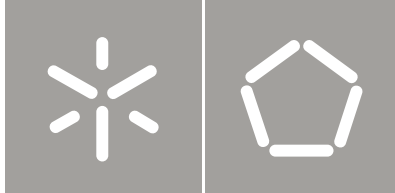


Universidade do Minho  
Escola de Engenharia

Cristina Manuel Sousa Oliveira

Estudo da funcionalização e recarga  
de fibras sintéticas com  $\beta$ -ciclodextrinas



Universidade do Minho  
Escola de Engenharia

Cristina Manuel Sousa Oliveira

Estudo da funcionalização e recarga  
de fibras sintéticas com  $\beta$ -ciclodextrinas

Tese de Mestrado  
2º Ciclo de Estudos  
Mestrado em Têxteis Avançados

Trabalho efectuado sob a orientação do  
Professor Doutor Jorge Gomes Santos

e co-orientação da  
Professora Doutora Graça Maria Barbosa Soares

## DECLARAÇÃO

Nome: Cristina Manuel Sousa Oliveira

Endereço eletrónico: cristinasousa\_vizela@hotmail.com

Número do Bilhete de Identidade: 13501584

Título da dissertação:

Estudo da funcionalização e recarga de fibras sintéticas com  $\beta$ -ciclodextrinas

Orientador: Jorge Gomes Santos

Coorientador: Graça Maria Barbosa Soares

Ano de conclusão: 2012

Designação do Mestrado: Mestrado em Têxteis Avançados

Escola de Engenharia

Departamento de Engenharia Têxtil

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA TESE/TRABALHO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE.

Universidade do Minho, \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

## Agradecimentos

A concretização deste projeto não seria possível sem o apoio e colaboração de diferentes entidades e personalidades. Gostaria de exprimir o meu reconhecimento a todos quanto me ajudaram e contribuíram, das mais variadas formas, para que fossem atingidos os objetivos propostos neste trabalho. Agradeço assim:

Ao meu orientador, Professor Doutor Jorge Santos do Departamento de Engenharia Têxtil da Universidade do Minho, por toda a colaboração, conhecimento transmitido, total disponibilidade e orientação na realização deste projeto individual.

À minha coorientadora, Professora Doutora Graça Soares do Departamento de Engenharia Têxtil da Universidade do Minho, pela obtenção de todas as informações essenciais para este projeto, empenho e orientação ao longo de vários meses.

À minha família e amigos, por todo o carinho e amor prestado.

**Obrigada!**

## Resumo

Ao longo dos últimos anos a indústria têxtil tem vindo a desenvolver novos produtos com características cada vez mais inovadoras e capazes de responder de forma mais objetiva aos anseios dos consumidores. Assim, podemos encontrar materiais capazes de resistir à propagação da chama, à penetração de fluidos oleosos, bem como materiais com propriedades anti-UV, antimicrobianas, autolimpeza, limpeza superficial, condução elétrica, para dar alguns exemplos.

Grande parte destes desenvolvimentos estão diretamente relacionados com a área dos acabamentos têxteis, quer ao nível da alteração superficial das propriedades dos materiais quer ao nível da modificação química do próprio substrato têxtil.

O objetivo principal deste trabalho consistiu na modificação de um material têxtil muito utilizado, a poliamida 6.6, no sentido de lhe conferir a capacidade de complexar compostos bioativos. Para o efeito, procedeu-se à aplicação de dois derivados de  $\beta$ -ciclodextrinas ( $\beta$ -CDs) um metilado (M-CD) e outro hidroxipropilado (HP-CD), através de um processo de acabamento que envolveu a reticulação catalisada das CDs e a formação de um polímero que aderiu à superfície do material.

No estudo da aplicação das CDs, analisaram-se algumas variáveis de processo na extensão de fixação de CDs com capacidade complexante no material modificado. Estudou-se o efeito do tipo e concentração de derivado de CD aplicado, a concentração de catalisador, a temperatura e tempo de fixação usados. Os melhores resultados foram obtidos nos processos de impregnação com M-CD, quando se aplicou uma taxa de expressão de 70% e a fixação ocorreu a uma temperatura de 150°C durante 10 minutos. Nestas condições, a concentração de M-CD fixada situou-se nos  $1,3 \times 10^{-8}$  mol/g.

Os melhores resultados na avaliação da capacidade de recarga da PA modificada também foram obtidos na aplicação de M-CD quando comparados com aplicação de HP-CD em condições equivalentes.

A caracterização dos materiais modificados foi feita por Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR). A análise dos espectros obtidos evidenciou as modificações químicas ocorridas na poliamida 6.6 durante a funcionalização com as CDs.

As amostras foram também sujeitas a testes de controlo de qualidade, nomeadamente resistência à rutura e alongamento, permitindo garantir que a

funcionalização feita, nas melhores condições descritas, não se traduzia em perda significativa das propriedades mecânicas do material.

## Abstract

Over the last years the textile industry has been developing new products with innovative features and increasingly able to respond more effectively to the expectations of consumers. Thus, we can find materials capable of resisting the spread of flame, the penetration of oily fluids, as well as materials with anti-UV, antimicrobial, self-cleaning, cleaning surface, and electrical conduction, just to give a few examples.

Most of these developments are directly related to the field of textile finishing, both in terms of surface modification of materials properties either within the chemical modification of the textile substrate itself.

The primary objective of this work consisted in the modification of a widely used textile material, polyamide 6.6, in order to confer the ability to complex bioactive compounds. For this purpose, we proceeded to the application of  $\beta$ -cyclodextrins ( $\beta$ -CDs) one methylated (M-CD) and other hydroxypropylated (HP-CD), through a finishing process involving the catalyzed crosslinking of CDs and a polymer formation that adhered to the material surface.

In the study of the application of CDs, were analyzed some process variables on the extent of fixing CDs with a complexing ability in modified material. We studied the effect of type and concentration of CD derivative applied, the catalyst concentration, the temperature and time of fixation used. The best results were obtained in the impregnation process with M-CD, when applied a pickup of 70% and the fixation occurred at a temperature of 150°C for 10 minutes. Under these conditions, the concentration of M-CD fixed stood at  $1,3 \times 10^{-8}$  mol/g.

The best results in the evaluation of ability to recharge the modified PA were also obtained in the application of M-CD when compared with the application of HP-CD under equivalent conditions.

The characterization of the modified materials was performed by Infrared Spectroscopy with Fourier Transform (FTIR). The analysis of the spectra obtained showed chemical changes occurring on polyamide 6.6 during functionalization with CDs.

The samples were also subjected to tests for quality control, including for burst resistance and stretching, allowing ensure that the functionalization performed, under optimum described conditions, did not translate into a significant loss of mechanical properties of the material.

# Índice Geral

Agradecimentos .....	III
Resumo .....	IV
Abstract .....	VI
Índice Geral .....	VII
Índice de Figuras .....	IX
Índice de Tabelas .....	X
Abreviaturas .....	XI
1- Introdução .....	1
1.1- Objetivos e Estrutura da dissertação .....	1
1.2- Enquadramento e Motivação do trabalho .....	2
2- Revisão Bibliográfica.....	3
2.1- Ciclodextrinas .....	3
2.1.1- Indústria Farmacêutica .....	5
2.1.2- Química Ambiental.....	6
2.1.3- Alimentação.....	6
2.1.4- Química Analítica .....	6
2.1.5- Indústria Têxtil .....	7
2.2- Modificação da poliamida 6.6.....	9
2.2.1- Modificação da poliamida 6.6 com ciclodextrinas .....	11
3- Procedimento Experimental .....	13
3.1- Modificação da PA 6.6 com M-CD e HP-CD .....	13
3.1.1- Processo de aplicação das CDs.....	13
3.1.2- Quantificação das CDs com capacidade de encapsulação fixadas .....	15
3.1.3- Avaliação da capacidade de recarga da PA modificada .....	17
3.1.4- Caracterização dos materiais .....	18
4- Análise e Discussão de Resultados.....	19
4.1- Modificação da PA 6.6 com M-CD e HP-CD .....	19
4.1.1- Quantificação das CDs com capacidade de encapsulação fixadas .....	19
4.1.2- Avaliação da capacidade de recarga da PA modificada .....	28
4.1.3- Caracterização dos materiais .....	29



5- Conclusões e Perspetivas Futuras.....	32
5.1- Conclusões .....	32
5.2- Perspetivas Futuras.....	33
5.2.1- A Escina .....	33
5.2.2- Avaliação da possibilidade de formação de complexos de inclusão entre a Escina e as $\beta$ -Ciclodextrinas .....	34
Referências Bibliográficas .....	36
Anexos.....	40

## Índice de Figuras

Figura 1 - Estrutura química das ciclodextrinas .....	3
Figura 2 - Campos de aplicação das ciclodextrinas .....	4
Figura 3 - Síntese da poliamida 6.6 .....	9
Figura 4 - Reação de polimerização entre o ácido policarboxílico e as CDs.....	12
Figura 5 - Estrutura química da metil- $\beta$ -ciclodextrina (M-CD) .....	13
Figura 6 - Estrutura química da 2-hidroxipropil- $\beta$ -ciclodextrina (HP-CD).....	13
Figura 7 - Foulard .....	14
Figura 8 - Râmola .....	14
Figura 9 - Estrutura molecular da fenolftaleína a pH 10,5.....	15
Figura 10 - Ahiba.....	16
Figura 11 - Espectrofotômetro UV/VIS.....	16
Figura 12 - Curva de calibração da fenolftaleína.....	16
Figura 13 - Procedimento experimental.....	17
Figura 14 - FTIR-ATR, (AVATAR) .....	18
Figura 15 - Encapsulamento da fenolftaleína nas CDs.....	20
Figura 16 - Efeito da temperatura na fixação da HP-CD (solução 1 - diluição 1:10) ....	21
Figura 17 - Efeito da temperatura na fixação da M-CD (solução 2 - diluição 1:10).....	22
Figura 18 - Efeito da temperatura na fixação da HP-CD (solução 3 - diluição 1:5) .....	22
Figura 19 - Efeito da temperatura na fixação da M-CD (solução 4 - diluição 1:5).....	23
Figura 20 - Amostras termofixadas a diferentes temperaturas (190°C e 150°C respetivamente).....	24
Figura 21 - Efeito da temperatura na fixação da HP-CD (solução 1 - diluição 1:10) ....	26
Figura 22 - Efeito da temperatura na fixação da M-CD (solução 2 - diluição 1:10).....	26
Figura 23 - Espectro FTIR da PA 6.6 .....	29
Figura 24 - Espectro FTIR da amostra tratada com a solução aquosa de HP-CD (1:10) 30	
Figura 25 - Espectro FTIR da amostra tratada com a solução aquosa de M-CD (1:10). 30	
Figura 26 - Estrutura química da escina.....	33

## Índice de Tabelas

Tabela 1 - Soluções preparadas com os dois derivados de $\beta$ -ciclodextrina .....	14
Tabela 2 - Condições iniciais de aplicação e fixação das CDs.....	19
Tabela 3 - Condições posteriores de fixação das CDs .....	25
Tabela 4 - Absorvâncias obtidas a partir dos diversos ensaios .....	28
Tabela 5 - Análise do espectro correspondente à poliamida 6.6 .....	29

## Abreviaturas

ATR - Refletância Total Atenuada

BASF - Badische Anilin und Soda-Fabrik

CD - Ciclodextrina

CDs - Ciclodextrinas

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier

HP-CD - Ciclodextrina hidroxipropilada

M-CD - Ciclodextrina metilada

PA - Poliamida

UV - Ultravioleta

UV/VIS - Ultravioleta/Visível

$\alpha$  - alfa

$\beta$  - beta

$\beta$ -CDs - beta-ciclodextrinas

$\gamma$  - gama

# 1-Introdução

## 1.1- Objetivos e Estrutura da dissertação

O objetivo do presente trabalho centrou-se na modificação da poliamida 6.6 com  $\beta$ -CDs, no sentido de lhe conferir capacidade de complexação com compostos bioativos. Assim, foi feito o estudo da funcionalização e capacidade de recarga de tecidos de poliamida 6.6 tratados em diferentes condições com dois derivados de  $\beta$ -ciclodextrinas.

A dissertação consta de 5 capítulos: Introdução, Conceitos Teóricos, Trabalho Experimental, Análise e Discussão de Resultados, Conclusão e Perspetivas Futuras.

No Capítulo 1 é feita uma breve introdução, apresentando-se a estrutura e objetivos da dissertação, assim como o enquadramento e a motivação do trabalho.

O Capítulo 2 inclui a apresentação de alguns conceitos teóricos relacionados com o trabalho, bem como o levantamento do estado da arte acerca de trabalhos afins. Faz-se uma introdução sobre as CDs, descrevendo resumidamente as suas propriedades e diferentes campos de aplicação. Descrevem-se também as principais características da poliamida 6.6 usada e a sua funcionalização com as CDs.

No Capítulo 3 é feita a descrição do trabalho experimental desenvolvido. Analisa-se a modificação da PA 6.6 com dois derivados de CDs e a otimização dos processos de modificação efetuados. Avalia-se também a possibilidade de recarga do material.

O Capítulo 4 apresenta os resultados obtidos e a respetiva discussão. Apresentam-se as melhores condições de aplicação dos dois derivados de CDs e analisa-se a capacidade de complexação das amostras fixadas com fenoltaleína, usada como modelo de composto a complexar, bem como as modificações químicas ocorridas.

Finalmente no Capítulo 5 apresentam-se as conclusões e propostas de trabalhos futuros.

## 1.2- Enquadramento e Motivação do trabalho

As ciclodextrinas são aplicadas na área de acabamentos têxteis sobretudo com o objetivo de remover ou libertar odores. Recentemente têm também sido testadas na modificação de processos de tingimento e na conceção de materiais têxteis para aplicações biomédicas, como estratégia de controlo na libertação de compostos. De facto, esta é uma área de crescente interesse, devido às potencialidades das CDs como agente encapsulante e às suas características biocompatíveis e biodegradáveis.

Os produtos cosméticos são substâncias que se colocam em contacto com o corpo humano, com o intuito de o proteger, hidratar, limpar, perfumar, modificar o seu aspeto ou ainda modificar os odores corporais. Os têxteis cosméticos funcionam como suportes das formulações cosméticas, atuando como agentes de hidratação, anticelulíticos, antifadiga, energéticos, protetores ultravioleta, revitalizantes, entre outros. Os têxteis cosméticos podem definir-se como materiais têxteis de alta tecnologia que incorporam componentes de cuidados pessoais, normalmente encapsulados. Para tal, podem usar-se microcápsulas, encontrando-se neste caso o agente bioativo num núcleo rodeado por uma barreira de difusão inerte, microesferas, estando o agente bioativo dissolvido ou disperso num polímero inerte, ou moléculas cíclicas como as CDs, encontrando-se neste caso o agente bioativo retido na cavidade dessas moléculas. No entanto, qualquer que seja a estratégia de encapsulação, pretende-se que a libertação do agente ativo seja feita posteriormente de forma gradual.

Este setor dos acabamentos têxteis possui características inovadoras e tem obtido boa receptividade do mercado, representando por isso uma opção interessante para as indústrias de moda.

Dada a minha formação académica na área Química - Ramo Têxtil, entendi que seria interessante focar o meu trabalho num projeto destinado à conceção de um produto inovador, cujo desenvolvimento implicaria o recurso a áreas do conhecimento relacionadas com a minha área de formação, nomeadamente a Química e a Engenharia Têxtil, bem como a outras áreas afins.

## 2- Revisão Bibliográfica

### 2.1- Ciclodextrinas

As ciclodextrinas são uma família de oligossacarídeos cíclicos formados a partir da degradação enzimática do amido. Estes polissacarídeos são constituídos por várias unidades de D-(+)-glicopiranosose (Buschmann, Knittel & Schollmeyer 2001, p. 169).

As CDs mais frequentemente utilizadas são a alfa ( $\alpha$ ), beta ( $\beta$ ) e gama ( $\gamma$ ), formadas, respetivamente, por 6, 7 e 8 unidades de D-(+)-glicopiranosose (Andreaus et al. 2010, p. 929). A figura 1 ilustra a estrutura química de  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ -ciclodextrinas.

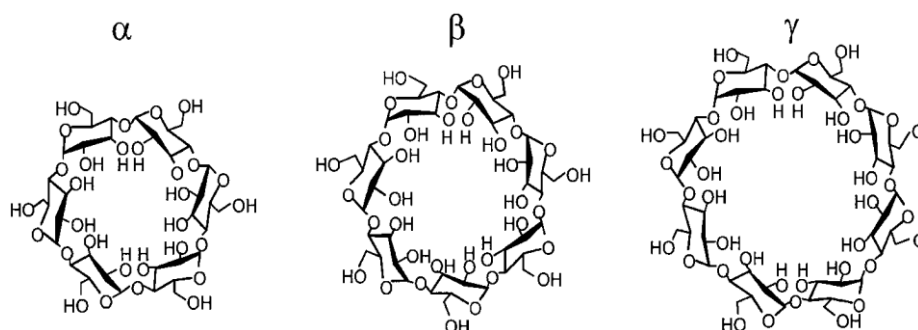


Figura 1 - Estrutura química das ciclodextrinas (adaptado de Buschmann & Schollmeyer 2002, p. 186)

De entre estes três tipos, as  $\beta$ -ciclodextrinas são as que apresentam capacidade de encapsulamento com maior variedade de compostos, tornando a sua utilização mais abrangente.

A estrutura das CDs é constituída por uma superfície externa hidrofílica e uma cavidade interna hidrofóbica que irá permitir, não só a formação de complexos de inclusão hidrossolúveis (Andreaus et al. 2010, p. 929), como também a alteração das propriedades físico-químicas dos compostos encapsulados (Singh, Sharma & Banerjee 2002, p. 343). Dessa forma, as substâncias complexadas mostram alterações, por exemplo, em termos de reatividade e de solubilidade, permitindo este tipo de encapsulação fixar substâncias voláteis, proteger substâncias da degradação, nomeadamente por micro-organismos, modelar a libertação de compostos, etc. (Venturini et al. 2008, p. 361).

As CDs já são conhecidas aproximadamente há 100 anos (Singh, Sharma & Banerjee 2002, p. 343). Em 1881 Villiers produziu estes compostos pela primeira vez através da digestão do amido e em 1903 Schardinger comprovou a sua estrutura cíclica. Desde essa altura a sua utilização tem vindo a despertar interesse crescente (Venturini et al. 2008, p. 360).

Até à década de 70 a aplicação industrial de CDs era bastante reduzida, uma vez que estes compostos só se encontravam disponíveis em pequenas quantidades e a um custo elevado (Venturini et al. 2008, p. 365). Além disso, justificava-se a baixa aplicação de CDs em alguns domínios com a suspeita de eventual toxicidade (Venturini et al. 2008, p. 365).

Nas últimas décadas as aplicações destes compostos têm aumentado, quer usando a forma nativa quer derivada, tendo para tal contribuído o facto de vários ensaios realizados terem inequivocamente demonstrado a sua não toxicidade (Venturini et al. 2008, p. 365). No esquema a seguir apresentado (figura 2) podem-se observar algumas das suas áreas de aplicação.

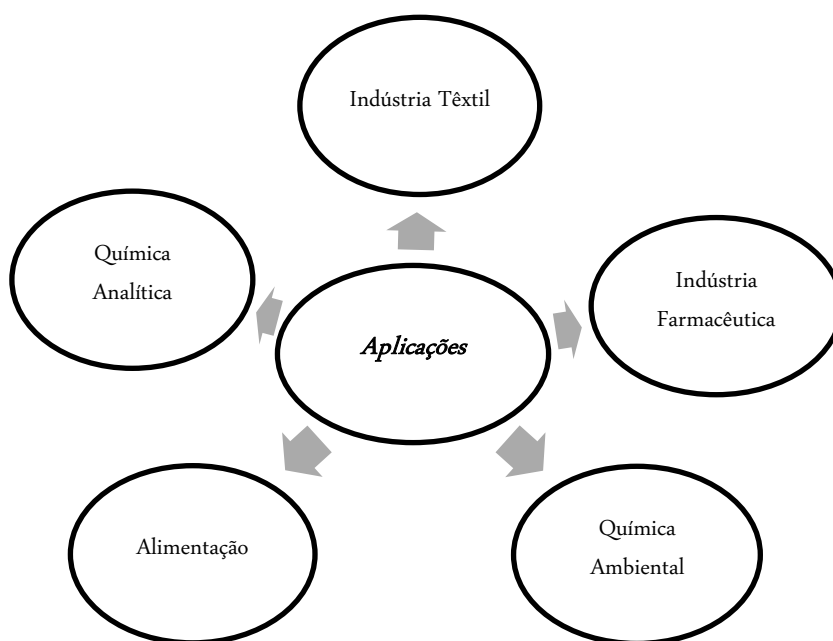


Figura 2 - Campos de aplicação das ciclodextrinas



### 2.1.1- Indústria Farmacêutica

A indústria farmacêutica desenvolve de forma contínua novos produtos e processos que auxiliem a reformulação de medicamentos já existentes e permitam a utilização de novos princípios ativos (Singh, Sharma & Banerjee 2002, p. 344). Para tal, as CDs são incorporadas nas formulações farmacêuticas contribuindo não só para diminuir efeitos adversos, como a toxicidade dos fármacos, mas também para aumentar a sua estabilidade e solubilidade.

Segundo Singh, Sharma & Banerjee (2002, p. 344), vários testes foram realizados onde ficou demonstrado que as CDs, através da formação de complexos de inclusão, apresentaram a capacidade de alterar as propriedades biológicas, químicas e físicas de moléculas bioativas complexadas.

#### ❖ 2.1.1.1- Indústria Cosmética

Nesta área, subsidiária da indústria farmacêutica, existem inúmeros exemplos de aplicações de CDs. Constitui de facto a sua maior área de aplicação a nível industrial.

Há produtos que devido à ação de CDs proporcionam um efeito hidratante e uma menor irritação. O *Cycloazelon*, um complexo de  $\beta$ -ciclodextrina com ácido azelaico (Andreaus et al. 2010, p. 931), constitui um exemplo de um dos produtos já desenvolvidos pela indústria cosmética.

Existem outras vantagens inerentes à utilização destes compostos, como nomeadamente no caso das pastas dentífricas, onde a complexação de *triclosan* com ciclodextrinas (Venturini et al. 2008, p. 366) aumentou a disponibilidade deste antimicrobiano na formulação das pastas.

A diminuição da volatilidade de perfumes, desodorizantes e detergentes, o aumento da solubilidade em água, a redução dos odores provocados pelo corpo, a melhoria dos processos de conversão de um ingrediente líquido para uma forma sólida e a estabilização de compostos (Singh, Sharma & Banerjee 2002, p. 352), são outros dos resultados conseguidos pela aplicação de CDs.

A utilização de fragrâncias complexadas com ciclodextrinas em formulações para a pele, tal como o talco, estabiliza a fragrância contra a perda por evaporação e oxidação

durante um longo período. Segundo Singh, Sharma & Banerjee (2002, p. 352) a eficácia antimicrobiana deste produto encapsulado é também melhorada.

As aplicações nesta indústria podem ir desde formulações em cremes, a toalhas de papel, fraldas até produtos de tratamento para os cabelos.

### 2.1.2- Química Ambiental

Ao longo dos últimos anos as CDs têm sido estudadas com o intuito de remover os poluentes existentes no solo, água e atmosfera; solubilizar os contaminantes orgânicos (Singh, Sharma & Banerjee 2002, p. 348), etc.

Estes compostos transferem os contaminantes não solúveis, da superfície do solo para a fase aquosa (Venturini et al. 2008, p. 364), onde serão posteriormente destruídos através de micro-organismos.

Disto é exemplo o trabalho de Hanna e seus colaboradores (Venturini et al. 2008, p. 364) que utilizou as CDs para a despoluição de solos contaminados com hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, em áreas industriais. Estes investigadores concluíram que a utilização de CDs levava a um aumento da extração deste tipo de hidrocarbonetos em cerca de 200 vezes.

### 2.1.3- Alimentação

As CDs encontram uma grande aplicação na indústria da alimentação. Esta família de oligossacarídeos cíclicos mostrou ser capaz de remover componentes indesejáveis, preservar o sabor, proteger contra a decomposição oxidativa, prevenir as contaminações provenientes dos alimentos, etc. A complexação de CDs com agentes adoçantes como aspartame constitui um exemplo da estabilização e melhoria do sabor por esta via (Singh, Sharma & Banerjee 2002, p. 351).

### 2.1.4- Química Analítica

É possível aplicar as CDs em diversos métodos analíticos, como cromatografia gasosa, cromatografia líquida de alta eficiência, eletroforese capilar, cromatografia em

camada fina e eletrocromatografia capilar, possibilitando assim a identificação de diferentes espécies químicas (Venturini et al. 2008, p. 364).

Solms e Egli foram os pioneiros, em 1965 (Venturini et al. 2008, p. 365), na utilização de uma resina com CD ligada com epícloridrina na técnica de cromatografia líquida de alta eficiência, para a identificação de diversos compostos.

Uma vez que a quiralidade é uma característica de enorme importância em processos biológicos e químicos, em 1988 Koenig (Venturini et al. 2008, p. 364) descreveu a utilização de CDs como fase estacionária numa coluna quiral, no processo analítico de cromatografia gasosa.

Nos últimos anos a eletroforese capilar tem sido utilizada como principal método para a separação quiral, recorrendo à aplicação de CDs como seletores.

### 2.1.5- Indústria Têxtil

As CDs podem ser consideradas como uma nova classe de produtos auxiliares para a indústria têxtil, encontrando aplicações nos processos de lavagem, tingimento e acabamento (Buschman et al. 1998, p. 556). A introdução de novos auxiliares torna-se viável quando estes obedecem a determinados requisitos, tais como serem utilizados em baixas concentrações, serem biodegradáveis e não afetarem a qualidade dos efluentes têxteis (Andreaus et al. 2010, p. 931). Estes pré-requisitos são cumpridos pelas CDs, pelo que têm sido utilizadas para melhorar o rendimento de processos têxteis, para melhorar a uniformidade da cor, para aumentar o rendimento colorístico, para diminuir a quantidade de corante perdido nas águas residuais e também para modificar os materiais têxteis, através de processos de acabamento, conferindo-lhes propriedades específicas.

A aplicação de CDs no acabamento de materiais têxteis resulta na modificação superficial das fibras. A possibilidade de o fazer de forma permanente pode implicar a sua ligação covalente às fibras. Naturalmente, essa ligação depende da natureza química das fibras têxteis e do derivado de CD usado.

Há basicamente duas estratégias para efetuar essa ligação permanente: usando derivados de CD com grupos reativos capazes de reagir com o substrato ou usar agentes reticulantes como intermediários que promovam a ligação CD-substrato, sem comprometer o desempenho das CDs enquanto encapsuladoras de substâncias cuja

libertação se quer modular (Grechin, Buschmann & Schollmeyer 2007, p. 161; Buschman et al. 1998, p. 556).

Tendo em vista a modificação por via química dos substratos têxteis, têm sido usados derivados de CD com grupos monoclorotriazina cuja ligação às fibras se estabelece de forma semelhante ao que acontece com os corantes reativos. No entanto, apesar dos bons resultados conseguidos e da facilidade de utilização deste tipo de CD, problemas de produção parecem justificar a sua retirada do mercado para uso industrial. Assim a atenção dos investigadores volta-se novamente para o desenvolvimento de novos processos ou para a otimização dos existentes baseados no uso de reticulantes. Neste contexto, a utilização de ácidos policarboxílicos como o ácido cítrico, parece ser promissora na ligação de derivados hidroxipropilados e metilados de  $\beta$ -CD a materiais como a poliamida (Bendak, Allam & Gabry 2010, p. 6).

## 2.2- Modificação da poliamida 6.6

A poliamida 6.6, também conhecida como *nylon*, é uma fibra sintética cujos monómeros se ligam por ligações peptídicas. Estabelece também ligações de hidrogénio assim como ligações de Van der Waals. Esta fibra é formada através da reação de condensação entre o ácido adípico e a hexametilenodiamina. A figura 3 ilustra a síntese da poliamida 6.6.

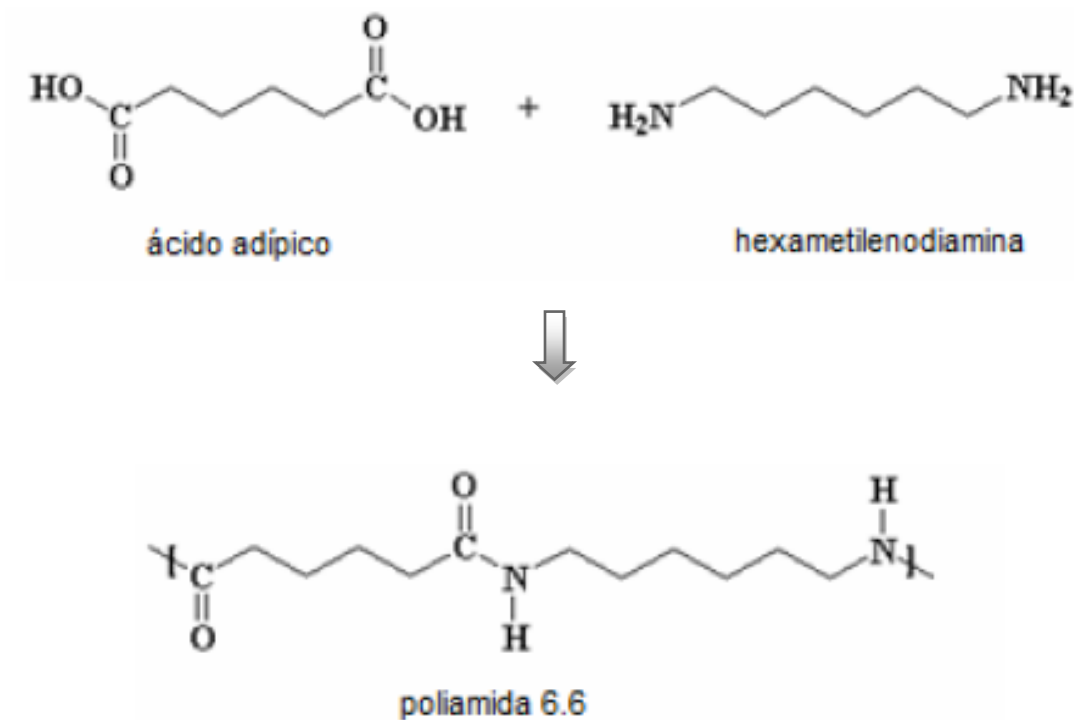


Figura 3 - Síntese da poliamida 6.6 (adaptado de Silva 2002, p. 14)

A PA 6.6 possui excelente isolamento térmico/elétrico, boa resistência a agentes químicos, elevado alongamento à ruptura e elevada tenacidade. No entanto, apresenta uma baixa capacidade de absorção de água, uma vez que possui um reduzido número de grupos funcionais, -COOH e -NH<sub>2</sub> nos extremos da macromolécula.

Vários estudos foram feitos com o intuito de modificar a superfície da poliamida. Normalmente a modificação química resulta da copolimerização de enxerto de monómeros, como o ácido acrílico, alterando dessa forma as propriedades da poliamida, nomeadamente em termos de hidrofiliidade (Makhlouf, Marais & Roudesli 2007, p. 5521).

Um dos processos de modificação superficial das fibras de poliamida consiste na descarga plasmática de dupla barreira dielétrica (Oliveira, Souto & Carneiro 2010, p. 1). Através dos efeitos físicos e químicos deste processo conseguiu-se obter uma maior hidrofiliidade das fibras, refletindo-se esse resultado no aumento do rendimento do tingimento.

Outro dos trabalhos desenvolvidos consistiu na aplicação de um laser de dióxido de carbono, originando alterações morfológicas e químicas na superfície da poliamida. A aplicação desta técnica permite uma maior difusão do corante na fibra (Alonso 2006, p. 2), uma vez que aumenta o número de locais na superfície para onde o corante difundir.

Um trabalho diferente dos anteriores foi também realizado com o intuito de modificar quimicamente a poliamida. Usando *Terephthaloyl-biscaprolactam*, foi possível acoplar este composto ao substrato têxtil e assim obter novas propriedades (Lu et al. 2011, p. 350). Com este estudo concluiu-se que *Terephthaloyl-biscaprolactam* foi um bom extensor de cadeia, verificando-se que à medida que aumentava a cadeia de PA o grau de cristalinidade diminuía e a estabilidade térmica melhorava.

Jackeray et al. (2010, p. 1700) estudaram a modificação da superfície da poliamida utilizando metacrilato de glicidil. Neste processo de copolimerização de enxerto foi utilizado o tiosulfato de sódio e persulfato de potássio como iniciadores do sistema de oxidação-redução, criando assim locais ativos na poliamida. O objetivo do trabalho era a imobilização de anticorpos para diversas aplicações biomédicas.

### 2.2.1- Modificação da poliamida 6.6 com ciclodextrinas

A modificação da poliamida 6.6 com ciclodextrinas tem sido objeto de estudo por parte de vários investigadores.

Ghoul et al. (2007, p. 47) estudaram o acabamento da poliamida com ciclodextrinas, utilizando como agente de reticulação o ácido cítrico. A caracterização físico-química das fibras de poliamida modificadas revelou um aumento da hidrofiliabilidade da fibra.

A avaliação química, biológica e microbiológica de malhas de poliamida modificadas com CDs (Ghoul et al. 2008, p. 1392) foi outro dos estudos realizados após polimerização entre o ácido cítrico e as CDs. O copolímero formado entre os componentes anteriormente mencionados aderiu posteriormente à poliamida e permitiu adsorver um antibiótico, a ciprofloxacina, conferindo-lhe as propriedades bioativas desejadas. Com este estudo, para além da melhoria da hidrofiliabilidade, demonstrou-se a eficácia desta estratégia de funcionalização no desenvolvimento de materiais para aplicação na área de biomateriais e têxteis medicinais.

A melhoria das propriedades antimicrobianas da poliamida foi também estudada, considerando diversos parâmetros, como concentração da CD, temperatura de termofixação, solidez do tecido à lavagem e ao suor ácido e alcalino. (Bendak, Allam & Gabry 2010, p. 6). Também neste exemplo, o processo de acabamento utilizado ocorreu devido à polimerização entre as CDs e o ácido cítrico, formando um polímero reticulado que aderiu à superfície das fibras de poliamida. Após a impregnação das CDs na poliamida, esta foi tratada com sal quaternário de amónio conferindo-lhe atividade antimicrobiana.

Gawish e colaboradores descreveram a modificação da poliamida conferindo-lhe propriedades biocidas através de aplicação de CD cuja cavidade incorporava os compostos ativos (Gawish et al. 2006, p. 2586). Estes investigadores usaram um sistema redox,  $K_2S_2O_8/CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , para promover a criação de locais ativos no substrato têxtil.

No presente trabalho pretendeu-se funcionalizar a poliamida 6.6 usando um catalisador industrial, Condensol FC, que contém na sua composição ácido cítrico para promover a reticulação de CDs na superfície do material. O copolímero assim formado irá aderir às fibras de poliamida (Martel et al. 2002, p. 443).

A figura 4 apresenta a poliesterificação entre o ácido policarboxílico e as CDs.

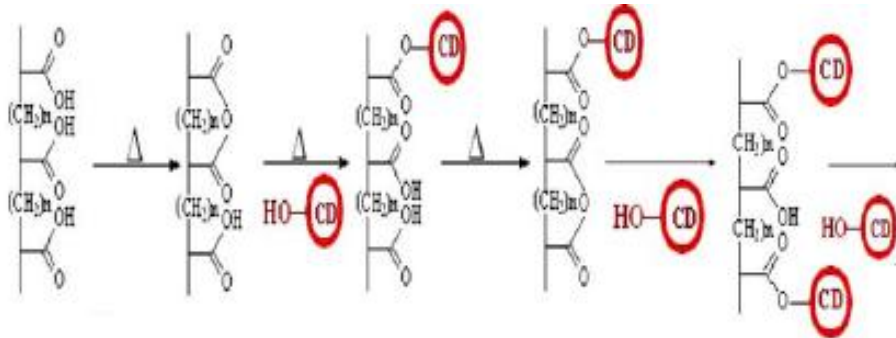


Figura 4 - Reação de polimerização entre o ácido policarboxílico e as CDs (adaptado de Ghoul et al. 2007, p. 49)



### 3- Procedimento Experimental

Os derivados de ciclodextrina usados, metilado (M-CD) e hidroxipropilado (HP-CD) foram fornecidas pela *Wacker Chemie* (Espanha).

Nas figuras 5 e 6 são apresentadas as estruturas químicas dos dois derivados comerciais de  $\beta$ -ciclodextrina referidos anteriormente.

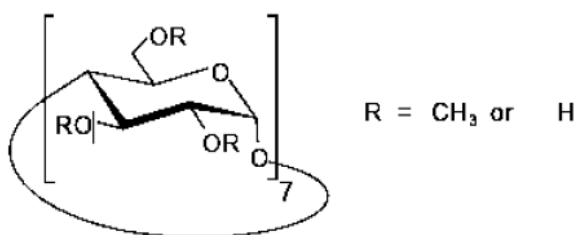


Figura 5 - Estrutura química da metil- $\beta$ -ciclodextrina (M-CD) (adaptado de Sá 2008, p. 66)

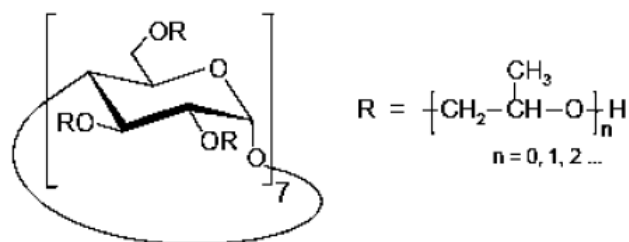


Figura 6 - Estrutura química da 2-hidroxipropil- $\beta$ -ciclodextrina (HP-CD) (adaptado de Sá 2008, p. 66)

#### 3.1- Modificação da PA 6.6 com M-CD e HP-CD

##### 3.1.1- Processo de aplicação das CDs

Para modificar a poliamida 6.6 procedeu-se à aplicação de dois derivados de CDs, estudando-se o efeito da concentração de M-CD e HP-CD e a influência da temperatura e tempo de fixação no rendimento da reação.

###### ❖ 3.1.1.1- Materiais

Utilizou-se como substrato têxtil um tecido 100% poliamida 6.6, com 97,1 g/m<sup>2</sup> (determinado de acordo com a norma EN ISO 139:1996).

###### ❖ 3.1.1.2- Reagentes

Para o processo de aplicação das CDs utilizaram-se o Kieralon B (detegente/molhante) fornecido pela BASF (Portugal), Condensol FC (catalisador à base de ácido cítrico) fornecido pela BASF (Portugal), e os derivados M-CD e HP-CD, acima descritos.

## ❖ 3.1.1.3- Metodologia experimental

As amostras de poliamida a tratar foram previamente ensaboadas numa solução contendo 2g/L de Kieralon B durante 20 minutos à temperatura de 80°C. De seguida, lavaram-se com água abundante e secaram-se a 100°C durante 3 minutos.

Prepararam-se duas soluções com M-CD e duas soluções com HP-CD, cuja composição se encontra detalhada na tabela 1. Fez-se também variar a concentração do catalisador conforme descrito na tabela 1.

Tabela 1 - Soluções preparadas com os dois derivados de  $\beta$ -ciclodextrina

Solução	Condensol FC (mL)	HP-CD (g)	M-CD (g)	V final completado com água destilada (mL)
1	50	1,5038	-	500
2	50	-	1,5037	
3	100	3,0013	-	
4	100	-	3,0105	

Procedeu-se à impregnação das amostras de poliamida com estas soluções no “Foulard” (figura 7), utilizando-se para o efeito uma taxa de expressão de 70%. Após a impregnação, secaram-se as amostras na “Râmola” (figura 8), durante 90 segundos a uma temperatura de 100°C. De seguida, as amostras foram termofixadas em diferentes condições de temperatura e tempo de tratamento, nomeadamente 160°C, 170°C, 180°C e 190°C durante 30s, 60s, 90s e 120s. Algumas das amostras impregnadas com as soluções 1 e 2 foram termofixadas a 140°C e 150°C durante períodos de tempo mais longos, (5min, 10min e 15min).



Figura 7 - Foulard



Figura 8 - Râmola

### 3.1.2- Quantificação das CDs com capacidade de encapsulação fixadas

Para a quantificação das CDs fixadas e com capacidade de formar complexos de inclusão foi utilizado o indicador fenolftaleína (adaptado de Chao-Xia & Shui-Lin 2003, p. 15; Wang et al. 2011, p. 1533; Zhao et al. 2011, p. 3; Cadena et al. 2009, p. 1063).

#### ❖ 3.1.2.1- Reagentes

Os reagentes utilizados foram o carbonato de sódio, hidrogenocarbonato de sódio, fenolftaleína e etanol fornecidos pela Sigma-Aldrich (Portugal).

#### ❖ 3.1.2.2- Metodologia experimental

Preparou-se uma solução tampão de pH 10,5, dissolvendo 105,6164g de carbonato de sódio e 16,8055g de hidrogenocarbonato de sódio em água destilada até perfazer um volume de 2000mL.

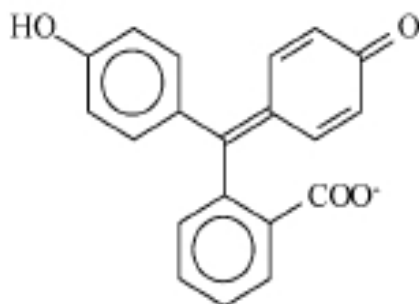


Figura 9 - Estrutura molecular da fenolftaleína a pH 10,5 (adaptado de Zhao et al. 2011, p. 3)

Preparou-se uma solução com  $1,06 \times 10^{-4}$  g/L de fenolftaleína tamponada a pH 10,5. Procedeu-se à leitura da sua absorvância a 553nm no espectrofotómetro UV/VIS. A solução foi preparada em tampão de pH 10,5 uma vez que nestas condições a fenolftaleína apresenta a estrutura quinoide conjugada de cor púrpura (Wang et al. 2011 p. 1534) com máxima absorção no comprimento de onda atrás referido (figura 9).

As amostras preparadas no ponto 3.1.1.3 com o peso de 1,5g cada, foram de seguida colocadas nos copos do equipamento “Ahiba” (figura 10), juntamente com 25mL da solução de fenolftaleína acima preparada à temperatura de 25°C, permanecendo nestas condições durante 150 minutos. Concluído o tratamento retiraram-se as amostras do banho e determinou-se a absorvância de cada solução ao comprimento

de onda de 553nm no espectrofotômetro UV/VIS (figura 11). A concentração das soluções foi determinada através da curva de calibração da fenolftaleína (figura 12), previamente preparada em condições análogas às experimentais.

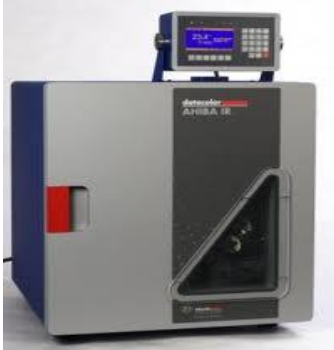


Figura 10 – Ahiba



Figura 11 – Espectrofotômetro

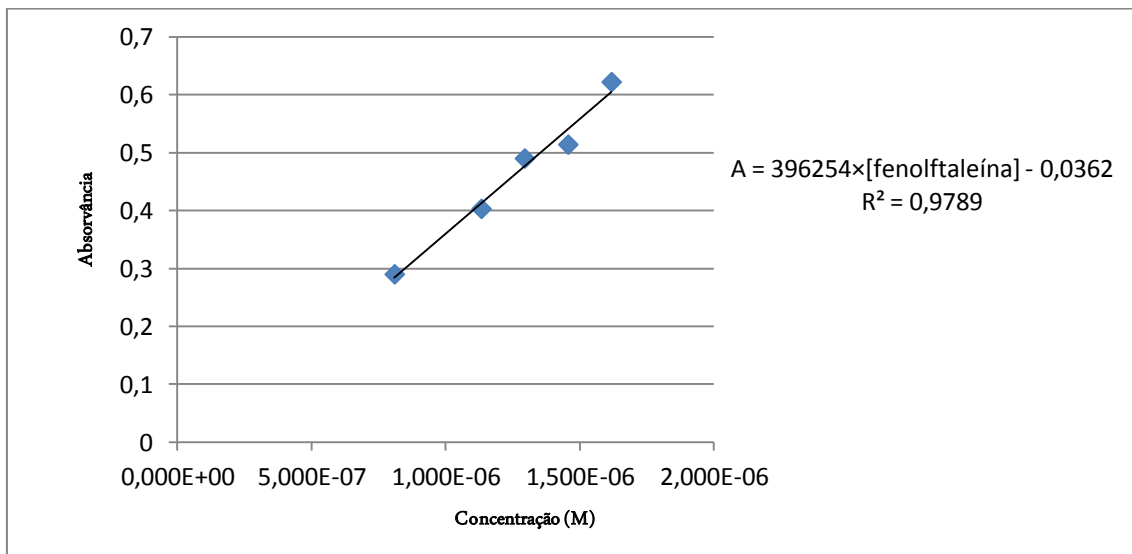


Figura 12 – Curva de calibração da fenolftaleína

### 3.1.3- Avaliação da capacidade de recarga da PA modificada

Após a quantificação das CDs fixadas na poliamida seguiu-se a avaliação da sua capacidade de recarga. Para tal, tratou-se um conjunto de amostras de poliamida com as soluções 1 e 2 anteriormente preparadas, utilizando as melhores condições determinadas no ponto 3.1.1.3.

#### ❖ 3.1.3.1- Metodologia experimental

De cada uma das amostras tratadas foram recortados 2 círculos, cada um com 1,5g de peso.

Cada um dos conjuntos de 2 amostras recortadas foi de seguida colocado num copo do equipamento “Ahiba” com 50mL de solução de fenolftaleína com pH 10,5.

Colocaram-se os vários copos no equipamento “Ahiba” em agitação, nas seguintes condições experimentais: 50 rotações por minuto, durante 150 minutos à temperatura de 25°C. Concluído o tratamento, retiraram-se as amostras do banho e determinou-se a absorvância das soluções ao comprimento de onda de 553nm no espectrofotómetro UV/VIS.

Após a recolha dos conjuntos de 2 amostras retiradas de cada uma das soluções, ensabou-se apenas uma delas numa solução contendo 2g/L de Kieralon B à temperatura de 40°C durante 20 minutos. Efetuou-se de seguida novo tratamento com a solução de fenolftaleína nas amostras ensaboadas e não ensaboadas, em condições análogas, procedendo-se no final à avaliação da absorvância registada por cada solução ao comprimento de onda de 553nm.

A figura 13 abaixo apresentada esquematiza o procedimento anteriormente descrito.

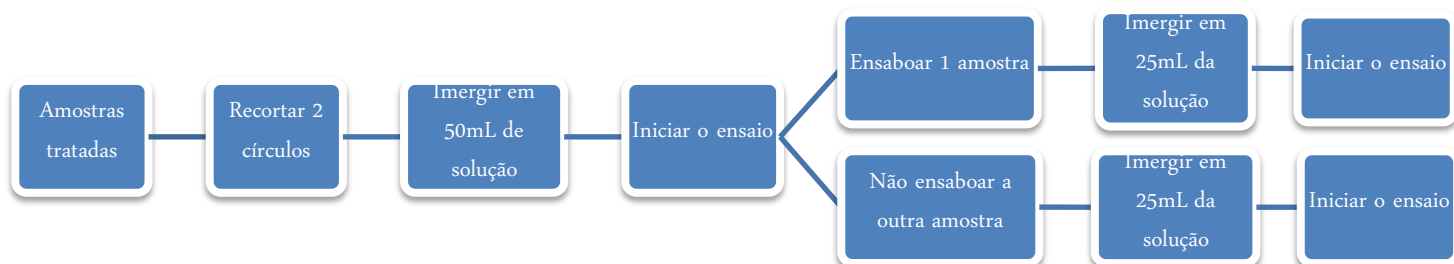


Figura 13 - Procedimento experimental

### 3.1.4- Caracterização dos materiais

As amostras de poliamida tratadas e não tratadas foram analisadas por Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier, FTIR-ATR, (figura 14) tendo no final sido traçado o espectro respetivo.



Figura 14 - FTIR-ATR, (AVATAR)

As condições de ensaio foram as seguintes:

- Correção: ATR
- Cristal: seleneto de zinco
- Resolução:  $32\text{cm}^{-1}$
- Número de varrimentos: 60

As amostras tratadas foram ainda testadas em relação às suas propriedades de resistência à rutura e alongamento, de acordo com a Norma ASTM D5035, para avaliar a influência do tratamento nas propriedades mecânicas do material.

Considerou-se ainda o aspeto das amostras, relativamente à cor (amarelecimento) e toque.

## 4- Análise e Discussão de Resultados

### 4.1- Modificação da PA 6.6 com M-CD e HP-CD

#### 4.1.1- Quantificação das CDs com capacidade de encapsulação fixadas

A fixação das CDs na poliamida foi efetuada nas diversas condições, fazendo variar os principais parâmetros do processo, nomeadamente, concentração de CD, concentração de catalisador, temperatura e tempo de reticulação. Na tabela 2 resumem-se as condições testadas inicialmente.

Tabela 2 - Condições iniciais de aplicação e fixação das

Preparação das soluções				Condições de fixação		
Solução	Condensol FC (mL)	HP-CD (g)	M-CD (g)	Volume final (mL)	Temperatura (°C)	Tempo (s)
1	50	1,5038	-	500	160,170, 180 e 190	30,60, 90 e 120
2	50	-	1,5037			
3	100	3,0013	-			
4	100	-	3,0105			

A quantificação de CD fixada na poliamida baseou-se na conhecida capacidade de formação de complexos de inclusão 1:1 ciclodextrina/fenolftaleína, nas condições testadas (Cadena et al. 2009, p. 1064; Wang et al. 2011, p. 1534). Nestas condições, a fenolftaleína livre apresenta uma cor púrpura intensa mas a forma complexada (complexo 1:1) é incolor.

A figura 15 apresenta as estruturas dos complexos formados entre a fenolftaleína e as CDs.

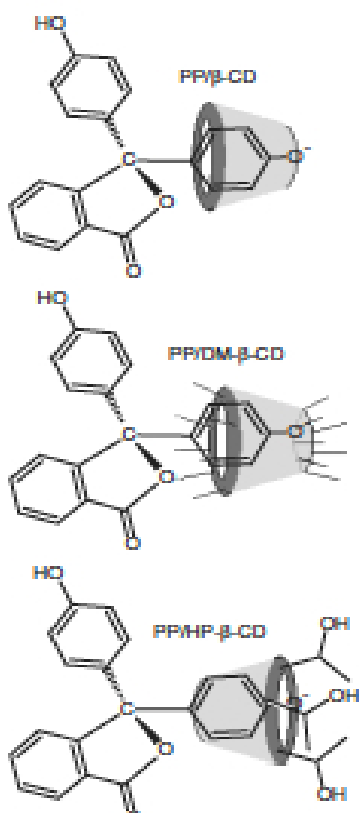


Figura 15 - Encapsulamento da fenolftaleína nas CDs (adaptado de Wang et al. 2011, p. 1535)

Para tal determinou-se a quantidade de fenolftaleína esgotada das soluções de tratamento (encapsuladas nas CDs), usando a curva de calibração descrita nos materiais e métodos para converter os valores de absorvância lida em valores de concentração. Determinaram-se por esta via o número de moléculas de fenolftaleína encapsuladas, e uma vez que o complexo é 1:1, estas correspondem às moléculas de CD fixadas na poliamida capazes de encapsular.

Para o cálculo da concentração de CD fixada na poliamida utilizou-se a seguinte equação:

$$[CD] = \frac{\left(\frac{A_T + b}{m}\right) \times V_{\text{fenolftaleína}}}{m_{PA}}$$



[CD] – concentração de ciclodextrina (mol/g)

$A_T$  – diferença entre a absorvância inicial e final da solução de tratamento

b – ordenada na origem

m – declive

$V_{\text{fenolftaleína}}$  – volume da solução de fenolftaleína utilizado em cada ensaio (L)

$m_{PA}$  – massa de poliamida introduzida em cada ensaio (g)

Esta abordagem de quantificação das CDs no material capazes de encapsular é uma característica de inovação deste trabalho. O habitual é fazer esta quantificação por diferença de peso das amostras tratadas e não tratadas, um método pouco preciso uma vez que nada esclarece acerca da fixação das CDs com capacidade complexante.

Os resultados obtidos, traduzidos na concentração de CD fixada na poliamida encontram-se representados nas figuras 16 a 19.

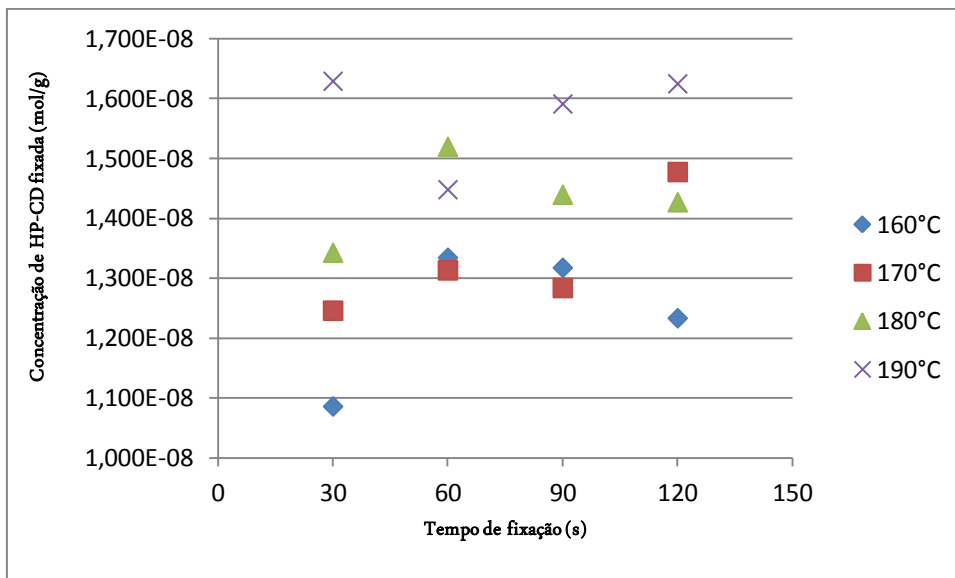


Figura 16 - Efeito da temperatura na fixação da HP-CD (solução 1 - diluição 1:10)

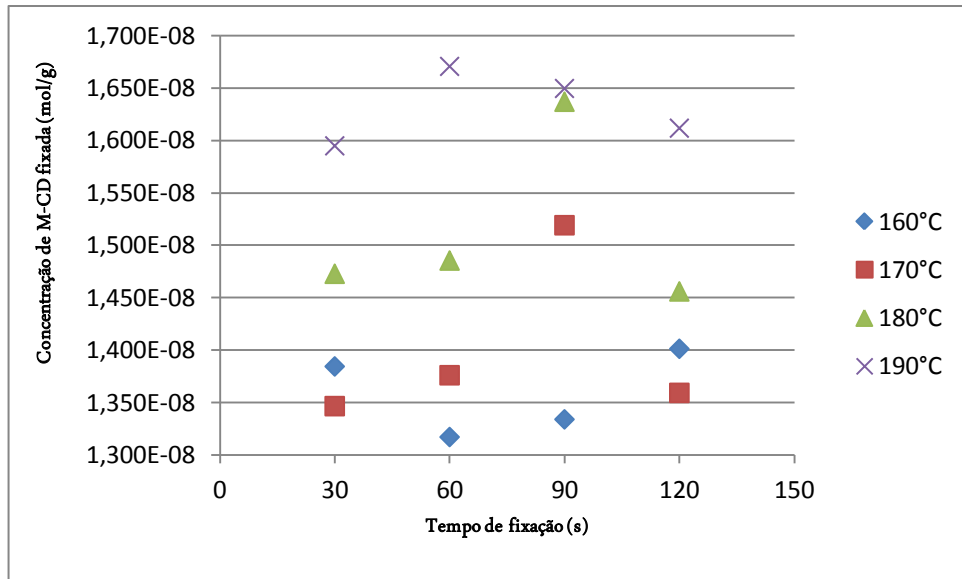


Figura 17 - Efeito da temperatura na fixação da M-CD (solução 2 - diluição 1:10)

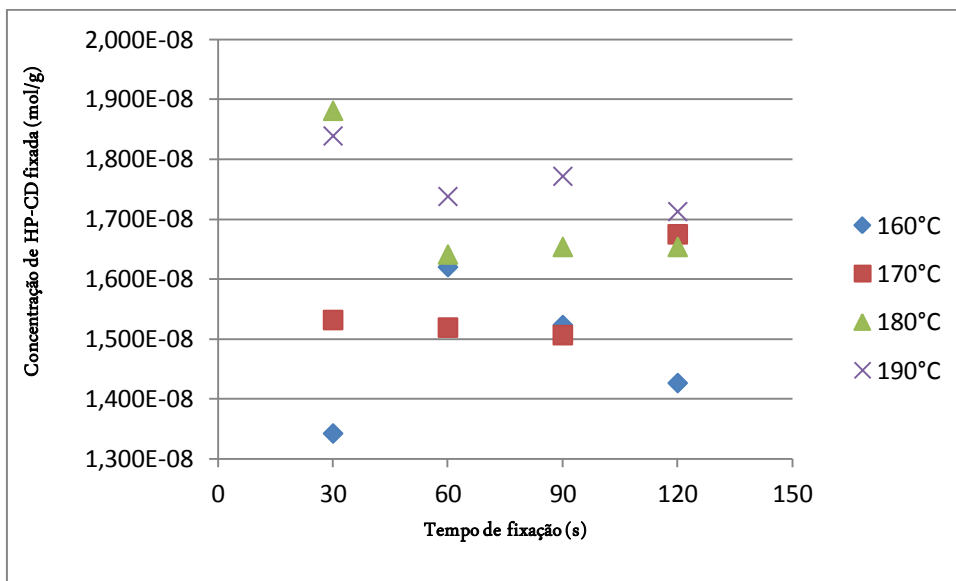


Figura 18 - Efeito da temperatura na fixação da HP-CD (solução 3 - diluição 1:5)

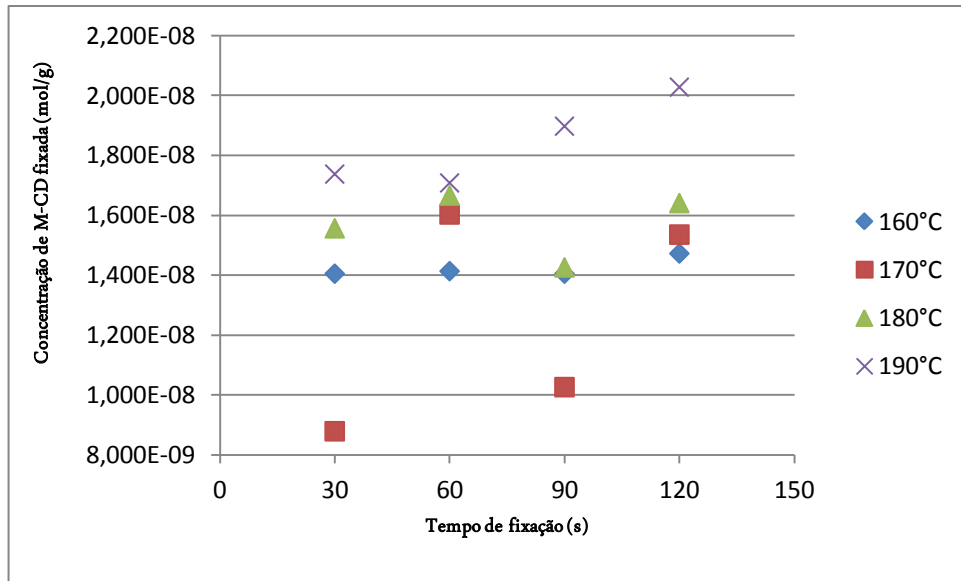


Figura 19 - Efeito da temperatura na fixação da M-CD (solução 4 - diluição 1:5)

Analisando os resultados obtidos verifica-se que no caso da aplicação da HP-CD o rendimento da reação é diretamente proporcional ao aumento da temperatura. Constatase ainda que tempos de tratamento superiores a 30s não se traduzem em melhorias significativas ao nível do rendimento obtido.

Por outro lado, o aumento para o dobro da concentração de CD e catalisador inicial produz um aumento da concentração de CD fixada na ordem de 12%, nas melhores condições testadas. Assim, em função dos resultados obtidos não será economicamente justificável o uso de concentrações tão elevadas, assumindo-se por isso como melhores condições de tratamento a concentração mais baixa utilizada e a temperatura de fixação de 190°C.

Relativamente à fixação da M-CD observa-se que os resultados obtidos seguem a mesma linha de tendência da HP-CD. No entanto, para concentrações de CD mais elevadas, o aumento do tempo de tratamento traduz-se num aumento do rendimento de reação.

Por outro lado, aumentar a concentração inicial de reagentes para o dobro apenas se traduz num aumento de aproximadamente 15% de CD fixada para as melhores condições de aplicação.

Apesar do rendimento obtido com a temperatura mais alta de termofixação ser superior, verificou-se que as amostras tratadas aparentavam um amarelecimento significativo, indiciando degradação da fibra. Esse efeito era notório nas amostras termofixadas acima de 160°C (figura 20). Além disso, apresentavam alterações relativamente ao toque.

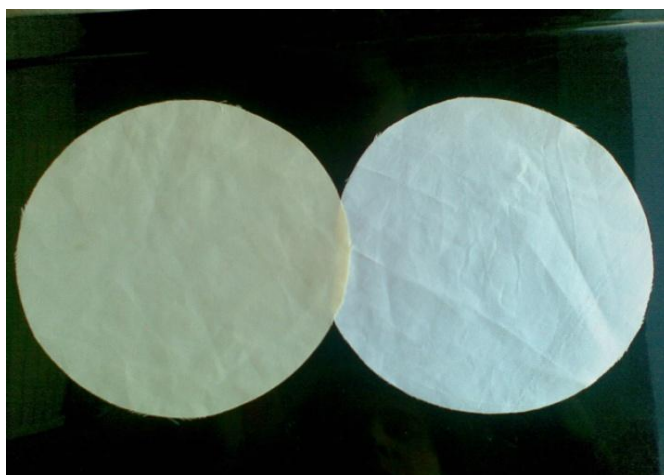


Figura 20 - Amostras termofixadas a diferentes temperaturas (190°C e 150°C respetivamente)

Avaliaram-se ainda as propriedades mecânicas das amostras tratadas segundo diferentes condições, de tempo e temperatura, no sentido de perceber se o amarelecimento era acompanhado por perda de resistência do material. Os testes de resistência à ruptura e alongamento foram feitos de acordo com a Norma ASTM D5035 e mostraram que todas as amostras apresentavam degradação significativa das suas propriedades mecânicas.

Assim, decidiu-se realizar um novo conjunto de ensaios, baixando a temperatura e aumentando significativamente o tempo de tratamento. Neste caso apenas se utilizaram as soluções de derivados de CD mais diluídas, 1 e 2, uma vez que o aumento da concentração de CD não havia produzido melhorias significativas no rendimento do processo. As novas condições testadas encontram-se descritas na tabela 3.

Tabela 3 - Condições posteriores de fixação das CDs

Preparação das soluções					Condições de fixação	
Solução	Condensol FC (mL)	HP-CD (g)	M-CD (g)	Volume final (mL)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
1	50	1,5038	-	500	140 e 150	5, 10 e 15
2	50	-	1,5037			

Testaram-se temperaturas de 140°C e 150°C e tempos de fixação de 5, 10 e 15 minutos. Os resultados obtidos, traduzidos na concentração de CD fixada na poliamida encontram-se representados nas figuras 21 e 22.

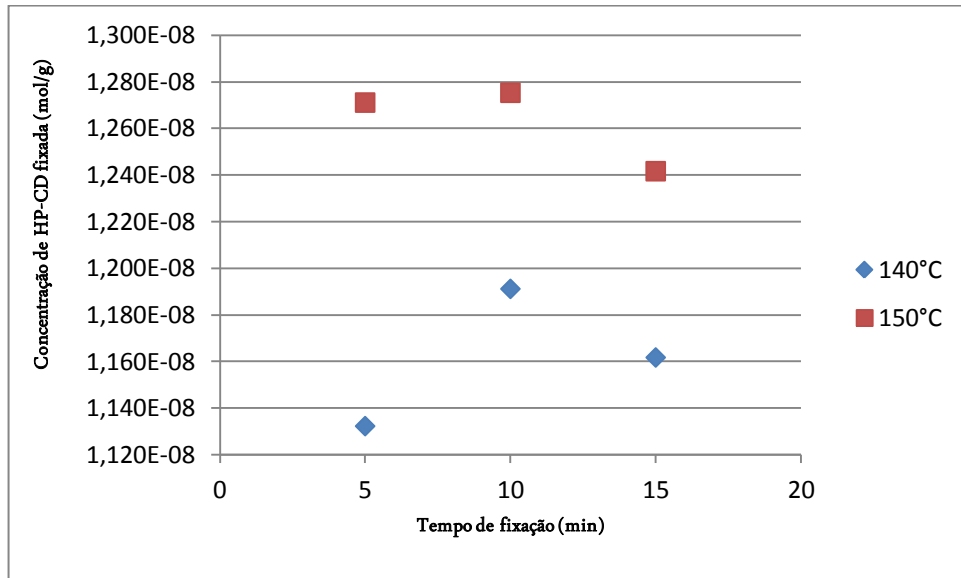


Figura 21 - Efeito da temperatura na fixação da HP-CD (solução 1 - diluição 1:10)

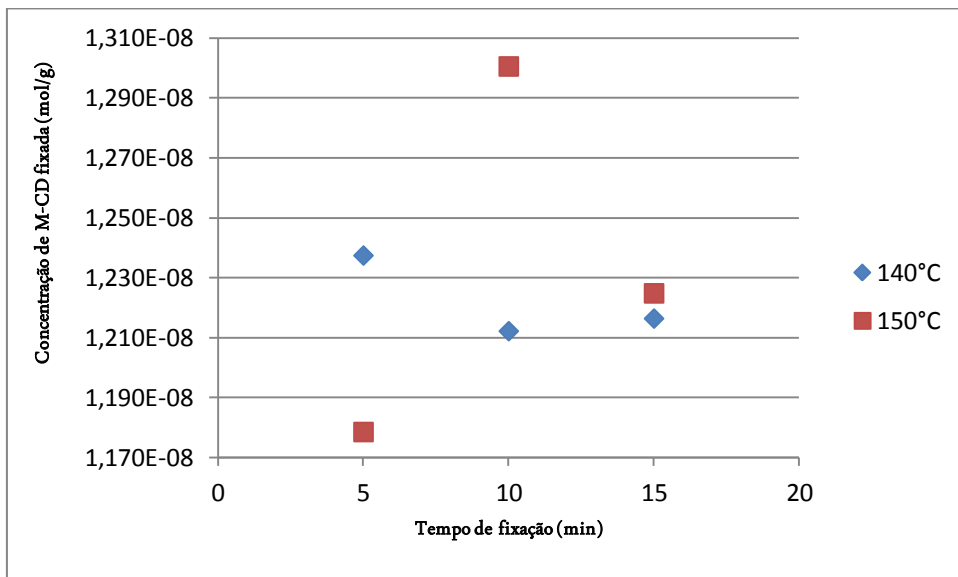


Figura 22 - Efeito da temperatura na fixação da M-CD (solução 2 - diluição 1:10)

Analisando os resultados obtidos na aplicação da HP-CD verifica-se que a utilização de tempos de fixação superiores a 5 minutos não se traduzem em melhorias significativas no rendimento do processo, para as melhores condições.

De uma forma geral, o aumento da temperatura traduz-se num aumento de fixação de CD, independentemente do tipo de CD aplicado.

Apesar do rendimento obtido nestas condições ser inferior ao obtido com as condições de termofixação mais drásticas acima apresentadas, (160°C a 190°C) a melhoria significativa no aspeto das amostras (ausência de amarelecimento) e consequente preservação das propriedades mecânicas do material, levaram a que se definissem estas condições como as melhores para a funcionalização da poliamida 6.6.

Sendo assim, os melhores resultados foram obtidos nos processos de impregnação com M-CD, quando a fixação ocorreu a uma temperatura de 150°C durante 10 minutos. Nestas condições, a concentração de M-CD fixada situou-se nos  $1,3 \times 10^{-8}$  mol/g.

Nota: Os cálculos relativos à determinação da concentração de CDs, assim como os valores de absorvância das soluções analisadas encontram-se referenciados no anexo A, nas tabelas A1 a A6.

#### 4.1.2- Avaliação da capacidade de recarga da PA modificada

A avaliação da capacidade de recarga das CDs fixadas na poliamida foi efetuada através de sucessivos processos de encapsulação de fenolftaleína nas cavidades das moléculas de CDs disponíveis. Assim, começou por se fazer um primeiro tratamento com fenolftaleína, quantificando a extensão da ligação através da medição do esgotamento de fenolftaleína do banho. De seguida parte das amostras tratadas foram ensaboadas tendo como objetivo a remoção da fenolftaleína complexada.

As amostras ensaboadas foram de seguida submetidas a novo tratamento com solução de fenolftaleína de concentração igual à utilizada no primeiro ensaio, tendo em vista avaliar a disponibilidade das CDs para encapsular novas moléculas de fenolftaleína.

Comparou-se ainda a capacidade de encapsulação das amostras ensaboadas e não ensaboadas, tendo-se verificado como provam os resultados da tabela 4, que as amostras ensaboadas exibiam uma capacidade de complexação significativamente superior, demonstrando que durante o ensaboamento houve fenolftaleína que foi libertada deixando CDs disponíveis para nova encapsulação.

Tabela 4 – Absorvâncias obtidas a partir dos diversos ensaios

<b>Absorvância da solução de fenolftaleína para o ensaio inicial e posterior</b>	<b>Ensaio inicial</b>	<b>Absorvância da solução após tratamento</b>	<b>Ensaio posterior</b>	<b>Absorvância da solução após tratamento</b>
0,955	Amostras impregnadas com HP-CD	0,725	Amostra ensaboada	0,796
			Amostra não ensaboada	0,888
	Amostras impregnadas com M-CD	0,727	Amostra ensaboada	0,800
			Amostra não ensaboada	0,894



#### 4.1.3- Caracterização dos materiais

A análise de poliamida 6.6 por Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier resulta num espectro semelhante ao apresentado na figura 23, cuja análise se apresenta na tabela 5.

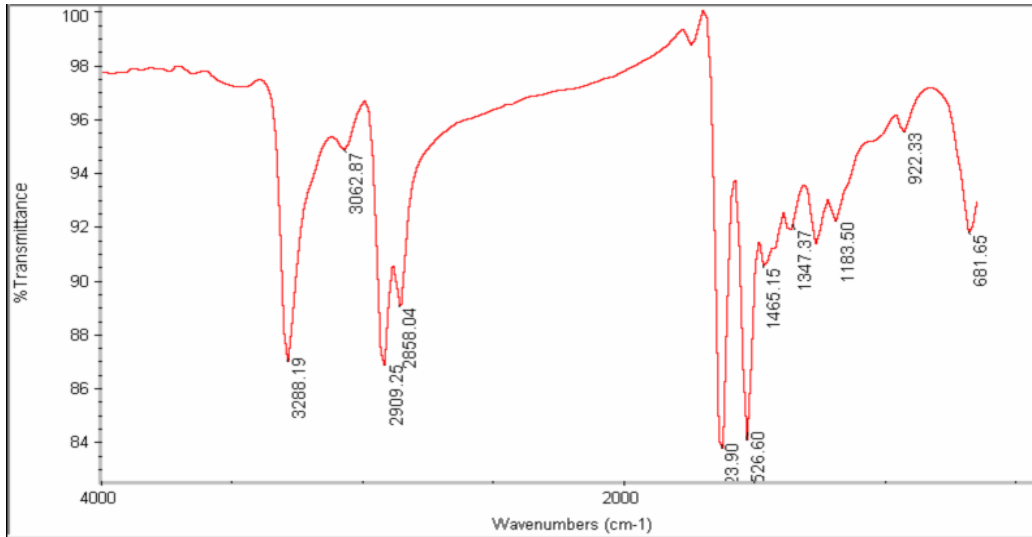


Figura 23 - Espectro FTIR da PA 6.6

Resultado da sua estrutura química evidenciam-se nesta caracterização as bandas espectrais referentes ao estiramento das ligações N-H, C-H e C=O, respetivamente a  $3288\text{cm}^{-1}$ ,  $2909\text{cm}^{-1}$ , e  $1623\text{cm}^{-1}$ , assim como a banda de deformação da ligação N-H a  $1526\text{cm}^{-1}$  (Charles et al. 2009, p. 27).

Tabela 5 - Análise do espectro correspondente à poliamida

Frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ligação	Caracterização da ligação
3288	(NH)	Estiramento
2909	(CH)	Estiramento
2858	(CH)	Estiramento
1623	(C=O amida)	Estiramento
1526	(NH amida)	Deformação
1465	(NH-CH <sub>2</sub> )	Deformação
1183	(C-CH)	Estiramento
922	(C-C)	Estiramento

As figuras 24 e 25 mostram as análises feitas através de FTIR-ATR às amostras de poliamida 6.6 tratadas com as soluções 1 e 2, respectivamente.

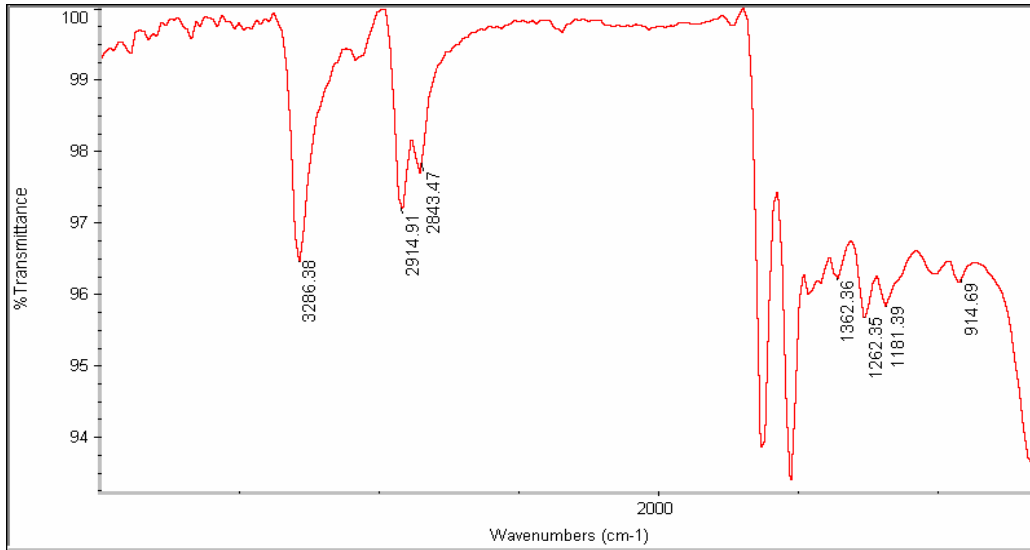


Figura 24 - Espectro FTIR da amostra tratada com a solução aquosa de HP-CD (1:10)

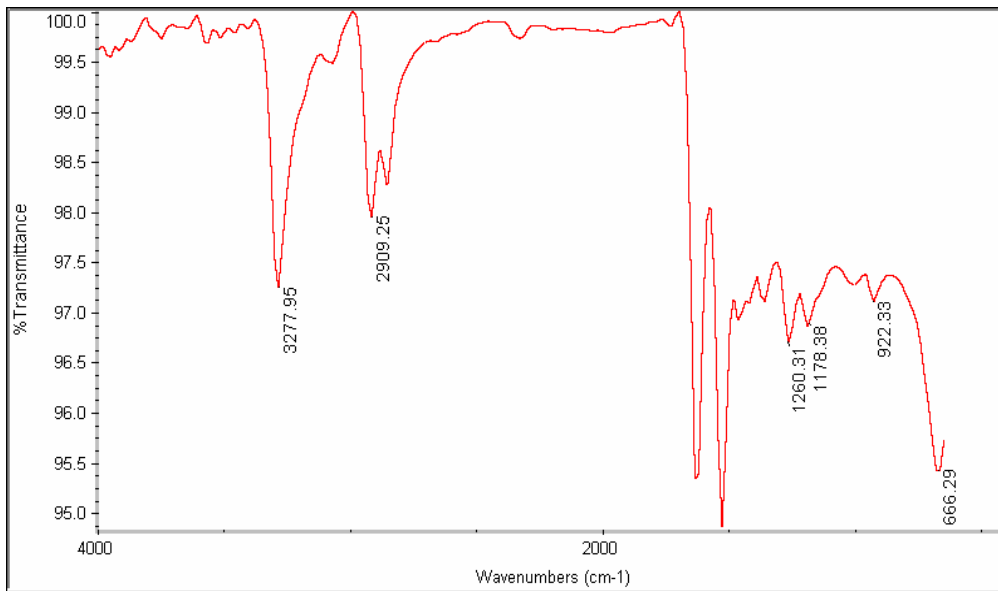


Figura 25 - Espectro FTIR da amostra tratada com a solução aquosa de M-CD (1:10)

A análise espectral de materiais sólidos por FTIR-ATR é frequentemente difícil, traduzindo-se em pequenas alterações espectrais. Regra geral, comparam-se os espectros das amostras modificadas com a amostra do material sem tratamento. Assim, comparando os espectros das figuras 24 e 25 com o espectro da poliamida padrão (figura 23) verificam-se alterações nas bandas de absorção entre  $2840\text{cm}^{-1}$  e  $2920\text{cm}^{-1}$  relativas à vibração de estiramento do grupo CH, comprovando dessa forma as modificações ocorridas pela introdução das CDs no material. As pequenas diferenças foram observadas nos valores de transmitância e na intensidade dos picos.

## **5- Conclusões e Perspetivas Futuras**

### **5.1- Conclusões**

A funcionalização da poliamida 6.6 foi conseguida usando HP-CD e M-CD juntamente com ácido cítrico como catalisador por um processo simples e facilmente reprodutível em ambiente industrial.

A avaliação da funcionalização foi feita através da complexação com a fenolftaleína, tendo este método demonstrado ser adequado e preciso na quantificação das CDs fixadas no material e com capacidade de encapsulação.

Ficou demonstrada a viabilidade de dotar a poliamida 6.6 de capacidade de libertar controladamente compostos usando as CDs como agente complexante.

Uma vez libertada a fenolftaleína complexada nas CDs, foi possível recarregá-las, podendo daí concluir-se a possibilidade de efetuar operações semelhantes com outros compostos desde que a sua estrutura permita a formação de complexos com este tipo de CDs.

Os resultados obtidos levam-nos a considerar promissora esta abordagem para a funcionalização de poliamida com compostos bioativos.

## 5.2- Perspetivas Futuras

A funcionalização de materiais têxteis com  $\beta$ -CDs tem frequentemente como objetivo último dota-los com a capacidade de complexar compostos bioativos. Atendendo às características únicas destes agentes encapsulantes, os suportes têxteis passam a ter a aptidão de modular a libertação destes agentes ativos atuando nas condições ambientais a que se sujeitam.

No trabalho desenvolvido e aqui apresentado, o propósito final da funcionalização da poliamida era desenvolver um suporte com capacidade de libertar controladamente um composto de origem natural, com propriedades vasoconstritoras, a escina. Ainda que os constrangimentos de tempo não tenham permitido evoluir nesta parte do trabalho, foi, contudo iniciada uma pesquisa bibliográfica acerca deste composto, das características químicas e bioatividade, das indicações farmacológicas assim como definida a estratégia de estudo para o estudo da encapsulação nas CDs livres e aplicadas na poliamida.

### 5.2.1- A Escina

A escina (figura 26) é considerada como o principal princípio ativo existente no extrato da Castanha-da-Índia, denominada *Aesculus hippocastanum* (*Hippocastanaceae*). Pode ser encontrada nas folhas, frutos, cascas, estando maioritariamente presente nas sementes. Desde há vários anos que tem sido considerada interessante para tratamento de diversos problemas como na insuficiência venosa crónica, edemas pós-operatórios e hemorróidas. É-lhe atribuída atividade anti-inflamatória e há no mercado formulações cosméticas que a incluem para combater a celulite (Donmez, Bozdogan & Kunt 2006, p. 1163).

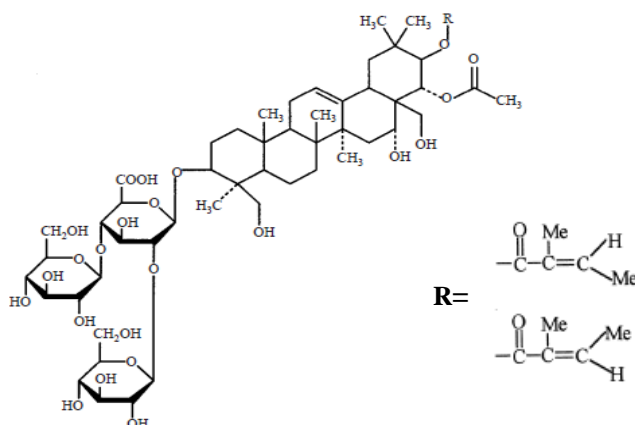


Figura 26 - Estrutura química da escina (adaptado de Sirtori 2011, p. 184)

Faz parte de um grupo de substâncias designado saponinas, constituído por compostos de elevada massa molecular, que incluem uma parte lipofílica, intitulada triterpeno ou esteroide, e uma parte hidrofílica constituída por um ou mais açúcares. A escina é considerada uma mistura natural de saponinas triterpeno (Costantini 1999, p. 728). Uma vez que a escina possui propriedades lipofílicas, a sua solubilidade em água é extremamente reduzida diminuindo assim a sua inclusão em formas farmacêuticas líquidas e semissólidas (Sirtori 2011, p. 183).

### 5.2.2- Avaliação da possibilidade de formação de complexos de inclusão entre a Escina e as $\beta$ -Ciclodextrinas

Pretendia-se proceder ao estudo de encapsulação da escina nas CDs estudadas. Assim, pensou-se num plano de trabalho com as seguintes tarefas:

- ❖ Estudos de solubilidade;
- ❖ Avaliação da encapsulação da escina com  $\beta$ -ciclodextrinas;
- ❖ Estudo da complexação do princípio ativo nas  $\beta$ -ciclodextrinas já fixadas no substrato;
- ❖ Definição das condições ideais de complexação (temperatura, pH, etc.);
- ❖ Desenvolvimento do processo de aplicação laboratorial;
- ❖ Otimização do(s) processo(s) de aplicação das  $\beta$ -ciclodextrinas ao substrato e posterior complexação da escina;
- ❖ Estudo da libertação controlada do princípio ativo complexado.

Atendendo a que a escina não apresenta absorção no UV/VIS e havendo necessidade do correto doseamento do composto em solução, pesquisaram-se as formas de proceder à sua quantificação. Nesse sentido, desenvolveu-se um protocolo de doseamento da escina (adaptado de Farmacopeia Brasileira (2010)), em que a quantidade de escina era determinada por espectroscopia no visível, a 540nm, depois de ter reagido durante 25 minutos a 60°C com uma solução ácida de cloreto de ferro (50mg de cloreto férrico hexahidratado em 125mL de ácido acético glacial e 125mL de ácido sulfúrico). Este método, à finalização desta dissertação encontrava-se em fase de validação.

Como trabalhos futuros, pretendia-se dar sequência ao trabalho acima descrito. Seria, ainda, interessante aplicar a funcionalização feita a outros substratos têxteis assim como a outros princípios bioativos.

## Referências Bibliográficas

- Alonso, H 2006, 'Estudo do Efeito do Tratamento por Laser de CO<sub>2</sub> nas Propriedades Superficiais de Fibras Sintéticas', Dissertação de Mestrado, Universidade do Minho.
  
- Andraus, J, Dalmolin, M, Junior, I, Barcellos, I 2010, 'Aplicação de Ciclodextrinas em Processos Têxteis', *Química Nova*, vol. 33, nº 4, pp. 929-937.
  
- Bendak, A, Allam, O, Gabry, L 2010, 'Treatment of Polyamides Fabrics with Cyclodextrins to Improve Antimicrobial and Thermal Stability Properties', *The Open Textile Journal*, vol. 3, pp. 6-13.
  
- Buschmann, H, Denter, U, Knittel, D, Schollmeyer, E 1998, 'The Use of Cyclodextrins in Textile Processes – An Overview', *Journal of The Textile Institute*, parte 1, nº 3, pp. 554-561.
  
- Buschmann, H, Knittel, D, Schollmeyer, E 2001, 'New Textile Applications of Cyclodextrins', *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, vol. 40, pp. 169-172.
  
- Buschmann, H, Schollmeyer, E 2002, 'Applications of Cyclodextrins in Cosmetic Products: A Review', *Journal of Cosmetic Science*, vol. 53, pp. 185-191.
  
- Cadena, P, Oliveira, E, Araújo, A, Montenegro, M, Pimentel, M, Filho, J, Silva, V 2009, 'Simple Determination of Deoxycholic and Ursodeoxycholic Acids by Phenolphthalein- $\beta$ -Cyclodextrin Inclusion Complex', *Lipids*, vol. 44, pp. 1063-1070.
  
- Chao-Xia, W & Shui-Lin, C 2004, 'Anchoring  $\beta$ -cyclodextrin to Retain Fragrances on Cotton by Means of Heterobifunctional Reactive Dyes', *Coloration Technology*, vol. 120, pp. 14-18.
  
- Constantini, A 1999, 'Escin in Pharmaceutical Oral Dosage Forms: Quantitative Densitometric HPTLC Determination', *Elsevier*, vol. 54, pp. 728-732.



- Charles, J, Ramkumaar, G, Azhagiri, S, Gunasekaran, S 2009, 'FTIR and Thermal Studies on Nylon-66 and 30% Glass Fibre Reinforced Nylon-66', *E-journal of Chemistry*, vol.6, nº 1, pp. 23-33.
  
- Donmez, O, Bozdogan A, Kunt, G 2006, 'Rapid and Simple Method for Simultaneous Determination of Escin and Diethylamine Salicylate in Pharmaceutical Preparations by Partial Least-Squares Multivariate Calibration', *Monatshefte fur Chemie*, vol. 137, pp. 1163–1168.
  
- Farmacopeia Brasileira 2010, vol. 2, 5º ed., pp. 747-749.
  
- Gawish, S, Ramadan, A, Mosleh, S, Morcellet, M, Martel, B 2006, 'Synthesis and Characterization of Novel Biocidal Cyclodextrin Inclusion Complexes Grafted onto Polyamide-6 Fabric by a Redox Method', *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 99, pp. 2586-2593.
  
- Ghoul, Y, Blanchemain, N, Laurent, T, Campagne, C, Achari, A, Roudesli, S, Morcellet, M, Martel, B, Hildebrand, H 2008, 'Chemical, Biological and Microbiological Evaluation of Cyclodextrin Finished Polyamide Inguinal Meshes', *Acta Biomaterialia*, vol. 4, pp. 1392-1400.
  
- Ghoul, Y, Martel, B, Morcellet, M, Campagne, C, Achari, A, Roudesli, S 2007, 'Mechanical and Physic-Chemical Characterization of Cyclodextrin Finished Polyamide Fibers', *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, vol. 57, pp. 47-52.
  
- Grechin, A, Buschmann, H, Schollmeyer, E 2007, 'Quantification of Cyclodextrins Fixed onto Cellulose Fibers', *Textile Research Journal*, vol. 77, pp. 161–164.
  
- Jackeray, R, Jain, S, Chattopadhyay, S, Yadav, M, Shrivastav, T, Harpal, S 2010, 'Surface Modification of Nylon Membrane by Glycidyl Methacrylate Graft Copolymerization for Antibody Immobilization', *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 116, pp. 1700-1709.

- Lu, C, Ye, R, Yang, Y, Ren, X, Cai, X 2011, 'Chemical Modification of Polyamide 6 by Chain Extension with Terephthaloyl-biscaprolactam', *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, vol. 50, pp. 350–362.
  
- Makhlof, C, Marais, S, Roudesli, S 2007, 'Graft copolymerization of acrylic acid onto polyamide fibers', *Elsevier*, vol. 253, pp. 5521-5528.
  
- Martel, B, Morcellet, M, Ruffin, D, Ducoroy, L, Weltrowski, M 2002, 'Finishing of Polyester Fabrics with Cyclodextrins and Polycarboxylic Acids as Crosslinking Agents', *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, vol. 44, pp. 443-446.
  
- Norma ASTM D5035:2003, 'Standard Test Method for Breaking Force and Elongation of Textile Fabrics (Strip Method)'.
  
- Norma EN ISO 139:1996 'Textiles - Standard Atmospheres for Conditioning and Testing'.
  
- Norma ISO 105-E04:2008 'Textiles - Tests for Colour Fastness: Part E04: Colour Fastness to Perspiration'.
  
- Oliveira, F, Souto, P, Carneiro, N 2010, 'Aplicação da Descarga Plasmática de Dupla Barreira Dielétrica em Fibras Têxteis Hidrofóbicas – Estudo da Força Colorística', *Revista de Design, Inovação e Gestão Estratégica*, vol. 1, nº1, pp. 127-140.
  
- Sá, M 2008, 'Aplicação de  $\beta$ -Ciclodextrinas no Tingimento de Materiais Têxteis', Dissertação de Mestrado, Universidade do Minho.
  
- Silva, C 2002, 'Tratamento Alcalino e Enzimático de Fibras Sintéticas', Dissertação de Mestrado, Universidade do Minho.
  
- Singh, M, Sharma, R, Banerjee, U 2002, 'Biotechnological Applications of Cyclodextrins', *Biotechnology Advances*, vol. 20, pp. 341-359.

- Sirtori, C 2011, 'Aescin: Pharmacology, Pharmacokinetics and Therapeutic Profile', *Pharmacological Research*, vol. 44, nº 3, pp. 183-193.
  
- Venturini, C, Nicolini, J, Machado, C, Machado V 2008, 'Propriedades e Aplicações Recentes das Ciclodextrinas', *Química Nova*, vol. 31, nº 2, pp. 360-368.
  
- Wang, T, Li, B, Si, H, Lin, L 2011, 'Investigation on Surface Activity of Cyclodextrins Grafting Cellulose Beads Through Phenolphthalein Probe Molecule', *Surface and Interface Analysis*, vol. 43, pp. 1532-1538.
  
- Zhao, D, Zhao, L, Zhu, C, Wang, J, Lv, X 2011, 'A Novel  $\beta$ -Cyclodextrin Polymer Modified by Sulfonate Groups', *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, pp. 1-6.

## Anexos

### Anexo A - Quantificação das CDs com capacidade de encapsulação fixadas

O anexo A apresenta as tabelas referentes aos cálculos das concentrações de CD fixadas no material têxtil.

❖ Tratamento: Impregnação com a solução 1 (HP-CD)

Tabela A1 – Cálculos das concentrações de HP-CD relativas à solução 1

Temperatura (°C)	Tempo (s)	Absorvância inicial da solução de fenolftaleína	Absorvância final da solução de fenolftaleína	$\Delta$ Absorvância	[HP-CD] mol/g
160	30	0,955	0,733	0,222	$1,086 \times 10^{-8}$
	60		0,674	0,281	$1,334 \times 10^{-8}$
	90		0,678	0,277	$1,317 \times 10^{-8}$
	120		0,698	0,257	$1,233 \times 10^{-8}$
170	30		0,695	0,26	$1,246 \times 10^{-8}$
	60		0,679	0,276	$1,313 \times 10^{-8}$
	90		0,686	0,269	$1,284 \times 10^{-8}$
	120		0,64	0,315	$1,477 \times 10^{-8}$
180	30		0,672	0,283	$1,343 \times 10^{-8}$
	60		0,63	0,325	$1,519 \times 10^{-8}$
	90		0,649	0,306	$1,439 \times 10^{-8}$
	120		0,652	0,303	$1,427 \times 10^{-8}$
190	30		0,604	0,351	$1,629 \times 10^{-8}$
	60		0,647	0,308	$1,448 \times 10^{-8}$
	90		0,613	0,342	$1,591 \times 10^{-8}$
	120		0,605	0,35	$1,624 \times 10^{-8}$

## ❖ Tratamento: Impregnação com a solução 2 (M-CD)

Tabela A2 – Cálculos das concentrações de M-CD relativas à solução 2

Temperatura (°C)	Tempo (s)	Absorvância inicial da solução de fenolftaleína	Absorvância final da solução de fenolftaleína	$\Delta$ Absorvância	[M-CD] mol/g
160	30	0,955	0,662	0,293	$1,385 \times 10^{-8}$
	60		0,678	0,277	$1,317 \times 10^{-8}$
	90		0,674	0,281	$1,334 \times 10^{-8}$
	120		0,658	0,297	$1,401 \times 10^{-8}$
170	30		0,671	0,284	$1,347 \times 10^{-8}$
	60		0,664	0,291	$1,376 \times 10^{-8}$
	90		0,63	0,325	$1,519 \times 10^{-8}$
	120		0,668	0,287	$1,359 \times 10^{-8}$
180	30		0,641	0,314	$1,473 \times 10^{-8}$
	60		0,638	0,317	$1,486 \times 10^{-8}$
	90		0,602	0,353	$1,637 \times 10^{-8}$
	120		0,645	0,31	$1,456 \times 10^{-8}$
190	30		0,612	0,343	$1,595 \times 10^{-8}$
	60		0,594	0,361	$1,671 \times 10^{-8}$
	90		0,599	0,356	$1,650 \times 10^{-8}$
	120		0,608	0,347	$1,612 \times 10^{-8}$

## ❖ Tratamento: Impregnação com a solução 3 (HP-CD)

Tabela A3 – Cálculos das concentrações de HP-CD relativas à solução 3

Temperatura (°C)	Tempo (s)	Absorvância inicial da solução de fenolftaleína	Absorvância final da solução de fenolftaleína	$\Delta$ Absorvância	[HP-CD] mol/g
160	30	0,955	0,672	0,283	$1,343 \times 10^{-8}$
	60		0,606	0,349	$1,620 \times 10^{-8}$
	90		0,629	0,326	$1,523 \times 10^{-8}$
	120		0,652	0,303	$1,427 \times 10^{-8}$
170	30		0,627	0,328	$1,532 \times 10^{-8}$
	60		0,63	0,325	$1,519 \times 10^{-8}$
	90		0,633	0,322	$1,507 \times 10^{-8}$
	120		0,593	0,362	$1,675 \times 10^{-8}$
180	30		0,544	0,411	$1,881 \times 10^{-8}$
	60		0,601	0,354	$1,641 \times 10^{-8}$
	90		0,598	0,357	$1,654 \times 10^{-8}$
	120		0,598	0,357	$1,654 \times 10^{-8}$
190	30		0,554	0,401	$1,839 \times 10^{-8}$
	60		0,578	0,377	$1,738 \times 10^{-8}$
	90		0,57	0,385	$1,772 \times 10^{-8}$
	120		0,584	0,371	$1,713 \times 10^{-8}$

## ❖ Tratamento: Impregnação com a solução 4 (M-CD)

Tabela A4 – Cálculos das concentrações de M-CD relativas à solução 4

Temperatura (°C)	Tempo (s)	Absorvância inicial da solução de fenolftaleína	Absorvância final da solução de fenolftaleína	$\Delta$ Absorvância	[M-CD] mol/g
160	30	0,955	0,657	0,298	$1,406 \times 10^{-8}$
	60		0,655	0,3	$1,414 \times 10^{-8}$
	90		0,657	0,298	$1,406 \times 10^{-8}$
	120		0,641	0,314	$1,473 \times 10^{-8}$
170	30		0,782	0,173	$8,799 \times 10^{-9}$
	60		0,61	0,345	$1,603 \times 10^{-8}$
	90		0,747	0,208	$1,027 \times 10^{-8}$
	120		0,626	0,329	$1,536 \times 10^{-8}$
180	30		0,621	0,334	$1,557 \times 10^{-8}$
	60		0,595	0,36	$1,666 \times 10^{-8}$
	90		0,652	0,303	$1,427 \times 10^{-8}$
	120		0,601	0,354	$1,641 \times 10^{-8}$
190	30		0,578	0,377	$1,738 \times 10^{-8}$
	60		0,585	0,37	$1,709 \times 10^{-8}$
	90		0,54	0,415	$1,898 \times 10^{-8}$
	120		0,509	0,446	$2,028 \times 10^{-8}$

## ❖ Tratamento: Impregnação com a solução 1 (HP-CD)

Tabela A5 – Cálculos das concentrações de HP-CD relativas à solução 1

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Absorvância inicial da solução de fenolftaleína	Absorvância final da solução de fenolftaleína	$\Delta$ Absorvância	[HP-CD] mol/g
140	5	0,955	0,722	0,233	$1,132 \times 10^{-8}$
	10		0,708	0,247	$1,191 \times 10^{-8}$
	15		0,715	0,24	$1,162 \times 10^{-8}$
150	5		0,689	0,266	$1,271 \times 10^{-8}$
	10		0,688	0,267	$1,275 \times 10^{-8}$
	15		0,696	0,259	$1,242 \times 10^{-8}$

## ❖ Tratamento: Impregnação com a solução 2 (M-CD)

Tabela A6 – Cálculos das concentrações de M-CD relativas à solução 2

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Absorvância inicial da solução de fenolftaleína	Absorvância final da solução de fenolftaleína	$\Delta$ Absorvância	[M-CD] mol/g
140	5	0,955	0,697	0,258	$1,237 \times 10^{-8}$
	10		0,703	0,252	$1,212 \times 10^{-8}$
	15		0,702	0,253	$1,216 \times 10^{-8}$
150	5		0,711	0,244	$1,179 \times 10^{-8}$
	10		0,682	0,273	$1,301 \times 10^{-8}$
	15		0,700	0,255	$1,225 \times 10^{-8}$