

<https://eventos.utfpr.edu.br/sicite/sicite2018>

Grafting de tecido de algodão com 2-hidroxipropil- β -ciclodextrina para obtenção de artigo biofuncional

Grafting of cotton fabric with 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin to obtain a biofunctional article

Artur Botani de Souza Dias

artur.botani@hotmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Helen Beraldo Firmino

helenfirmino@yahoo.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Fabricio Maestá Bezerra

fabriciom@utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

RESUMO

As ciclodextrinas (CD) são biopolímeros, compostas por unidades de glicose, que unidas originam estruturas cíclicas tronco-cônica. Sua estrutura contém características hidrofílicas em seu exterior e hidrofóbicas em seu interior possibilitando uma melhor complexação de moléculas bioativas que podem ser aplicadas a fibras de algodão. Neste trabalho utilizou-se a 2-hidroxipropil- β -ciclodextrina, que foram aderidas em algodão por processo de *pad-cure* em *foulard* vertical e realizou-se a cura em rama. Foi utilizado ácido cítrico como agente reticulante e hipofosfito de sódio como catalisador. Após foi feito a adsorção de citronela no tecido modificado em solução água:etanol (1:3) sob agitação. Avaliou-se o *grafting* pela reação de esterificação das hidroxilas presentes nas CD, no ácido cítrico e na fibra de algodão por meio da espectroscopia FTIR. Os resultados mostram que obteve-se $12,55 \pm 1,85\%$ de *grafting*, nas condições de temperatura 170°C e tempo de 5 min. Com este estudo foi possível comprovar que o método utilizado funciona e abre possibilidade para estudar a complexação de novas substâncias nas CD e então aplica-las em algodão, permitindo tornar o tecido biofuncional.

PALAVRAS-CHAVE: 2-hidroxipropil- β -ciclodextrina. *Grafting*. Esterificação. Têxtil Biofuncional.

ABSTRACT

Cyclodextrins are biopolymers, composed of glucose units, which together give rise to trunk-conic cyclic structures. Its structure contains hydrophilic characteristics in its exterior and hydrophobic in its interior allowing a better complexation of bioactive molecules that can be applied to cotton fibers. In this work the 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin was used, which were adhered in cotton by *pad-cure* process in vertical *foulard* and cure was performed in rama. Citric acid was used as the crosslinking agent and sodium hypophosphite as the catalyst. After adsorption of citronela was made in the modified fabric in water: ethanol (1: 3) solution under stirring. Grafting was evaluated by the esterification reaction of the hydroxyls present in cyclodextrins, citric acid and cotton fiber by FTIR spectroscopy. The results show that $12.55 \pm 1.85\%$ of grafting was obtained, under the conditions of temperature 170°C and time of 5 min. With this study it was possible to prove that the method used works and opens the possibility to study the complexation of new substances in the CD and then apply them in cotton, allowing to make the fabric biofunctional.

KEYWORDS: 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin; grafting; esterification; biofunctional textile.

Recebido: 09 fev. 2016.

Aprovado: 12 mar. 2016.

Direito autoral:

Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

As ciclodextrinas (CD) são oligossacarídeos cíclicos, compostas por unidades de glicose, que unidas originam estruturas cíclicas tronco-cônicas. A sua estrutura e a orientação dos grupos hidroxílicos para o exterior lhes conferem propriedades físico-químicas únicas, capazes de solubilizar-se em meio aquoso e encapsular no seu interior moléculas hidrofóbicas. Devido à sua estrutura, as CD apresentam habilidade de formar complexos com compostos sólidos, líquidos e gasosos. Permitem assim a formação de complexos de inclusão estáveis com diversos fármacos, (CUNHA-FILHO e SÁ-BARRETO, 2007). Estas características chamam a atenção da indústria têxtil para a modificação e funcionalização de seus produtos.

Romi et al. (2005) afirmam que a demanda mundial por novos tipos de tecido vem crescendo, com propriedades mecânicas e físico-químicas específicas, como retardador de chama, hidrofóbicos e lipofóbicos e assim por diante. Uma dessas propriedades é a repelência de insetos.

De acordo com Mendes et al.(2007) óleos essenciais são essências concentradas extraídas de diferentes partes das plantas, contendo uma grande variedade de substâncias, mas apenas algumas delas realmente caracterizam a fragrância. Dentre os quais se pode destacar o óleo essência de citronela, Silva (2007) afirma que o óleo essencial de citronela tem mais de oitenta componentes, destes os mais importantes são citronelal, geranial e limoneno e que são responsáveis pelas propriedades repelentes do óleo.

De acordo com Specos (2010) a complexação de repelentes em tecidos seria uma forma de oferecer uma proteção prolongada, no entanto a aplicação direta de repelente em tecidos se mostrava ineficiente, mas com a tecnologia de microencapsulamento houve um aumento na duração dos efeitos de acabamento de tecidos. Dessa forma, o objetivo deste trabalho é produzir tecidos biofuncionais a partir da reação de esterificação entre a fibra de algodão e a ciclodextrina, permitindo assim a adsorção do óleo de citronela.

MÉTODOS

As amostras de tecido de algodão (3x8 cm), foram lavadas (AT1 SW-Kimak) com detergente não iônico (Golden Technology) 2 g/L por 20 minutos a 60°C, logo após as amostras foram secadas em Rama (Mathis) por 3 minutos a 150°C.

O processo de inserção de CD se deu utilizando 80 g/L de 2-hidroxipropil- β -CD (Sigma Aldrech), 80 g/L de ácido cítrico (Synth) e 20 g/L de hipofósfito de sódio (Synth), por 20 minutos a 60°C.

Após, as amostras passaram pelo processo *Pad-cure*, em *Foulard* vertical (Texcontrol), pick-up de 100% e cura em rama, nos seguintes tempos e temperatura: 3, 5, 10, 15, 20, 30 e 40 minutos, 150°C e 170°C.

O rendimento da aplicação das CD foi realizada a partir do ganho em massa do tecido de algodão após a cura, este foi denominado de porcentagem de rendimento do *grafting* (G%) de acordo com a Equação (1):

$$G(\%) = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \times 100 \quad (1)$$

Sendo M_1 e M_2 são as massas das amostras antes e depois do *grafting* respectivamente

Para a avaliação dos grupos funcionais, utilizou-se da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). O equipamento empregado nesta análise foi FT-IR (Frontier - Perkin Elmer), com resolução de 1 cm^{-1} e 64 acumulações, e a técnica selecionada foi de refletância total atenuada (ATR) na faixa do infravermelho médio compreendida entre 650 e 4.000 cm^{-1} . Sendo esta realizada no tecido sem o tratamento, tecido tratada e o tecido tratado após lavagem alcalino. Foi realizada também a adsorção de citronela na amostra de tecido sem tratamento e em amostra de tecido tratada, com um banho de 15mL de água e 45mL de etanol(1:3), e 50 μL de citronela por 30 minutos a 50°C sob agitação.

A eficiência de encapsulação foi obtida seguindo metodologia adaptada de Wang e colaboradores (2009), indiretamente na fase líquida por UV/VIS, equipamento UV-240 LPC, Shimadzu com Software UVProbe [photometric] 2.43. Em princípio realizou-se a varredura, 500 - 250 nm, para verificação do pico de absorvância do óleo essencial de citronela em solução (1:3) de acetona (v:v), respectivamente. Em seguida, fez-se a curva de calibração.

As alíquotas para verificação da eficiência do processo foram retiradas das soluções com o tecido tratado e sem tratamento. Para o cálculo da eficiência do processo foi utilizada a equação (2) a seguir:

$$E(\%) = \frac{C_t - C_d}{C_t} \times 100 \quad (2)$$

Sendo que C_t é a concentração teórica do óleo essencial e C_d é a concentração do óleo essencial que permaneceu na solução de banho.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

GRAFTING

O *grafting* foi calculado de acordo com a Equação (1). Na Tabela 1 pode ser observado os ganhos de massa das amostras de tecido a 150°C e 170°C .

Tabela 1 - *Grafting* das amostras

Tempo (min)	150°C	170°C
3	$08,66 \pm 1,91$	$11,92 \pm 1,30$
5	$10,96 \pm 0,44$	$12,55 \pm 1,85$

Tempo (min)	150°C	170°C
10	10,19 ±0,96	11,28 ±0,26
15	11,89 ±0,82	09,92 ±0,72
20	12,54 ±2,38	10,57 ±1,57
30	10,28 ±0,99	08,78 ±1,51
40	10,80 ±0,56	10,19 ±1,31

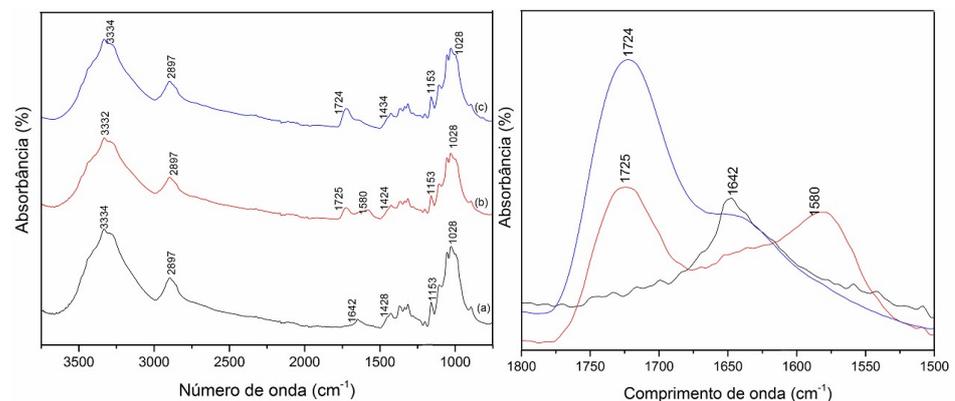
Fonte: Autoria própria (2018).

Analisando o Tabela 1 vemos que a amostra de tecido que obteve melhor resultado foi a tratada a 170°C por 5 minutos com um ganho de 12,55% ± 1,85%, esse ganho pode ser justificado pela esterificação causada esterificação formada entre as hidroxilas do algodão e da CD, todos os teste a seguir foram realizados em amostras que passaram pelo processo de cura nas condições de 170°C por 5 minutos.

FTIR

Realizou-se a avaliação por FTIR nos seguintes artigos: algodão sem tratamento, algodão tratado (5 minutos a 170 °C) e algodão tratado após sofrer lavagem alcalina de 0,1mol/L de NaOH, por 3 minutos a temperatura ambiente e, secas a 90°C por 10 minutos(BHASKARA et al., 2014). Na Figura 1 é apresentado os espectros da análise de FTIR-ATR representam (a) amostra de algodão que não passou pelo *grafting*, (b) amostra de algodão tratada com CD após banho alcalino e a (c) amostra de algodão tratada com CD.

Figura 1- Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier das amostras de tecido: sem tratamento, tratada e, com tratamento após lavagem alcalina.



Fonte: Autoria própria (2018).

A análise FTIR-ATR mostrou que a partir de ligações químicas houve modificações estruturais na superfície têxtil, caracterizando a funcionalização aplicada ao algodão. Segundo Lopes e Fascio (2004) os picos de 1724 cm⁻¹ são referentes a um éster formado, através da ligação com os grupos hidroxila da 2-hidroxipropil-β-ciclodextrina com os grupos hidroxila do algodão.

Porém, segundo Medronho (2012), a banda de 1727 cm⁻¹ também pode ser atribuído a um ácido carboxílico que formou uma ligação de éster com grupos hidroxila da CD e do algodão, observa-se também que as carbonilas da celulose



podem existir em três formas: ésteres, ácido carboxílicos e ânionscarboxilatos, no FTIR a banda de uma ligação de éster aparece próximo a 1727 cm^{-1} mas a banda de um ácido carboxílico também aparece na mesma região, assim não podemos afirmar com certeza que houve a formação de uma ligação de éster. No entanto, podemos separar a banda do éster da banda do ácido carboxílico convertendo o ácido a um ânioncarboxilato através de um banho alcalino. Como vemos na curva (b) um novo pico surge em 1580 cm^{-1} confirmando a existência dos ânions carboxilatos enquanto mantem a banda 1727 cm^{-1} atribuída as ligações de éster entre a CD, o algodão e o ácido cítrico.

CITRONELA

Para avaliar o rendimento do processo foi realizado a espectroscopia na região do ultra violeta da solução após a realização do processo. Em princípio, fez-se a varredura do OC para que pudesse ser encontrado o pico máximo de absorvância em solução de álcool, varredura de 250 a 550 nm, obtendo máximo de absorvância em 333 nm. Este foi o comprimento de onda a partir do qual foi construída a curva de calibração. A equação obtida é a seguinte:

$$abs_{333} = 12,66 \times C_{oil} - 0,0359 \quad (3)$$

Sendo, C_{oil} a concentração de óleo essencial de citronela, em mg mL^{-1} ; abs a absorvância em comprimento de onda de 333 nm, em %.

O tecido sem o tratamento apresentou rendimento de absorção de 19,23%, enquanto o tecido de algodão com o tratamento apresentou rendimento de 27,36%, ou seja um aumento de 42,28% de adsorção de citronela, dessa forma, o tecido torna-se biofuncional, podendo liberar a citronela de forma controlada.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com o estudo da incorporação da β -CD nos tecidos de algodão notou-se que houve esterificação comprovada pelo teste de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR-ATR) confirmando a presença da CD no substrato têxtil.

A partir disso, o tecido torna-se funcional, assumindo novas características físicas e químicas permitindo que novos estudos de complexação de agentes hidrofóbicos nas CDs possam ser realizados posteriormente. Com a inserção da citronela, o tecido a passa a ter as propriedades deste principio ativo. Dessa forma, conseguiu-se obter tecidos biofuncionais que podem ser aplicados nas mais diversas áreas.

REFERÊNCIAS

BHASKARA, Usha Rashmi et al. Attachment of β -Cyclodextrins on Cotton and Influence of β -Cyclodextrin on Ester Formation with BTCA on Cotton. **Aatcc**



Journal Of Research, [s.l.], v. 1, n. 3, p.28-38, 1 jan. 2014. American Association of Textile Chemists and Colorists (AATCC). <http://dx.doi.org/10.14504/ajr.1.3.4>.

LOPES, Wilson Araújo; FASCIO, Miguel. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 4, p.670-673, ago. 2004. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422004000400025>.

SPECOS, M.m. Miró et al. Microencapsulated citronella oil for mosquito repellent finishing of cotton textiles. **Transactions Of The Royal Society Of Tropical Medicine And Hygiene**, v. 104, n. 10, p.653-658, out. 2010. Oxford University Press (OUP). <http://dx.doi.org/10.1016/j.trstmh.2010.06.004>.

MEDRONHO, B. et al. Cyclodextrin-grafted cellulose: Physico-chemical characterization. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 93, n. 1, p.324-330, mar. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.08.109>.

MENDES, M. F., Pessoa, F. L. P., Melo, S. B. V. de, Queiroz, E. M., **Extraction modes IN Handbook of Food Products Manufacturing**. Wiley, p. 147-156. 2007.

ROMI, R. et al. Bioengineering of a Cellulosic Fabric for Insecticide Delivery via Grafted Cyclodextrin. **Biotechnology Progress**, v. 21, n. 6, p.1724-1730, 2 dez. 2005. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1021/bp050276g>.

SILVA, C. F. et al. Extraction of citronella (*Cymbopogon nardus*) essential oil using supercritical co₂: experimental data and mathematical modeling. **Brazilian Journal Of Chemical Engineering**, Rio de Janeiro, v. 28, n. 2, p.343-350, jun. 2011. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-66322011000200019>.