applied Polymer Science**, 104, n. 1, 2007. 111-117.

ABRAPA. Estatísticas - O algodão no mundo. **Associação Brasileira dos Produtores de Algodão**, 2012. Disponível em: <<http://www.abrapa.com.br>>. Acesso em: 21 Dezembro 2012.

ANDREAUS, J. et al. Aplicação de ciclodextrinas em processos têxteis. **Química Nova**, 33, n. 4, 2010. 929-937.

ARAÚJO, M.; CASTRO, E. M. M. **Manual de Engenharia Têxtil**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, v. I, 1984. 1648 p.

ASTRAY, G. et al. A review on the use of cyclodextrins in foods. **Food Hydrocolloids**, 23, n. 1, 2009. 1631-1640.

BARÃO, C. E. **Inclusão molecular da oleuropeína e do butil hidroxianisol (BHA) em alfa e beta-ciclodextrina**. Universidade Estadual de Maringá. Maringá, p. 142. 2008.

BELSITO, D. et al. A toxicologic and dermatologic assessment of cyclopentanones and cyclopentenones when used as fragrance ingredients. **Food and Chemical Toxicology**, 50, n. 3, 2012. 517-56.

BENESI, H. A.; HILDEBRAND, J. H. A spectrophotometric investigation of the interaction of iodine with aromatic hydrocarbons. **Journal of the American Chemical Society**, 71, n. 8, 1949. 2703-2707.

BERENDJCHI, A.; KHAJAVI, R.; YAZDANSHENAS, M. E. Fabrication of superhydrophobic and antibacterial surface on cotton fabric by doped silica-based sols with nanoparticles of copper. **Nanoscale Research Letters**, 6, n. 1, 2011. 1-8.

BIRKETT, M. A. et al. New roles for cis-jasmone as an insect semiochemical and plant defense. **Proceedings of the National**

Academy of Sciences of the United States of America, 97, n. 16, 2000. 9329-9334.

BONGIORNO, D. et al. Inclusion complexes of cyclomaltooligosaccharides (cyclodextrins) with melatonin in solid phase. **ARKIVOC**, 14, 2005. 118–130.

BREWSTER, M. E.; THORSTEINN, L. Cyclodextrins as Pharmaceutical Solubilizers. **Advanced Drug Delivery Reviews**, 59, n. 7, 2007. 645–666.

BRITTO, M. A. F. O.; NASCIMENTO JR, C. S.; SANTOS, H. F. Análise estrutural de ciclodextrinas: um estudo comparativo entre métodos teóricos clássicos e quânticos. **Química Nova**, 27, n. 6, 2004. 882-888.

BRUCE, P. Y. **Organic Chemistry**. 4ª Edição. ed. Upper Saddle River: Pearson Education International, 2004. 1228 p.

BÜCHI, G.; WÜEST, H. An efficient synthesis of cis-jasmone. **Journal of Organic Chemistry**, 31, n. 3, 1966. 977–978.

BUSCHMANN, H. J.; KNITTEL, D.; SCHOLLMAYER, E. New textile applications of cyclodextrins. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, 40, n. 1, 2001. 169-172.

CABRALES, L. et al. Cotton fabric functionalization with cyclodextrins. **Journal of Materials and Environmental Science**, 3, n. 3, 2012. 561-574.

CHEONG, J. J.; CHOI, Y. D. Methyl jasmonate as a vital substance in plants. **Trends in Genetics**, 19, n. 7, 2003. 409–413.

CONNORS, K. A. **Binding constants - The measurement of molecular complex stability**. Canada: John Wiley & Sons, 1987. 175-180 p.

COSTA, J. N. et al. **Padrões universais para classificação do algodão**. EMBRAPA. Campina Grande, p. 23. 2006.

COSTA, S.P. Uso correto de amaciantes e fixadores na estamparia têxtil com pigmentos. **Sintequímica**, 8 dezembro 2012. Disponível em:

<<http://www.sintequimica.com.br/cms/texto5.pdf>>. Acesso em: 08 Dezembro 2012.

DANG, Z. et al. Applications of powder X-ray diffraction to inclusion complexes of cyclodextrins. **Current Organic Chemistry**, 15, n. 6, 2011. 848-861.

DEL VALLE, E. M. M. Cyclodextrins and their uses: a review. **Process Biochemistry**, 39, n. 9, 2004. 1033-1046.

EL-GABRY, L. K.; ALLAM, O. G.; HAKEIN, O. A. Surface functionalization of viscose and polyester fabrics toward antibacterial and coloration properties. **Carbohydrate Polymers**, 92, n. 1, 2013. 353–359.

FIANDANESE, V.; MARCHESE, G.; NASO, F. A new ready route to 1,4-ketoaldehydes and 1,4-diketones with application to the synthesis of (Z)-jasmone and dihydrojasmone. **Tetrahedron Letters**, 29, n. 29, 1988. 3587–3590.

FREITAS, M. R. et al. Inclusion complex of methyl- β -cyclodextrin and olanzapine as potential drug delivery system for schizophrenia. **Carbohydrate Polymers**, 89, n. 4, 2012. 1095-1100.

FRÖMMING, K.-H.; SZEJTLI, J. **Cyclodextrins in Pharmacy**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1994. 233 p.

GERANIO, L.; HEUBERGER, M.; NOWACK, B. The behavior of silver nanotextiles during washing. **Environmental Science & Technology**, 43, n. 21, 2009. 8113-8118.

GIRAUD, S. et al. Flame retarded polyurea with microencapsulated ammonium phosphate for textile coating. **Polymer Degradation and Stability**, 88, n. 1, 2005. 106-113.

GU, X.; YANG, C. Q. FTIR spectroscopy study of the formation of cyclic anhydride intermediates of polycarboxylic acids catalyzed by sodium hypophosphite. **Textile Research Journal**, 70, n. 1, 2000. 64-70.

HEDGES, A. R. Industrial applications of cyclodextrins. **Chemical reviews**, 98, n. 5, 1998. 2035-2044.

HIGUCHI, T.; CONNORS, K. A. Phase-solubility Techniques. In: _____ **Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation**. Nova lorque: Wiley, v. 4, 1965. p. 117-212.

HIRECH, K. et al. Microencapsulation of an insecticide by interfacial polymerisation. **Powder Technology**, 130, n. 1, 2003. 324-330.

HIRIART-RAMÍREZ, E. et al. Radiation grafting of glycidyl methacrylate onto cotton gauzes for functionalization with cyclodextrins and elution of antimicrobial agents. **Cellulose**, 19, n. 6, 2012. 2165-2177.

IBRAHIM, N. A.; E-ZAIRY, W. R.; EIDA, B. M. Novel approach for improving disperse dyeing and UV-protective function of cotton-containing fabrics using MCT- β -CD. **Carbohydrate Polymers**, 79, n. 4, 2010. 839-846.

IOELOVICH, M.; LEYKIN, A. Structural investigations of various cotton fibers and cotton celluloses. **BioResources**, 3, n. 1, 2008. 170-177.

ISLAM, M. S. et al. Cyclopent-2-en-1-ones from [3+2]-annulation of 3-ethoxycarbonyl-2-propenylidene(triphenyl)-phosphorane and glyoxals: Synthesis of cis-jasmone. **Tetrahedron Letters**, 37, n. 32, 1996. 5735-5738.

JACOBSEN, P. A. L. et al. Distribution of grafted β -cyclodextrin in porous particles for bone tissue engineering. **Microporous and Mesoporous Materials**, 168, 2013. 132-141.

KOONTZ, J. L. et al. Cyclodextrin inclusion complex formation and solid-state characterization of the natural antioxidants alpha-tocopherol and quercetin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 57, n. 4, 2009. 1162-1171.

LE THUAUT, P. M. B. et al. Grafting of cyclodextrins onto polypropylene nonwoven fabrics for the manufacture of reactive filters. I. Synthesis

parameters. **Journal of Applied Polymer Science**, 77, n. 10, 2000. 2118–2125.

LEE, M. H.; YOON, K. J.; KO, S. Synthesis of a vinyl monomer containing β -cyclodextrin and grafting onto cotton fiber. **Journal of Applied Polymer Science**, 80, n. 3, 2001. 438–446.

LEWIS, D. M.; VONCINA, B. Durable press finishing of cotton with polycarboxylic acids. I. Preparation of thiosuccinyl-s-triazine. **Journal of Applied Polymer Science**, 66, n. 8, 1997. 1465–1474.

LI, X. T. et al. Kinetic studies on the thermal dissociation of β -cyclodextrin-anisaldehyde inclusion complex. **Thermochimica Acta**, 262, n. 1, 1995. 165–173.

LIAO, Z. et al. Lipid rafts and HIV pathogenesis: host membrane cholesterol is required for infection by HIV Type 1. **AIDS Research and Human Retroviruses**, 17, n. 11, 2004. 1009-1019.

LIU, Y. et al. Functionalization of cotton with carbon nanotubes. **Journal of Materials Chemistry**, 18, n. 29, 2008. 3454-3460.

LOFTSSON, T.; DUCHÊNE, D. Cyclodextrins and their pharmaceutical applications. **International Journal of Pharmaceutics**, 329, n. 1, 2007. 1-11.

LU, Y.; YANG, C. Q. Fabric yellowing caused by citric acid as a crosslinking agent for cotton. **Textile Research Journal**, 69, n. 9, 1999. 685-690.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E.. **Caracterização de polímeros - Determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: E-papers, 2001. 366 p.

MARTEL, B. et al. Polycarboxylic acids as crosslinking agents for grafting cyclodextrins onto cotton and wool fabrics: Study of the process parameters. **Journal of Applied Polymer Science**, 83, n. 7, 2001. 1449-1456.

MARTINS, M. H.; CALDERINI, A.; PESSINE, F. B. Host-guest interactions between dapsone and β -cyclodextrin (Part II): thermal analysis, spectroscopic characterization and solubility studies. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, 74, n. 1, 2011. 109-116.

MEIER, M. M. **Estudo dos complexos de inclusão entre beta e gama-ciclodextrina com os ácidos graxos cáprico e caprílico**. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, p. 73. 2000.

MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Cores e tonalidades em revestimentos cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, 4, n. 16, 1999. 11-18.

MURPHREE, S. S.; MULLER, C. L.; PADWA, A. A new route to disubstituted cyclopentenones using 2,3-dibromo-1-(phenylsulfonyl)-1-propene as a pivotal reagent. **Tetrahedron Letters**, 31, n. 43, 1990. 6145-6148.

NIKONENKO, N. A. et al. Investigation of stretching vibrations of glycosidic linkages in disaccharides and polysaccharides with use of IR spectra deconvolution. **Biopolymers**, 4, 2000. 257-262.

ÖKTEM, T. Surface treatment of cotton fabrics with chitosan. **Coloration Technology**, 119, n. 4, 2006. 241-246.

PAVIA, D.; LAMPMAN, G.; KRIZ, G. **Introduction to Spectroscopy**. 3ª Edição. ed. Belmont: Brooks/Cole, 2001. 680 p.

PRETSCH, E. et al. **Tables of spectral data for structure determination of organic compounds**. 2ª. ed. Berlin: Springer-Verlag, 1989.

RAMA, A. C. R. et al. Aspectos biofarmacêuticos da formulação de medicamentos para neonatos. Fundamentos da complexação de indometacina com hidroxipropil- β -ciclodextrina para tratamento oral do fechamento do canal arterial. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, 41, n. 3, 2005. 281-299.

RODRIGUES, S. N. et al. Scentfashion® : Microencapsulated perfumes for textile application. **Chemical Engineering Journal**, 149, n. 3, 2009. 463-472.

ROSINI, G.; BALLINI, R.; SORRENTI, P. A new route to 1,4 -diketones and its application to (Z)-jasmone and dihydrojasmone synthesis. **Tetrahedron**, 39, n. 24, 1983. 4127–4132.

SALTÃO, R.; VEIGA, F. Ciclodextrinas em novos sistemas terapêuticos. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, 37, n. 1, 2001. 1-17.

SAWUNYAMA, P.; JACKSON, M.; BAILEY, G. W. Interactions of methyl orange with cyclodextrin/sodium-montmorillonite systems probed by UV–Visible spectroscopy. **Journal of Colloid and Interface Science**, 237, n. 2, 2001. 153-157.

SCOGNAMIGLIO, J. et al. Fragrance material review on cis-jasmone. **Food and Chemical Toxicology**, 50, n. 3, 2012. 613-618.

SILVA, C. O. Efeito anomérico em carboidratos: fatos e hipóteses. **Revista Virtual de Química**, 3, n. 4, 2011. 235-246.

SINGH, R. et al. Characterization of Cyclodextrin Inclusion Complexes – A Review. **Journal of Pharmaceutical Science and Technology**, 2, n. 3, 2010. 171-183.

SOMPORNPISTUT, P.; DEECHALAO, N.; VONGSVIVUT, J. An inclusion complex of β -Cyclodextrin-L-Phenylalanine : ^1H NMR and molecular docking studies. **ScienceAsia**, 28, n. 3, 2002. 263-270.

SONG, L. X.; XU, P. A comparative study on the thermal decomposition behaviors between beta-cyclodextrin and its inclusion complexes of organic amines. **The journal of physical chemistry A**, 112, n. 45, 2008. 11341-11348.

STYLES, R. Death by jasmine: why organic perfumery is under threat. **The Ecologist**, 17 abril 2012. Disponível em:
<http://www.theecologist.org/green_green_living/health_and_beauty/>

1324498/death_by_jasmine_why_organic_perfumery_is_under_threat.html>. Acesso em: 3 janeiro 2013.

SZEJTLI, J. **Cyclodextrin Technology**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1988. 448 p.

SZEJTLI, J. Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry. **Chemical Reviews**, 98, n. 5, 1998. 1743-1754.

SZEJTLI, J. Cyclodextrins in the textile industry. **Starch/Stärke**, 55, n. 5, 2003. 191-196.

SZEJTLI, J. Past, present, and future of cyclodextrin research. **Pure and Applied Chemistry**, 76, n. 10, 2004. 1825-1846.

TAGUCHI, K. Transient binding of phenolphthalein-beta-cyclodextrin complex: an example of induced geometrical distortion. **Journal of the American Chemical Society**, 108, n. 10, 1986. 2705–2709.

UEKAMA, K.; HIRAYAMA, F.; IRIE, T. Cyclodextrin drug carrier systems. **Chemical Reviews**, 98, n. 5, 1998. 2045–2076.

VENTURINI, C. G. et al. Propriedades e aplicações recentes das ciclodextrinas. **Química Nova**, 31, n. 2, 2008. 360-368.

VIEIRA, C. R. et al. cis-Jasmone indirect action on egg parasitoids (Hymenoptera: Scelionidae) and its application in biological control of soybean stink bugs (Hemiptera: Pentatomidae). **Biological Control**, 64, n. 1, 2013. 75-82.

VONCINA, B. Application of Cyclodextrins in Textile Dyeing. In: HAUSER, P. J. **Textile Dyeing**. Rijeka: InTech, 2011. p. 371-392.

VONCINA, B.; MAJČEN LE MARECHAL, A. Grafting of cotton with β -cyclodextrin via poly(carboxylic acid). **Journal of Applied Polymer Science**, 96, n. 4, 2005. 1323–1328.

WAKELYN, P. J. et al. **Cotton Fiber Chemistry and Technology**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2006. 174 p.

WALECZEK, K. J. et al. Phase solubility studies of pure (-)-alpha-bisabolol and camomile essential oil with beta-cyclodextrin. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, 55, n. 2, 2002. 247-251.

WANG, C. X.; CHEN, S. L. Anchoring β -cyclodextrin to retain fragrances on cotton by means of heterobifunctional reactive dyes. **Coloration Technology**, 120, n. 1, 2004. 14-18.

WANG, C. X.; CHEN, S. L. Surface treatment of cotton using β -cyclodextrins sol-gel method. **Applied Surface Science**, 252, n. 18, 2006. 6348-6352.

WEI, W.; YANG, C. Predicting the performance of durable press finished cotton fabric with infrared spectroscopy. **Textile Research Journal**, 69, n. 2, 1999. 145-151.

WILLIAMS, A. C.; SHATRI, S. R.; BARRY, B. W. Transdermal permeation modulation by cyclodextrins: a mechanistic study. **Pharmaceutical Development and Technology**, 3, n. 3, 1998. 283-296.

YANG, C. Q. FT-IR spectroscopy study of the ester crosslinking mechanism of cotton cellulose. **Textile Research Journal August**, 61, n. 8, 1991. 433-440.

YUOXIAN, F.; YU, Y.; SHAOMIN, S. Molecular recognition of α -cyclodextrin (CD) to choral amino acids based on methyl orange as a molecular probe. **Spectrochimica Acta Part A**, 61, n. 5, 2005. 953-959.

ZIA, V.; RAJEWSKI, R. A.; STELLA, V. J. Effect of cyclodextrin charge on complexation of neutral and charged substrates: comparison of (SBE)7M-beta-CD to HP-beta-CD. **Pharmaceutical Research**, 18, n. 5, 2001. 667-673.