
Mestrado Integrado em Engenharia Química

Desenvolvimento de polímeros de ciclodextrinas para retenção de odores e/ou libertação de fragrâncias

Dissertação de Mestrado

de

Francisca Filipe Ribeiro de Sousa Marques

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizada no

CeNTI - Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes



Orientador na FEUP: Doutor Manuel Fernando Ribeiro Pereira
Coordenadora no CeNTI: Mestre Diana Isabel Azevedo de Sousa



Departamento de Engenharia Química

julho de 2019

Agradecimentos

Ao longo da realização da presente dissertação contei com o apoio indispensável de diversas pessoas, a quem devo o meu mais sincero obrigada.

Começo por agradecer à minha orientadora no CeNTI, Mestre Diana Sousa, que foi sem dúvida a maior ajuda durante este projeto. Nunca falhou a sua dedicação, atitude crítica e organização, assim como palavras encorajadoras e simpáticas, que tornaram toda esta experiência ainda mais enriquecedora.

Queria agradecer também ao meu orientador na FEUP, Professor Doutor Fernando Pereira, pela disponibilidade prestada e conselhos construtivos.

Aos restantes membros do CeNTI, agradeço em especial à Mestre Lorena Coelho pela realização dos ensaios de GC-FID e pela sua disponibilidade em ajudar-me sempre que lhe era pedido. Aos meus colegas “CeNTIstas”, com que tive a sorte de partilhar esta experiência, dentro e fora do CeNTI, agradeço pela ajuda que nunca foi negada quando foi necessária, pelas suas visões críticas e acima de tudo, a sua amizade e companheirismo. A toda a equipa do CeNTI agradeço pela oportunidade de realizar este projeto e também pela simpatia e alegria que me rodeou nestes últimos meses.

Agradeço também à Planta Piloto de Funcionalização de Têxteis do CITEVE pela disponibilização de todos os equipamentos necessários para a funcionalização dos têxteis.

Por último, tenho de agradecer a todos que estiveram comigo desde sempre, por nunca me deixarem desistir, por acreditarem sempre nas minhas capacidades e por tornarem a minha vida melhor. Um sincero obrigada.

O Professor Manuel Fernando Pereira, orientador desta dissertação, é membro integrado do Laboratório Associado LSRE-LCM - UID/EQU/50020/2019 - financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).

Resumo

Atualmente, a indústria têxtil e do vestuário pretende responder às necessidades do consumidor final, assim como à competitividade do mercado, através da criação de produtos inovadores desde a fase de *design* e engenharia de produto ao elevado desempenho. No que diz respeito às soluções tecnológicas desenvolvidas, destaca-se a criação de têxteis com propriedades funcionais, sendo que um dos requisitos mais solicitados está relacionado com a neutralização de odores desagradáveis e liberação controlada de fragrâncias. Esta funcionalidade pode ser alcançada através da utilização de agentes com capacidade de inclusão e/ou encapsulação de moléculas odoríferas, como os polímeros de ciclodextrinas (CDs).

Neste projeto foram sintetizados diversos polímeros de β -CDs através da adaptação de procedimentos descritos na literatura, que incluíram a utilização de dois agentes de ligação, a epícloridrina (EPI) e o ácido cítrico. Após vários estudos sobre as principais condições processuais (tempo, temperatura, agitação, concentração, entre outras), selecionaram-se a Síntese 2 com EPI e a Síntese 6 com ácido cítrico, como as mais promissoras para posterior aplicação têxtil. Numa primeira fase, foi realizada a caracterização dos vários polímeros de β -CDs produzidos, através de FTIR-ATR, de forma a identificar a presença das β -CDs e dos agentes de ligação usados, assim como as vibrações características que indicam a reticulação dos polímeros.

De seguida, realizou-se a funcionalização dos têxteis com os diferentes polímeros sintetizados. De forma a obter-se uma maior quantidade de β -CDs incorporada nos têxteis, foram testadas várias condições, entre elas, diferentes técnicas de impregnação, a foulardagem e o esgotamento, concentração de polímeros de β -CDs (10 ou 20 g·L⁻¹), utilização de agentes de ligação (EPI e o Epicerol®), assim como a alteração da sua concentração (1, 5 ou 10 %).

Após o doseamento de β -CDs, através do método espectrofotométrico com fenolftaleína, concluiu-se que o valor máximo (43,83 mg de β -CDs / g de têxtil) foi obtido para o têxtil impregnado com os polímeros sintetizados na Síntese 6, S6 E7 SU*, a 20 g·L⁻¹, com a adição de EPI a 1 %. A avaliação da solidez à lavagem da funcionalização permitiu concluir que os têxteis funcionais não apresentam resistência, o que significa que não foi estabelecida a formação de uma ligação covalente forte entre os polímeros sintetizados e o têxtil.

De forma a validar a capacidade de retenção de odores do têxtil funcional, recorreu-se à técnica de GC-FID, tendo-se obtido 100 % de redução do marcador odorífero. Contudo, a utilização de NaOH como solvente influenciou os resultados obtidos, não sendo possível atestar a viabilidade de utilização dos polímeros enquanto agentes de inclusão de odores.

Palavras Chave:

polímeros de β -CDs; EPI; ácido cítrico; funcionalização têxtil; retenção de odores.

Abstract

Currently, the textile and clothing industry aims to tackle the needs of the final consumer, as well as the market competitiveness, through the creation of innovative products, from the product engineering and design, to high performance. Concerning the already developed technological solutions, the production of textiles with functional properties should be highlighted. In particular, the neutralization of unpleasant scents and the controlled release of fragrances are amongst the most sought after specifications. This functionality can be attained through the use of agents with inclusion and/or encapsulation properties of odoriferous molecules, as is the case of cyclodextrin polymers.

In this project, β -CDs polymers were synthesized by adapting methods described in the literature, which included the use of two cross-linking agents, epichlorohydrin and citric acid. Following various studies evaluating different procedural conditions (time, temperature, agitation, concentration, among others), Synthesis 2 with EPI and Synthesis 6 with citric acid were selected as the most promising for subsequent textile application.

Firstly, the characterization of various previously synthesized β -CDs polymers was carried out using the FTIR-ATR technique, in order to identify the presence of β -CDs and the cross-linking agents that were used, as well as the characteristic vibrations that indicate polymer reticulation.

Furthermore, textile functionalization with the different synthesized polymers was performed. Aiming to maximize the quantity of β -CDs incorporated in the textiles, various conditions were tested, such as, different impregnation techniques, Pad-Dry-Cure and Exhaustion, the concentration of β -CDs polymer (10 or 20 g·L⁻¹), the use of cross-linking agents (EPI and Epicerol®), as well as the variation of their concentration (1, 5 or 10 %).

After the quantification of β -CDs, via the spectrophotometric method with phenolphthalein, it was determined that the maximum value (43,83 mg of β -CDs / g of textile) was obtained for the textile impregnated with the polymers synthesized in Synthesis 6, S6 E7 SU*, at 20 g·L⁻¹, with the addition of EPI at 1 %.

Regarding the assessment of the washing fastness, it was concluded that the functional textiles do not present resistance, which means that a strong bond between the polymers and the textiles was not established.

In order to validate the functional textile's odor retention ability, the GC-FID technique was selected, obtaining 100 % reduction of the odoriferous marker. However, the use of NaOH as a solvent influenced the results, making it impossible to attest for the viability of using β -CDs polymers as odor inclusion agents.

Keywords: β -CDs polymers, EPI, citric acid, textile functionalization, odor retention.

Declaração

Declaro, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Segunda-feira, 1 de julho de 2019

A handwritten signature in dark ink, reading "Francisca Filipe Marques", is written over a horizontal line. The signature is cursive and fluid.

(Francisca Filipe Ribeiro de Sousa Marques)

Índice

1	Introdução	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	2
1.3	Contributos do Trabalho	2
1.4	Organização da Tese	2
2	Contexto e Estado da Arte.....	4
2.1	Indústria Têxtil e Desenvolvimento de Têxteis Funcionais	4
2.1.1	Têxteis Desodorantes	4
2.2	História das Ciclodextrinas	4
2.3	Propriedades e Características Físico-químicas das CDs	5
2.3.1	Toxicidade das Ciclodextrinas	8
2.4	Aplicações das β -CDs.....	9
2.5	Polímeros de Ciclodextrinas.....	10
2.5.1	Aplicações de Polímeros de β -CDs	11
2.6	Retenção de Odores e Liberação de Fragrâncias	12
2.7	Substratos Têxteis - Algodão e Poliéster	12
2.8	Técnicas de Fixação dos Polímeros nos Substratos Têxteis.....	12
3	Materiais e Métodos.....	14
3.1	Reagentes Utilizados.....	14
3.2	Desenvolvimento dos Polímeros de β -CDs	14
3.2.1	Sínteses com Epicloridrina	14
3.2.2	Sínteses com Ácido Cítrico	15
3.3	Funcionalização de Têxteis	16
3.3.1	Preparação das Soluções de Impregnação	16
3.3.2	Foulardagem	16
3.3.3	Esgotamento	17
3.4	Espectroscopia de Infravermelho por Refletância Total Atenuada: FTIR-ATR.....	17
3.5	Doseamento de β -CDs pelo Método Espectrofotométrico com Fenolftaleína	18
3.5.1	Preparação da Solução de Fenolftaleína.....	18
3.5.2	Preparação das Amostras Têxteis	18
3.5.3	Método Espectrofotométrico de Ultravioleta-Visível: UV-Vis.....	18
3.6	Solidez à Lavagem.....	20
3.7	Cromatografia Gasosa com Detetor por Ionização de Chama: GC-FID	20
4	Resultados e Discussão	22
4.1	Sínteses Realizadas	22
4.1.1	Sínteses com Epicloridrina	22

4.1.2	Sínteses com Ácido Cítrico	24
4.3	Caracterização dos Polímeros de β -CDs por FTIR-ATR	26
4.4	Funcionalização dos Substratos Têxteis	30
4.4.1	Testes de Solubilidade	31
4.4.2	Doseamento das β -CDs - Curvas de Calibração	31
4.4.3	Foulardagem vs Esgotamento	35
4.4.4	Influência da Concentração de Polímeros de β -CDs	36
4.4.5	Estudo da Influência de Agente de Ligação	37
4.4.6	Estudo da Concentração de Agentes de Ligação	38
4.4.7	Resultados Finais	39
4.5	Avaliação da capacidade de retenção de odores - GC-FID	41
5	Conclusões	44
6	Avaliação do trabalho realizado	46
6.1	Objetivos Realizados	46
6.2	Limitações e Trabalhos Futuros	46
6.3	Apreciação Final	46
7	Referências	47
	Apêndice A - Sínteses Realizadas	51
A.1	Sínteses Descartadas	51
A.2	Síntese 6	54
	Apêndice B - Equipamentos Usados	55

Índice de Figuras

Figura 2-1: Representação da estrutura química de α , β e γ -ciclodextrina. ¹⁰	6
Figura 2-2: Esquemas da associação hospéde-hospedeiro para formar complexos de inclusão (adaptado de Crini, 2014). ⁷	8
Figura 3-1: Fotografia das amostras têxteis colocadas no interior dos matrizes, convenientemente vedados, para posterior análise em GC-FID.	21
Figura 4-1: Esquema representativo da reação entre β -CD e epicloridrina num meio básico (adaptado de Morin-Crini et al., 2018). ⁵³	22
Figura 4-2: Espetros de FTIR-ATR de β -CDs e de polímeros de β -CDs obtidos nos ensaios da Síntese 2 com EPI (S2 E1, S2 E1 Proc., S2 E3, S2 E4, S2 E5, S2 E6).	27
Figura 4-3: Aproximação dos espectros anteriores para análise da presença de grupos epóxido.	28
Figura 4-4: Espetros de FTIR-ATR de β -CDs e de polímeros de β -CDs obtidos nos ensaios da Síntese 5 com ácido cítrico (S5 E1, S5 E2, S5 E3, S5 E6, S5 E6.1).	29
Figura 4-5: Espetros de FTIR-ATR de β -CDs e de polímeros de β -CDs obtidos nos ensaios da Síntese 6 com ácido cítrico (S6 E3 Sox, S6 E3, S6 E4, S6 E5, S6 E7).	30
Figura 4-6: Espectro de UV-Vis de solução aquosa de fenolftaleína.	32
Figura 4-7: Fotografia das amostras utilizadas para a construção da curva de calibração, em solução de β -CDs.	33
Figura 4-8: Curva de calibração, realizada em solução, utilizada para a determinação da quantidade de β -CDs incorporada nos têxteis.	33
Figura 4-9: Fotografia das amostras utilizadas para a construção da curva de calibração, em solução de β -CDs, com têxteis.	34
Figura 4-10: Curva de calibração, realizada com têxteis.	34
Figura 4-11: Quantidade de β -CDs em têxtil, nos ensaios iniciais por foulardagem (F S2 E4, F S2 E6, F S5 E1, F S5 E1*, F S5 E2*, F S5 E3, F S5 E6, F S5 E6.1, F S6 E3 Sox, F S6 E4, F S6 E7).	35
Figura 4-12: Quantidade de β -CDs em têxtil, nos ensaios iniciais por esgotamento (E S2 E4, E S2 E6, E S5 E1, E S5 E2, E S5 E3, E S5 E6, E S5 E6.1, E S6 E3 Sox, E S6 E4, E S6 E7).	36
Figura 4-13: Quantidade de β -CDs em têxtil, para os ensaios S6 E7 SU a 10 e 20 g·L ⁻¹ , S6 E7 a 10 e 20 g·L ⁻¹ , S2 E6 a 10 e 20 g·L ⁻¹ , S6 E7 SU* a 10 e 20 g·L ⁻¹ e S6 E7* a 10 e 20 g·L ⁻¹	37
Figura 4-14: Quantidade de β -CDs em têxtil, através de vários polímeros, a 10 e 20 g·L ⁻¹ , com e sem adição de agente de ligação.	38
Figura 4-15: Quantidade de β -CDs em têxtil, através das funcionalizações com a EPI e o Epicerol® como agentes de ligação, a concentrações de 1, 5 e 10 %.	39
Figura 4-16: Quantidade de β -CDs em têxtil, nas funcionalizações finais, para S6 E7 SU* e S6 E7*.	40

Figura 4-17: Quantidade de β -CDs em têxtil, nas funcionalizações finais para uma e zero lavagens, para S6 E7 SU* e S6 E7*.	40
Figura 4-18: Espectros de FTIR-ATR de têxteis funcionalizados com polímeros de β -CDs de S6 E7 SU* e S6 E7* e dos têxteis controle e branco, para avaliação em GC-FID.	41
Figura 4-19: Resultados obtidos para a percentagem de redução de IVA, para as amostras funcionalizadas com os polímeros de S6E7 SU*, sem e com lavagem, e para as amostras têxteis C e U..	43
Figura A-1: Fotografias da instalação experimental e solução descartada, da Síntese 1.	51
Figura A-2: Fotografias dos produtos obtidos na Síntese 3 após a adição de EPI e depois da secagem durante a noite, respetivamente.....	52
Figura A-3: Fotografias das soluções resultantes da etapa de polimerização da Síntese 5 (ensaio 1, 2 e 3, respetivamente).	53
Figura A-4: Fotografias dos produtos obtidos nos ensaios 1, 3 e 2 da Síntese 5, respetivamente, antes da etapa de purificação.	53
Figura A-5: Fotografias dos produtos obtidos para os ensaios 4, 5 e 6 da Síntese 5, respetivamente.....	53
Figura A-6: Fotografias de produtos de alguns ensaios da Síntese 6, após algumas horas de repouso, após a etapa de mistura inicial.	54
Figura A-7: Fotografias dos produtos após a primeira secagem, antes e depois de serem triturados.....	54
Figura B-1: Homogeneizador Unidrive x1000D da CAT Scientific.	55
Figura B-2: Centrífuga Universal 320R da Hettich.	55
Figura B-3: Foulard da Mathis.	56
Figura B-4: Secadeira da Mathis.	56
Figura B-5: Tapete de secagem da RoqTunnel T3080E.	56
Figura B-6: Mathis Labomat, equipamento utilizado no esgotamento.	57
Figura B-7: Copos usados no esgotamento, na Mathis Labomat.	57
Figura B-8: Espectrofotómetro de FTIR-ATR da Perkin Elmer Spectrum 100.	58
Figura B-9: Espectrofotómetro de UV-Vis Perkin Elmer Lambda35.....	58
Figura B-10: Cromatógrafo gasoso com detetor de ionização de chama da Shimadzu.....	59
Figura B-11: Estufa da Binder.	59
Figura B-12: Bomba de vácuo V-850 da Buchi.	60
Figura B-13: Máquina de lavar roupa IWDC6105 Washer Dryer da Indesit.	60
Figura B-14: Exsiccador utilizado para as amostras analisadas no GC-FID.	61

Índice de Tabelas

<i>Tabela 2-1: Propriedades físico-químicas dos tipos mais comuns de ciclodextrinas (adaptado de Andreus et al., 2010) ¹¹</i>	6
<i>Tabela 2-2: Estratégias para a fixação de CDs em superfícies de diferentes fibras ¹¹</i>	13
<i>Tabela 4-1: Fotografias dos polímeros de β-CDs sintetizados com EPI (S2 E1, S2 E3, S2 E4, S2 E5, S2 E6) que foram selecionados para a caracterização em FTIR-ATR</i>	24
<i>Tabela 4-2: Fotografias dos polímeros de β-CDs sintetizados com ácido cítrico, a partir do procedimento da Síntese 5 (S5 E1, S5 E2, S5 E3, S5 E6) que foram selecionados para a caracterização em FTIR-ATR</i>	25
<i>Tabela 4-3: Fotografias dos polímeros de β-CDs sintetizados com ácido cítrico, a partir do procedimento da Síntese 6 (S6 E3, S6 E4, S6 E7) que foram selecionados para a caracterização em FTIR-ATR</i>	26
<i>Tabela 4-4: Solubilidade das β-CDs para diversos solventes, reportada na literatura</i>	31
<i>Tabela 4-5: Resultados obtidos nos testes de solubilidade dos polímeros de β-CDs em diferentes solventes</i>	31
<i>Tabela 4-6: Condições de ensaio, leitura de absorvância e cálculos necessários para a construção da curva de calibração com β-CDs, em solução</i>	32
<i>Tabela 4-7: Condições de ensaio, leitura de absorvância e cálculos necessários para a construção da curva de calibração com β-CDs, com têxteis</i>	34
<i>Tabela 4-8: Áreas dos picos obtidos nas análises cromatográficas, média das áreas dos picos e desvio padrão associado</i>	42

Notação e Glossário

<i>Abs</i>	Absorvância	
$[\beta\text{-CDs}]$	Concentração de $\beta\text{-CDs}$	$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
<i>E</i>	Energia do fóton	J
<i>h</i>	Constante de Planck	$\text{J}\cdot\text{s}^{-1}$
<i>V</i>	Volume	mL

Letras gregas

ν	Frequência da radiação
σ	Desvio padrão

Índices

C	da solução sem $\beta\text{-CDs}$
F	da solução com $\beta\text{-CDs}$
f	final
húmida	Depois da passagem no Foulard
seca	Antes da impregnação do banho

Lista de Siglas

AC	Ácido Cítrico
IVA	Ácido Isovalérico
CO	Algodão
$\beta\text{-CDs}$	β -ciclodextrinas
CeNTI	Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes
CITEVE	Centro Tecnológico das Indústrias Têxteis e do Vestiário de Portugal
GC-FID	Cromatografia Gasosa com Detetor de Ionização de Chama
EPI	Epicloridrina
FTIR-ATR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
I&DT	Investigação e Desenvolvimento Tecnológico
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
PES	Poliestireno
PA	Poliamida
PAN	Poliacrilonitrila
PP	Polipropileno
UV-Vis	Ultravioleta Visível

Fórmulas Químicas

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Ácido Cítrico
$\text{C}_{42}\text{H}_{70}\text{O}_{35}$	β -ciclodextrina
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	Ácido isovalérico
$\text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	Hipofosfito de Sódio Monohidratado

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Nos últimos anos em Portugal, a Indústria têxtil e do vestuário é cada vez mais atrativa e competitiva, devido à aposta crescente na inovação, no *design* e na criação de materiais funcionais e tecnologicamente avançados para responder às necessidades dos seus consumidores.

A procura de têxteis com propriedades funcionais associadas à facilidade de limpeza e cuidado das peças de vestuário, vai ao encontro do estilo de vida do consumidor final atual, cada vez mais ativo e ambientalmente consciente. Realmente, o olfato é um dos sentidos mais importantes do ser humano, sendo uma ferramenta de identificação e análise, podendo oferecer sensações agradáveis ou avisar o corpo de perigos iminentes.

Sendo a higiene um fator tão importante no dia-a-dia, a fixação nas fibras têxteis do odor corporal que resulta da decomposição de secreções produzidas na transpiração e que são posteriormente decompostas por microrganismos presentes na pele, é um problema que a nova geração de têxteis deseja minimizar.

Assim, um dos requisitos cada vez mais solicitados em têxteis para aplicações diversas (têxteis-lar, desporto ou medicina) está relacionado com a neutralização de odores. Em paralelo, outra tendência atual passa pelo desenvolvimento de produtos com libertação controlada de uma fragrância agradável e que mantenham a frescura durante mais tempo, por transmitirem ao consumidor uma sensação de conforto e segurança relativamente a si próprio.

Atualmente, para atender a este objetivo, são utilizados agentes antimicrobianos ou tecnologias de microencapsulação. Uma vez que as ciclodextrinas são conhecidas pela sua capacidade de complexar outros compostos, é possível encapsular diversos compostos odoríferos. Ademais, possibilitar-se-ia a utilização prolongada do têxtil funcionalizado, uma vez que a remoção dos compostos odoríferos ou a recarga do têxtil com os agentes funcionais seria executável.

As ciclodextrinas estão implementadas em diversas áreas, tendo aplicações na libertação controlada de fármacos ou fragrâncias, ou até na complexação com compostos indesejados, como odores ou colesterol, como reportado na literatura. A utilização de polímeros de CDs em diversas áreas, como a farmacêutica, biomédica e de tratamento de efluentes, justifica-se através da capacidade encapsulante das ciclodextrinas, mas também através da alta massa molecular e solubilidade de um polímero. Apesar disto, na área têxtil, a sua utilização ainda não dispõe de muita investigação, sendo que, na literatura, o seu uso é apenas descrito para têxteis para fins ambientais.

Assim, a presente dissertação tem um carácter exploratório, passando por desenvolver polímeros de ciclodextrinas que sejam capazes de reter odores indesejados, quando aplicados em substratos têxteis, sendo para isso utilizadas técnicas de caracterização dos polímeros e dos têxteis funcionais, tais como FTIR-ATR, UV-VIS e GC-FID, assim como técnicas de impregnação de substratos têxteis, como a foulardagem e o esgotamento.

1.2 Apresentação da Empresa

O CeNTI - Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes - é um instituto de investigação e desenvolvimento tecnológico (I&DT), fundado em 2006 e localizado no norte de Portugal, em Vila Nova de Famalicão. Trata-se de um instituto privado, sem fins lucrativos, resultante da importante parceria de diversas entidades, estando entre elas, 3 universidades, 2 centros tecnológicos e 1 instituto de novas tecnologias: Universidade do Porto, Universidade do Minho, Universidade de Aveiro, o CITEVE - Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal, o CTIC - Centro Tecnológico das Indústrias do Couro e, finalmente, o CEIIA - Centro para a Excelência e Inovação na Indústria Automóvel.

O CeNTI disponibiliza serviços de investigação e desenvolvimento, assim como caracterização de produtos e de prototipagem, estando estes inseridos nos mercados Automóvel e Aeronáutica, Saúde e Bem-estar, Construção e Arquitetura e, por último, no mercado de Têxteis Avançados. Assim, a orientação do centro para o mundo empresarial é estabelecida através de diversas parcerias com empresas de renome, como por exemplo, Corticeira Amorim, Continental, TMG Automotive, Revigres, Riopelle, Tintex, entre muitas outras. As competências do CeNTI centram-se em Polímeros e Revestimentos Funcionais, Fibras Funcionais, Nanomateriais Funcionais, Sistemas e Materiais Inteligentes e *Design* e Engenharia, contando assim com uma equipa multidisciplinar constituída, atualmente, por mais de 70 investigadores.

1.3 Contributos do Trabalho

Atendendo à crescente procura de materiais funcionais, neste trabalho procura-se desenvolver polímeros que possam ser incorporados em têxteis, para que estes tenham a capacidade de complexar moléculas odoríferas, nomeadamente para retenção de odores indesejados e/ou, libertação prolongada de fragrâncias. Este tipo de funcionalização de substratos têxteis tem sido amplamente estudado, porém, neste trabalho avalia-se o potencial de utilização de polímeros de ciclodextrinas para satisfazer esta necessidade.

1.4 Organização da Tese

Os capítulos mais importantes desta tese passam pela Introdução, Contexto e Estado da Arte, Materiais e Métodos, Resultados e Discussão, Conclusões e Avaliação do Trabalho Realizado.

No primeiro capítulo da Tese, Introdução, é feita uma breve apresentação do projeto e dos motivos que justificam o seu estudo, assim como uma apresentação da empresa em que o projeto foi elaborado.

O Capítulo 2 refere-se ao Contexto e Estado da Arte, em que é feita uma revisão da literatura no que diz respeito às ciclodextrinas e as suas propriedades e usos, polímeros de ciclodextrinas e as suas aplicações até ao momento, assim como a indústria têxtil. São referidos métodos de síntese de polímeros, assim como, técnicas de funcionalização de têxteis e também de têxteis desodorantes.

No Capítulo 3 são especificados todos os materiais, equipamentos e métodos que foram utilizados no decorrer do projeto. São descritos os procedimentos experimentais e parâmetros utilizados, assim como as técnicas adotadas.

No Capítulo 4 estão presentes os resultados obtidos no trabalho e a discussão crítica dos mesmos. Passa por apresentar as sínteses realizadas e a sua caracterização e, também, a funcionalização dos substratos têxteis e a sua caracterização.

No Capítulo 5 são aglomeradas as principais conclusões do trabalho realizado.

No último capítulo da Tese, é feita a avaliação do trabalho realizado, onde se apresenta a apreciação do desenvolvimento do projeto, assim como trabalhos desenvolvidos dentro do contexto do mesmo e uma análise relativa a trabalhos futuro.

Nos Apêndices são apresentadas informações que complementam o trabalho desenvolvido, assim como, a descrição dos procedimentos de síntese testados e fotografias capturadas durante o decorrer dos ensaios e também, dos equipamentos utilizados.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Indústria Têxtil e Desenvolvimento de Têxteis Funcionais

Em Portugal, a área têxtil, vestuário e couro representa 11,1 % do VAB do setor secundário, o que correspondeu a 3,5 mil milhões de euros, no ano de 2014. Ademais, este setor emprega cerca de 201 mil trabalhadores, isto é, 19,1 % da mão-de-obra em Portugal e assegura 10 % das exportações nacionais.^{1,2}

Atualmente, o desenvolvimento de têxteis que se possam moldar às necessidades dos seus consumidores, através da sua modificação ou funcionalização, é uma área provida de muita investigação. Estes têxteis destacam-se dos convencionais pois, para além de possuírem as propriedades estéticas habituais, caracterizam-se pelo seu desempenho funcional, podendo cumprir requisitos técnicos e servir um fim desejado, ou podendo, até, otimizar uma aplicação já existente. É de notar que estes produtos inovadores, designados de têxteis funcionais, não descuidam o conforto e estética dos mesmos, de forma a manter a competitividade do mercado. Ademais, face a esta, a sustentabilidade tem-se mostrado uma característica relevante³, sendo benéfico usar materiais funcionais de origem natural, algo que se pretende realizar na presente dissertação. Nesta é estudada a utilização de ciclodextrinas, um composto proveniente da degradação enzimática do amido.

2.1.1 Têxteis Desodorantes

Para além dos odores corporais desagradáveis, o meio externo contém diversos odores indesejados que são introduzidos nos têxteis, e que, por vezes, se mantêm incorporados nos materiais mesmo após a lavagem. Para combater este facto são desenvolvidos têxteis com acabamentos funcionais com recurso a compostos antimicrobianos, que impedem a proliferação das bactérias, prevenindo a formação de maus odores no têxtil. Por outro lado, são também aplicados compostos com a capacidade de eliminação ou retenção de odores, como por exemplo, zeólitos, carvão ativado, sílicas porosas, que eliminam os odores através da adsorção física nos seus poros, dióxido de titânio através da sua ação fotocatalítica e, os materiais estudados na presente dissertação, as ciclodextrinas, através da sua capacidade de complexar moléculas odoríferas.⁴

2.2 História das Ciclodextrinas

A história das ciclodextrinas pode ser dividida em 5 períodos bastantes distintos, cada um deles caracterizado por diferentes descobertas. No primeiro período, de 1891 a 1911, durante experiências relativamente à degradação e redução de carboidratos sob a ação de fermentos, Villiers reparou na formação de cristais indesejados, com propriedades únicas, tendo acabado

de descobrir moléculas de ciclodextrinas. Franz Schardinger descobriu um microorganismo com uma grande resistência ao calor que era capaz de dissolver amido e formar estruturas cristalinas semelhantes às descritas por Villiers. Usando um teste de colorimetria, a reação de iodo, conseguiu distinguir 2 formas de polissacarídeos, que ele denominou, já em 1911, de α -dextrina cristalina e β -dextrina cristalina.

O período entre 1911 e 1935 foi conhecido como o período de dúvida, sendo marcado por nomes como Hans Pringsheim e Paul Karrer. Neste período vários derivados do amido foram estudados e sintetizados, incluindo as dextrinas de Schardinger.

De 1935 a 1950 houve uma evolução significativa no estudo das ciclodextrinas com ajuda de dois grupos de investigação, de Karl Johann Freudenberg e Dexter French. Nesta época chegou-se à designação atual das CDs, o seu processo de síntese, as suas solubilidades, entre outras descobertas.

O período que se seguiu e que se prolongou até 1970 caracterizou-se pelo seu carácter explorativo. Cramer realizou vários estudos relativos à capacidade de complexação das ciclodextrinas. Em 1953, Freudenberg, Cramer e Plieninger lançaram a primeira patente que relatava uma aplicação das ciclodextrinas, que tratava da sua capacidade de complexar, aumentar a solubilidade e estabilização de compostos orgânicos.⁵

No período da aplicação, a industrialização das ciclodextrinas aumentou drasticamente, devido à aceitação que estas não seriam tóxicas, mas sim as impurezas que estas retêm. Devido à diminuição drástica do preço das ciclodextrinas a possibilidade de desenvolvimento de novas aplicações aumentou, entre elas aplicações farmacêuticas, na cosmética e na biotecnologia.⁶

2.3 Propriedades e Características Físico-químicas das CDs

As ciclodextrinas (CDs) são oligossacarídeos cíclicos, obtidos a partir da degradação enzimática do amido, pela enzima CGTase, isto é, amilase ciclodextrina glicosil transferase⁷ que é produzida por bactérias, como por exemplo *Bacillus macerans*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus circulans* ou *Bacillus stearothermophilus*⁸. Estas são formadas por moléculas de D-glicose que, por sua vez, são unidas através de ligações glicosídicas α -(1,4).

Apesar de depender do tipo de enzimas usadas e as condições reacionais durante o processo de degradação, as ciclodextrinas mais produzidas correspondem a 3 tipos: α , β e γ -ciclodextrinas, constituídas por 6, 7 e 8 unidades de glicose, ou ligações glicosídicas α -(1,4), como se pode observar na Figura 2-1. Destes três tipos, a β -ciclodextrina é a que detém a maior facilidade de produção, de baixo custo e a versatilidade de incorporação em variados substratos, nomeadamente têxteis, sendo por isso o tipo utilizado no decorrer da dissertação.

Cada ciclodextrina possui uma cavidade hidrofóbica e um exterior hidrófilo, apresentando assim uma estrutura tridimensional com a forma de um cone-truncado. No interior encontram-se os grupos hidroxilo primários e, no exterior, os grupos hidroxilo secundários. É de salientar

que estas estruturas tornam possível a formação de complexos de inclusão com uma grande variabilidade de moléculas.

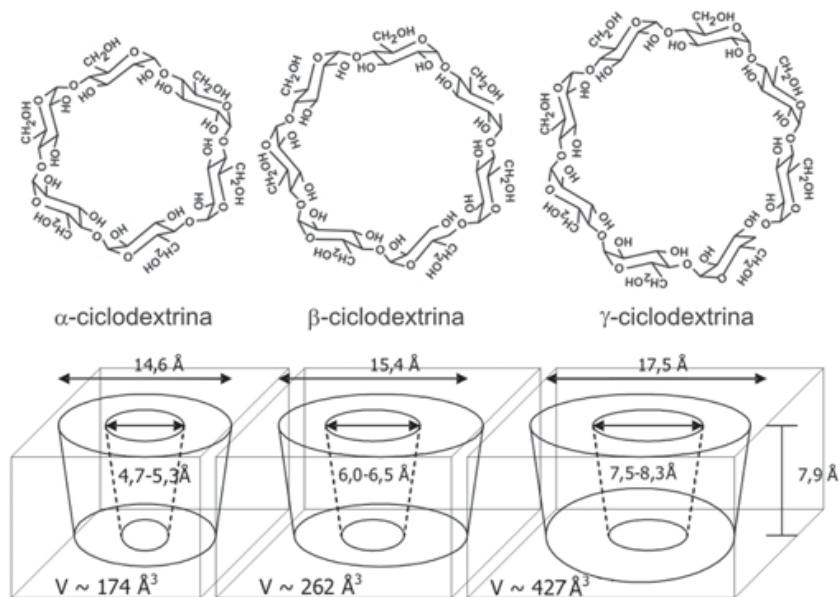


Figura 2-1: Representação da estrutura química de α , β e γ -ciclodextrina.⁹

Na Tabela 2-1 são apresentadas algumas características relativas aos tipos mais comuns de ciclodextrinas.

Tabela 2-1: Propriedades físico-químicas dos tipos mais comuns de ciclodextrinas (adaptado de Andreus et al., 2010)¹⁰

	α -CD	β -CD	γ -CD
Unidades de Glicose	6	7	8
Massa Molecular / g·mol ⁻¹	972,86	1135,01	1297,15
Diâmetro Externo / Å	14,6 ± 0,4	15,4 ± 0,4	17,5 ± 0,4
Diâmetro da Cavidade / Å	4,7-5,3	6,0-6,5	7,5-8,3
Altura do Cone / Å	7,9 ± 1,0	7,9 ± 1,0	7,9 ± 1,0
Rotação Específica / °	150,5 ± 0,5	162,5 ± 0,5	177,4 ± 0,5
Ponto de Fusão ¹ / °C	278	298-300	267
Solubilidade em água / mol·L ⁻¹	0,114 ^a 0,138 ^b	0,016 ^a 0,019 ^b	0,179 ^a
Moléculas de água na cavidade	6	11	17
Fração Mássica da água de cristalização / %	10,2	13-15	8-18
pK _a (a 25 °C) ⁵	12,3	12,2	12,1

¹ as ciclodextrinas não têm ponto de fusão definido, porém, começam a decompor-se a 200 °C; ^a a 25 °C; ^b a 30 °C.

Devido às ligações de hidrogênio intermoleculares as ciclodextrinas não apresentam elevada solubilidade em água, como se pode observar pela tabela anterior. Em particular, as β -ciclodextrinas são aquelas que detêm a solubilidade em água mais reduzida, podendo dever-se à formação de uma rede de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilo secundários.¹¹

A solubilidade em água dos três tipos de ciclodextrinas é dependente da temperatura, sendo esta dependência descrita pelas equações seguintes.¹²

$$\alpha\text{-CD} \quad c = (112,71 \pm 0,45) \cdot e^{-(3530 \pm 31) \cdot (\frac{1}{T} - \frac{1}{298,1})} \quad (2.1)$$

$$\beta\text{-CD} \quad c = (18,3236 \pm 0,099) \cdot e^{-(14137 \pm 31) \cdot (\frac{1}{T} - \frac{1}{298,1})} \quad (2.2)$$

$$\gamma\text{-CD} \quad c = (219,4 \pm 9,8) \cdot e^{-(3187 \pm 320) \cdot (\frac{1}{T} - \frac{1}{298,1})} \quad (2.3)$$

A formação dos complexos implica uma grande variedade de interações intermoleculares, como interações hidrofóbicas, ligações de hidrogênio, interações Van der Waals e efeitos estéricos. Em solução aquosa, a cavidade da ciclodextrina está ocupada com moléculas de água, porém, essa interação é energeticamente desfavorável. Ao se adicionar um composto menos polar que a água, as moléculas da mesma, que estavam a ocupar a cavidade da ciclodextrina saem, dando lugar para o composto menos polar e a CD passa a “hospedar” a substância menos polar de interesse.¹³ Este fenómeno foi clarificado por Cramer em 5 passos: (1) o hóspede aproxima-se da cavidade da CD o que leva à eliminação de moléculas de água da cavidade. Assim, as moléculas de água chegam a um nível de energia do estado gasoso com graus acrescidos de liberdade de translação e rotação e, também, interações Van der Waals e de ligações de hidrogênio reduzidas. (2) o hóspede também adquire o nível de energia de gás perfeito quando liberta as moléculas de água que o envolve. (3) o hóspede insere-se na cavidade onde as interações de Van der Waals ou de ligações de hidrogênio levam à estabilização do complexo de inclusão. (4) As moléculas de água libertadas e a cavidade da CD são rearranjadas e formam ligações de hidrogênio entre elas. (5) A parte do hóspede que fica fora da cavidade é novamente hidratado por moléculas de água. Este fenómeno é, geralmente, acompanhado pelo efeito de compensação de entalpia-entropia, sendo este fenómeno analisado pela primeira vez por Bender (Bender e Komiyama, 1978), podendo ser explicado pela liberação de água da cavidade e a formação de interações de Van der Waals e ligações de hidrogênio entre CD e hóspede. Hereto Szejtli (1982) acrescentou a importância dos efeitos estéricos na estabilização de complexos. É de notar que este mecanismo é reversível e leva a um equilíbrio entre o hóspede encapsulado e livre.¹⁴

Geralmente a relação hospedeiro:hóspede é de 1:1, porém associações como 2:1, 1:2, 2:2 ou mais complexas já foram descritas, como se apresenta na Figura 2-2.

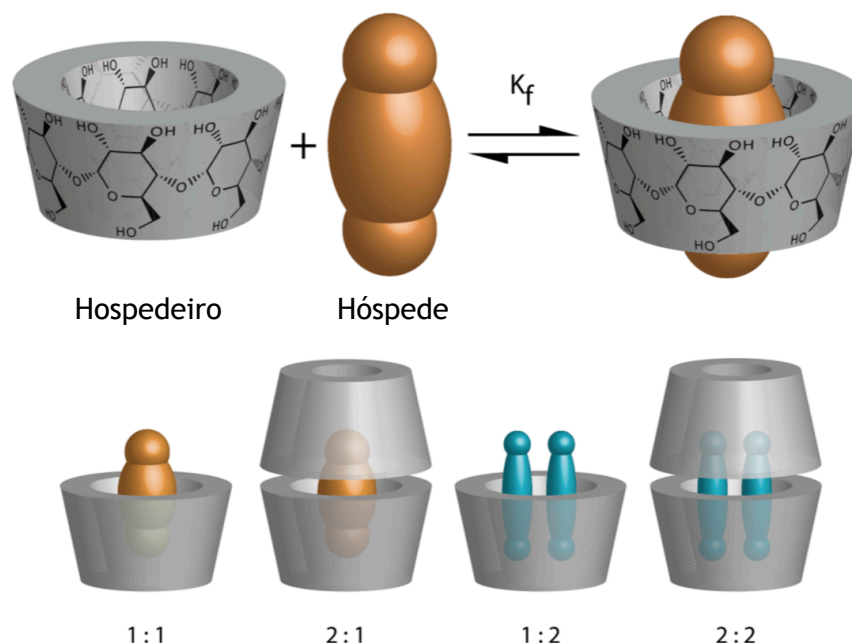


Figura 2-2: Esquemas da associação hospede-hóspede para formar complexos de inclusão (adaptado de Crini, 2014). ⁶

No entanto, a formação destes complexos tem algumas limitações, tais como, o tamanho da molécula a hospedar, pois as cavidades das ciclodextrinas encontram-se na ordem dos Ångström (Å) e a polaridade dos seus grupos funcionais. Apesar do tamanho reduzido das cavidades, as CDs podem formar complexos de inclusão parcial com macromoléculas, através de uma zona menos polar da macromolécula que possua dimensões compatíveis com as CDs. ¹⁰

Apesar de as ciclodextrinas serem capazes de formar complexos no estado sólido, em solução a molécula incluída apresenta maior mobilidade. ¹³

2.3.1 Toxicidade das Ciclodextrinas

A toxicidade inicialmente associada às ciclodextrinas foi, por volta de 1960, atribuída unicamente às impurezas que estas conseguiam reter. Este conhecimento abriu portas para diversas novas aplicações, como por exemplo na indústria farmacêutica e têxtil. Tendo em conta que a pele humana está em contacto direto com os substratos têxteis, é importante e necessário que os ingredientes funcionais selecionados para processos de acabamento diferenciadores sejam seguros para o consumidor final. Estudos concluem que as ciclodextrinas praticamente não causam irritação na pele e não são tóxicas se forem administradas oralmente, sendo apenas tóxicas no corpo humano em concentrações extremamente elevadas. ¹⁵⁻¹⁷

As ciclodextrinas são moléculas relativamente estáveis contra a degradação de enzimas em humanos, tendo sido reportado que após a sua administração intravenosa, estas são

excretadas intactas através dos rins. Por outro lado, estas podem ser degradadas por amílases, por exemplo, sendo que nos humanos as CDs são metabolizadas no cólon antes da excreção.

Porém, na realidade, a toxicidade das ciclodextrinas depende do seu modo de administração. A título de exemplo, para exposição intravenosa de ciclodextrinas em ratos a LD₅₀ é de 1.0 g·kg⁻¹, 0.79 g·kg⁻¹, e mais de 4.0 g·kg⁻¹ para α-CD, β-CD, e γ-CD, respetivamente.

15

As β-ciclodextrinas foram admitidas como solventes ou hospedeiros para aditivos alimentares, com o limite de 1 g·kg⁻¹. Ademais, foram aprovadas, nos EUA, como GRAS, *Generally Recognized As Safe*.^{15,16}

2.4 Aplicações das β-CDs

O uso de ciclodextrinas, nomeadamente das β-CDs, está a crescer exponencialmente, uma vez que são obtidas através de um material natural e renovável, o que faz com que o seu custo seja relativamente baixo, podendo ser integrado em aplicações à escala industrial, para além de serem ambientalmente sustentáveis.¹⁸

Estas aplicações passariam pela libertação controlada de substâncias ativas, como inseticidas, cafeína ou fármacos, assim como pela adsorção de poluentes de águas residuais¹⁶. Segundo Crini et al. (2018) as ciclodextrinas podem ser encontradas em 56 produtos farmacêuticos.¹⁹

Foram também reportados outros usos para as ciclodextrinas, tais como a formação de complexos insolúveis β-CD-colesterol²⁰, removendo até 90 % do colesterol de gemas de ovo líquido. Ademais, podem também ser usadas para impedir a decomposição oxidativa de frutas e vegetais, como alternativa ao uso de sulfito, ou para eliminação de sabores ou evitar contaminações microbianas e reações de Maillard.¹⁰

Na área da cosmética existem produtos já comercializados que contam com a presença de ciclodextrinas para garantir maior índice de eficácia e menor índice de irritação, assim como um efeito hidratante, como por exemplo o Cycloazelon®, um produto com complexos de β-CDs com o ácido azelaico.¹⁰

No setor têxtil, as ciclodextrinas têm sido usadas para conferir propriedades funcionais, tais como, propriedades antimicrobianas, proteção UV, liberação de aromas, atividade antibacteriana e transporte de inseticidas.

As CDs 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.²¹

Uma aplicação recente das ciclodextrinas nesta área diz respeito à remoção de maus odores, quer através da sua remoção do meio envolvente, ou então com a liberação controlada de fragrâncias que possam neutralizar ou camuflar os odores menos agradáveis.

Assim, já existem diversas entidades no mercado a usufruir das propriedades de encapsulação das ciclodextrinas, tal como, Febreze®, uma linha de produtos de eliminação de odores da P&G que já dispõe de um spray desodorizante próprios para têxteis, também com as ciclodextrinas na sua composição.²²

2.5 Polímeros de Ciclodextrinas

Muitas fontes relatam que a utilização de polímeros de ciclodextrinas têm várias vantagens relativamente às ciclodextrinas parentais e, até, às ciclodextrinas modificadas. Tais polímeros combinam vantagens como elevado peso molecular e solubilidade, com a capacidade de formação de complexos de inclusão das CDs, podendo apresentar mais-valias relativamente ao monómero de CDs. Nomeadamente, na área têxtil, a possibilidade de incorporação de uma rede polimérica de ciclodextrinas poderia resolver alguns problemas existentes relativamente à eficácia, assim como à resistência à lavagem, da funcionalidade desejada.

Faucci *et al.* (2002) concluiu que os polímeros de β -ciclodextrinas eram mais eficientes em melhorar a solubilidade do naproxeno comparando com as β -ciclodextrinas e também com os seus derivados metilo que eram conhecidos como os melhores hóspedes para este princípio ativo.²³

Szeman *et al.* (1986) também investigou a capacidade de formação de complexos das ciclodextrinas para aumento da solubilidade de fármacos, tendo chegado à mesma conclusão de Faucci *et al.* (2002).²⁴

Em teoria, os polímeros de β -ciclodextrinas apresentam as vantagens do estado amorfo dos polímeros e da capacidade de complexação, tornando-os superiores às ciclodextrinas tradicionais. A aplicação destes compostos em têxteis seria vantajoso uma vez que, ao fixar estes polímeros nos substratos, seria possível formar mais complexos com compostos de interesse do que se apenas fossem fixadas as ciclodextrinas diretamente no material, aproveitando de melhor forma a superfície deste.

A formação destes polímeros é designada por reação de polimerização, passando por 3 etapas: a iniciação, propagação e terminação.

A preparação destes polímeros pode ser realizada através da ligação entre os anéis de ciclodextrinas, ou entre compostos bi-funcionais e ciclodextrinas ou até através da ligação das ciclodextrinas com outras cadeias poliméricas já existentes²⁵. Para o primeiro método é usual a utilização da epicloridrina (EPI) como agente reticulante, porém, este é um composto que acarreta várias desvantagens. Por exemplo, é considerado um carcinogénico provável nos humanos e a exposição à EPI pode levar a riscos acrescidos de problemas respiratórios ou de

cancro. Além do mais, o impacto ambiental associado ao seu processo de produção é bastante prejudicial, uma vez que a EPI tem origem fóssil, sendo produzida através do propileno, um produto secundário da refinação petrolífera.

Na tentativa de reduzir estes impactos negativos, a Solvay desenvolveu um processo de produção de EPI a partir do glicerol/glicerina, tendo denominado o produto resultante de Epicerol®. Assim, o glicerol é um subproduto da reação que origina o biodiesel, a partir de óleos vegetais que sofrem uma transesterificação que liberta uma molécula de glicerol. Depois do seu tratamento com ácidos concentrados e catalisadores e, posteriormente, com uma solução alcalina é obtido o Epicerol®, que detém exatamente as mesmas propriedades físico-químicas da EPI tradicional. Assim, o consumo de energias não-renováveis vê-se reduzido em 57 %. Através da incorporação de 1 MT de Epicerol® em vez de usar a EPI faz com que a pegada de carbono diminua significativamente (2,56 MT CO₂ equivalentes).^{26,27}

Várias fontes estudaram a utilização de outros agentes de ligação para a polimerização das ciclodextrinas, tais como o ácido cítrico, ácido maleico, ácidos poli-carboxílicos como o BTCA ou até ácidos poli-aminocarboxílicos (PACAs) e resinas de poliuretano.

2.5.1 Aplicações de Polímeros de β -CDs

A solubilização de fármacos através das ciclodextrinas tornam possível a aplicação de medicamentos por via tópica que previamente só poderiam ser aplicados de forma sistêmica. A acetazolamida, com o nome comercial de DIAMOX, utilizada para tratar glaucomas -lesões do nervo ótico-, é normalmente administrada oralmente, porém, com o aumento da sua solubilidade através de polímeros de ciclodextrinas solúveis em água, é possível utilizar menores doses do produto, como por exemplo em gotas oftálmicas para serem aplicadas diretamente na zona afetada.²⁸ Isto acontece nas gotas para olhos da Voltaren®.²⁹

É também reportada na literatura a utilização de polímeros de ciclodextrinas em têxteis para fins ambientais. Alzate-Sánchez et al. (2016) descreve a funcionalização do algodão com polímeros de β -CDs e TFP, tendo a capacidade de complexar mais rapidamente os micropoluentes orgânicos presentes na água e outros compostos orgânicos voláteis (COVs) presentes no ar, comparativamente ao algodão não tratado.³⁰

Entre as aplicações mais recentes encontra-se a remoção de íons de metais pesados do ambiente, através da integração dos polímeros em membranas, por exemplo. Ademais, têm sido utilizados para remoção de contaminantes orgânicos do ambiente, como por exemplo a remoção de fenol das águas para substituir o uso de métodos que envolvem adsorventes sólidos. Foi ainda descrito o uso de esferas poliméricas com β -CDs capazes de sorver óleos de derrames de petróleo. Uma investigação foi iniciada para estudar a possibilidade da utilização de polímeros de CDs para a remoção de pesticidas de águas.³¹

Na área farmacêutica e da cosmética a capacidade de complexação destes polímeros é muito vantajosa, tendo, por exemplo, sido investigada a sua aplicação para a criação de sistemas de entrega de ADN plasmídico a células.

2.6 Retenção de Odores e Liberação de Fragrâncias

Frequentemente, a técnica de microencapsulação é utilizada para obter esta propriedade, apesar de ter muitas desvantagens a si associadas, entre elas a solidez à lavagem insatisfatória.³²

Atualmente, a literatura reporta vários estudos de implementação da propriedade de complexação das ciclodextrinas, através do uso de óleos essenciais, como o limoneno, sendo possível obter a sua retenção e posterior liberação lenta e gradual dos aromas^{8,10,33-35}. Khanna et al. (2015) estudaram a funcionalização do algodão para este mesmo efeito, assim como Sricharussin et al. (2008). Porém, ainda não existem muitos desenvolvimentos relativamente à utilização de polímeros de β -CDs para o mesmo efeito.

2.7 Substratos Têxteis - Algodão e Poliéster

As fibras têxteis podem ser classificadas de acordo com a sua origem, isto é, naturais, artificiais ou sintéticas. Nesta dissertação será utilizada uma mistura de fibras natural e sintéticas, sendo estas o algodão e o poliéster.

O algodão é proveniente das sementes da planta do algodoeiro do género *Gossypium* e é a fibra mais usada (cerca de 50 %) na indústria do vestuário, sendo que a sua utilização está associada a elevado conforto do utilizador, devido às suas propriedades intrínsecas como o toque. Os substratos de algodão possuem ainda boa capacidade de absorção, ou seja, conseguem absorver uma elevada quantidade do suor libertado pelo corpo, pois estas fibras contêm muito grupos hidroxilo, que se apresentam como hidrofílicos^{36,37}. Por outro lado, as fibras de poliéster não conseguem absorver a água com tanta facilidade, pois apresentam uma superfície hidrofóbica^{38,39}, devido à quantidade reduzida de grupos polares na sua constituição.

2.8 Técnicas de Fixação dos Polímeros nos Substratos Têxteis

Para fixar os polímeros nos substratos têxteis, podem ser usadas ciclodextrinas modificadas com grupos reativos, como por exemplo, as MCT- β -CD, ou então agentes de ligação que promovam a ligação CD-substrato, sem comprometer o desempenho das CDs relativamente à sua capacidade de encapsulação²¹.

Todos os acabamentos funcionais requerem uma solidez à lavagem no mínimo satisfatória, de forma a validar a importância e pertinência da funcionalização têxtil, ao longo do uso do produto. Desta forma, é importante que exista o estabelecimento de ligações fortes, do tipo

covalentes, em vez de ligações temporárias através de ligações mais fracas, ou ainda interações eletrostáticas e/ou fenômenos de adsorção.

Tendo em conta que as ciclodextrinas têm 2 a 3 grupos hidroxilo por cada unidade de glicose, estas podem ser modificadas, por exemplo, para introduzir grupos funcionais específicos^{40,41}. O grupo reativo da monoclorotriazinil- β -ciclodextrina (MCT- β -CD), fabricado industrialmente pela empresa alemã Wacker Chemie AG (maiores produtores de CDs atualmente), é muito utilizado para promover a fixação permanente das CDs a fibras de algodão, por exemplo¹⁰.

Por outro lado, a fixação de CDs não modificadas, nomeadamente em substratos têxteis, pode ser feita utilizando resinas, sendo que estas formam uma rede tridimensional, por exemplo, através de autocondensação. Ademais, podem ser fixadas através de agentes de ligação que estabelecem ligações covalentes, entre as CD e o substrato têxtil, que será a alternativa explorada na presente dissertação.

Na Tabela 2-2 encontram-se resumidas várias estratégias de fixação de ciclodextrinas, nas superfícies de diversas fibras.

Tabela 2-2: Estratégias para a fixação de CDs em superfícies de diferentes fibras ¹⁰

Material da Fibra Modo de Fixar	Celulose	Lã	PA	PES	PAN	PP
Agentes Reticulantes	+	+	-	+	-	-
Interações Iónicas	-	+	+	-	+	-
Ligações Covalentes	+	+	+	-	-	-
Forças de Van der Waals	-	-	+	+	+	-
Graft-Polimerização	+	+	+	+	+	+

+, adequado para a fixação no material; -, não adequado para a fixação no material

Exemplos de agentes de ligação já reportados na literatura incluem a epicloridrina, ácido cítrico, ácido poliacrílico, ácido maleico e ácido butano 1,2,3,4-tetracarboxílico (BTCA). ⁴²

3 Materiais e Métodos

No desenvolvimento de polímeros de β -CDs foram testados vários procedimentos de síntese, para que, posteriormente, os seus produtos fossem aplicados em substratos têxteis e caracterizados para que os objetivos do trabalho fossem alcançados.

Neste capítulo são descritas duas técnicas de funcionalização têxtil, isto é, a foulardagem e o esgotamento. São também aprofundadas as técnicas de caracterização dos polímeros de β -CDs sintetizados, assim como dos substratos têxteis funcionais. Ademais, apresenta-se a Espectroscopia de Infravermelho por Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR) em que se estudam as estruturas químicas dos polímeros produzidos e também dos têxteis funcionais. Para posterior quantificação das β -CDs presentes nestes, é usada a Espectroscopia de Ultravioleta-Vísivel (UV-Vis), com recurso ao método de doseamento de β -CDs com fenolftaleína. Recorre-se à Cromatografia Gasosa com Detetor por Ionização de Chama (GC-FID) para avaliar a capacidade de retenção de odores desagradáveis dos polímeros aplicados nos têxteis.

Todos os equipamentos usados são apresentados no Apêndice B.

3.1 Reagentes Utilizados

Durante o trabalho desenvolvido foi usada acetona da Fisher Chemicals e etanol 99,8 % da Aga, assim como água destilada, para vários efeitos. Ademais, foram usadas β -CDs da Roquette, epicloridrina ≥ 99 % e hipofosfito de sódio monohidrato da Fluka Analytical, hidrogenocarbonato de sódio e ácido cítrico da Panreac, hidróxido de sódio da VWR Chemicals, Epicerol® da Advanced Biochemical, detergente padrão da SDC Enterprises, DMSO da Alfa Aesar, etileno glicol e fenolftaleína da Sigma-Aldrich, ácido clorídrico da Riedel para a síntese dos polímeros e funcionalização e caracterização dos têxteis.

3.2 Desenvolvimento dos Polímeros de β -CDs

A partir da literatura foram selecionados diversos procedimentos de sínteses possíveis, para dois agentes de ligação diferentes.

Tal como referido no capítulo anterior, a epicloridrina é um agente de ligação muito utilizado na indústria e referenciado na literatura, porém, o ácido cítrico pode também ser usado para o efeito. Assim, ambos foram testados.

No Apêndice A encontram-se descritos os procedimentos das sínteses descartadas.

3.2.1 Sínteses com Epicloridrina

Foram selecionadas 3 abordagens de síntese diferentes com epicloridrina para serem testadas neste trabalho, tendo-se adaptado procedimentos descritos na literatura⁴³⁻⁴⁷. Existem vários fatores que as distinguem, estando entre eles os reagentes utilizados nas sínteses e as

suas quantidades (concentrações e razões molares EPI: β -CDs), condições processuais (temperatura, tempo e agitação) e técnicas de purificação/extração.

Tendo em conta o estudo realizado de viabilidade processual de cada uma das sínteses, assim como a avaliação do produto final obtido, descreve-se de seguida a síntese de polímeros de β -CDs com epicloridrina desenvolvida ao longo deste trabalho, que se revelou ser mais promissora. Inicialmente, realiza-se uma mistura física de 5 g de β -CDs e de 8 mL de uma solução de NaOH 50 %, até que a quantidade de β -CDs esteja completamente dissolvida. Quando a mistura atinge os 65 °C são adicionados 15 mL de EPI, lentamente, isto é, cerca de 4 mL·min⁻¹. Após uma hora de agitação e aumento da viscosidade, é possível observar um aumento drástico da temperatura e a formação de um sólido branco. Este produto é colocado em 100 mL de acetona e, posteriormente, os polímeros insolúveis são colocados em água. De seguida, decorre a centrifugação com água até que o sobrenadante retirado deixe de se encontrar turvo, sendo o equipamento usado a centrífuga Hettich Universal 320R, a 9000 rpm, durante 20 min. Finalmente, os sólidos obtidos são secos na estufa Binder FED 53 a 60 °C, durante a noite, para que possam ser moídos num almofariz.

3.2.2 Sínteses com Ácido Cítrico

Na literatura, o sistema “agente de ligação+catalisador” utilizado nestas sínteses é constituído pelo ácido cítrico e o fosfato disódico hidratado, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. no presente trabalho, foi utilizado o hipofosfito de sódio monohidratado, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, também reportado na literatura como um catalisador. Foram testadas duas abordagens diferentes, tendo sido avaliadas várias condições processuais para cada uma delas, através da utilização de agitação e da alteração da temperatura reacional^{48,49}. À semelhança do descrito no ponto anterior, apresenta-se de seguida o procedimento de síntese mais promissor, tendo em conta a viabilidade e qualidade do produto final obtido ao longo do trabalho, isto é, polímeros de β -CDs com ácido cítrico. Assim, numa primeira fase colocou-se 2,13 g de $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, juntamente com 12 g de ácido cítrico em 20 mL de água destilada. Foi aplicada agitação à mistura, assim como uma temperatura de 40 °C, para que fossem, de seguida, adicionados 12 g de β -CDs. A mistura reacional é agitada durante 1 h e, seguidamente, deixada a repousar durante cerca de 5 h. No Apêndice A-2 encontram-se fotografias dos ensaios após esta etapa. A solução é repartida e colocada em cadinhos para ser levada a secar a 100 °C, na estufa Binder FED 53, durante 1 h, sendo que os produtos obtidos após esta etapa também se encontram apresentados no Apêndice A-2. A temperatura é aumentada até 170 °C e a secagem da solução ocorre durante mais 20 min. Posteriormente, o produto é moído com recurso a um almofariz e dividido em recipientes apropriados, tubos de centrifugação (*falcons*) de 50 mL, para serem realizadas as lavagens com água com o auxílio da centrífuga Hettich Universal 320R. Estas serão realizadas até que o sobrenadante deixe de estar turvo, tal como indicado na literatura. Cada

lavagem foi feita a 9000 rpm durante 20 min. Por fim, os produtos resultantes são colocados novamente na estufa a 60 °C, durante a noite, sendo moídos, novamente, com recurso a um almofariz, para obter o produto final.

3.3 Funcionalização de Têxteis

Neste trabalho foram utilizados substratos têxteis com uma composição de 63 % algodão e 37 % poliéster.

3.3.1 Preparação das Soluções de Impregnação

Para que os polímeros de β -CDs fossem impregnados nos substratos têxteis foi necessária a preparação de soluções com um volume apropriado ao tamanho do tecido a funcionalizar. Estas soluções exigiram a criação de uma formulação de base aquosa com capacidade de solubilizar os polímeros sintetizados. Deste modo, realizaram-se diversos testes de solubilidade com uma diversa gama de solventes, selecionados tendo em conta a apetência para solubilizar β -CDs, tal como descrito na literatura⁵⁰.

Posteriormente, as soluções de impregnação de polímeros de β -CDs foram preparadas com 5 % NaOH sendo o volume preparado adequado ao tamanho do substrato têxtil a funcionalizar. É de notar que para as formulações com polímeros sintetizados com EPI foi necessária a utilização de um homogeneizador Unidrive x1000D da CAT Scientific, a 8900 rpm durante cerca de 15 min, de forma a obter uma dispersão mais uniforme da formulação.

3.3.2 Foulardagem

Genericamente, esta técnica de impregnação de tecidos passa por 3 fases, isto é, primeiramente, a amostra têxtil é submersa numa solução, geralmente aquosa e à temperatura ambiente, que contém os compostos químicos a aplicar para que, de seguida, a amostra seja passada no Foulard, onde passa entre 2 rolos pressurizados para que o banho seja impregnado uniformemente. De seguida, a amostra é levada a equipamentos apropriados para a sua secagem e, por vezes, cura para melhor fixação do acabamento químico.

As amostras têxteis foram todas previamente cortadas para corresponder às dimensões desejadas e as suas massas foram medidas. Depois, foram impregnadas nos banhos previamente preparados. Note-se que estes têm como principais variáveis o seu volume, o polímero de β -CDs a aplicar e respetiva concentração e ainda a presença ou ausência de agente de ligação com concentração variável. Depois de impregnadas no banho funcional, as amostras têxteis são passadas no Foulard da W. Mathis AG, disponibilizado pelo CITEVE. Todos os substratos têxteis que foram funcionalizados através desta técnica, seguiram as mesmas condições, sendo estas

uma pressão dos rolos de 3 bar e uma velocidade de rotação destes de 2 m·min⁻¹.

Este processo é realizado duas vezes, de forma a maximizar a eficiência da técnica. Finalmente, é medida a massa da amostra imediatamente após as 2 passagens no Foulard. De forma a saber a quantidade de banho que foi absorvida pelo substrato, utiliza-se a percentagem de retenção do banho, denominada de *wet pick-up*. A massa seca corresponde à massa do tecido antes da impregnação e a massa húmida corresponde à massa imediatamente depois do tecido passar no Foulard:

$$Wet\ pick\ up = \frac{m_{húmida} - m_{seca}}{m_{seca}} \times 100 \quad (3.1)$$

Para remover a humidade dos substratos têxteis, seguiu-se a etapa de secagem, em que foi utilizada uma secadeira W.Mathis AG durante 2 min a 80 °C ou o tapete de secagem T3080E da RoqTunnel durante 6 min a 80 °C, ambos equipamentos presentes nas instalações do CITEVE.

3.3.3 Esgotamento

O esgotamento é um processo de transferência do banho para a amostra têxtil, em que há contato permanente com a solução, permitindo que os agentes de funcionalização estabeleçam interações moleculares com as fibras têxteis. Este processo é descontínuo, sendo por isso mais moroso. Nesta técnica é possível variar diversos fatores, como a temperatura e a razão de banho, sendo que esta se descreve como a razão entre a massa do material e o volume do banho utilizado.

Este processo é mais utilizado em malhas têxteis, porém, foi testado neste trabalho de forma a averiguar se seria possível otimizar os resultados obtidos com a técnica de foulardagem.

Assim, com as soluções preparadas de forma análoga às utilizadas na Foulardagem, as amostras têxteis foram colocadas nos copos apropriados, juntamente com o banho funcional, no equipamento Mathis Labomat, disponibilizado pelo CITEVE. O processo decorreu a 40 °C, durante 40 min, com uma rampa de aquecimento de 3,5 °C/min.

3.4 Espectroscopia de Infravermelho por Refletância Total Atenuada: FTIR-ATR

Esta técnica baseia-se na incidência de um raio monocromático de luz, normalmente, da zona infravermelha intermédia, ou seja, de 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹, sendo obtidos valores de transmitância para os valores de número de onda estudados. Através do número de onda é possível fazer o paralelismo com a quantidade de energia, pela Equação de Planck ($E = h \cdot \nu$), sendo que um maior número de onda corresponde a maior energia ⁵¹.

O equipamento disponível no CeNTI é o PerkinElmer Spectrum100, sendo que este possui um acessório de reflexão total atenuada (ATR), com um cristal de Diamante/ZnSe.

Os ensaios foram realizados para todos os polímeros de β -CDs sintetizados previamente, de forma a verificar a presença de grupos funcionais característicos de β -CDs e dos agentes de ligação e, também, de vibrações correspondentes a ligações que indicam a reticulação dos polímeros, tais como do grupo -OH. Todas estas análises se realizaram nas mesmas condições, definidas no *software* do equipamento, sendo estas uma resolução de 4 cm^{-1} , 16 varrimentos de 4000 a 500 cm^{-1} . Para iniciar a operação é necessário fazer um varrimento do *background*, para que a sua influência seja retirada das análises futuras, sendo que tem de ser feito novamente após 10 amostras analisadas. De seguida, a amostra é colocada sobre o cristal e é aplicada pressão até que as bandas do espectro se encontrem bem definidas.

3.5 Doseamento de β -CDs pelo Método Espectrofotométrico com Fenolftaleína

3.5.1 Preparação da Solução de Fenolftaleína

A solução de fenolftaleína utilizada neste método passa pela preparação de uma solução alcoólica de fenolftaleína de concentração 3 mM, em que se colocam 0,02388 g de fenolftaleína num balão volumétrico de 25 mL com etanol 99,5 % até perfazer o seu volume. Ademais, é necessária a preparação de 500 mL de uma solução tampão carbonato, através da dissolução de 50,88 g de Na_2CO_3 , 10,08 g de NaHCO_3 em água destilada. Finalmente, para preparar 200 mL da solução de fenolftaleína a usar nos ensaios, retiram-se 4 mL da solução alcoólica de fenolftaleína e 40 mL da solução tampão e perfaz-se o volume do balão volumétrico com água destilada.

3.5.2 Preparação das Amostras Têxteis

Tanto os substratos têxteis funcionais como os têxteis controlos (sem funcionalização) foram cortados de forma a se obterem provetes de 0,1 g. Estes foram colocados em frascos de vidro de forma a que o tecido esteja exposto completamente à solução.

3.5.3 Método Espectrofotométrico de Ultravioleta-Visível: UV-Vis

Esta é uma técnica rápida, eficaz e acessível para determinar a concentração de um analito em solução, que utiliza radiação eletromagnética na região do visível e regiões adjacentes ultravioleta, isto é, entre comprimentos de onda de 200 nm e 760 nm.

Do ponto de vista experimental, a técnica consiste na determinação da quantidade de luz absorvida pela amostra. Assim, a transmitância é o quociente entre a radiação que sai e a radiação que entra na análise. Porém, os resultados são tratados de forma a se estudar a absorvância, a partir da Equação (3.2).

$$-\log_{10} \frac{I}{I_0} = -\log_{10} T = A \quad (3.2)$$

$$Abs = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (3.3)$$

Por sua vez, através da Lei de Beer-Lambert, descrita na Equação (3.3), é possível relacionar a absorvância com a concentração, sendo c a concentração molar da espécie em solução ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), ε o coeficiente de absorção molar da espécie em solução ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) e l a distância percorrida pela radiação através da solução (cm).

Este método foi selecionado para caracterizar os têxteis funcionais deste trabalho pois permite a quantificação indireta de β -CDs, através da complexação com a fenolftaleína, um indicador de pH que muda de rosa forte (pH básico) para incolor (pH ácido). A razão pela qual a solução de fenolftaleína é preparada com uma solução tampão é para que a mudança de cor se deva à complexação com as β -CDs e não devido à mudança de pH. Assim, na presença de β -CDs e de um meio alcalino, a solução de fenolftaleína torna-se incolor. Para fazer a leitura das amostras é feita a adição de 5 mL da solução de fenolftaleína assim como 1 mL de água destilada em cada um dos frascos de vidro a analisar e agita-se brevemente. Após 10 min de contato das amostras com a solução, são feitas as leituras da absorvância, no equipamento disponível nas instalações do CeNTI, Lambda-35 UV-Vis Spectrometer PerkinElmer. Inicialmente é realizado o branco (auto-zero) com água, de forma a eliminar a interferência do solvente nas medições de absorvância das amostras, e de seguida as leituras foram todas realizadas a 553 nm, sendo este o comprimento de onda, previamente determinado, onde a absorvância da fenolftaleína preparada é máxima. De notar que este valor está próximo do descrito na literatura, 550 nm, em condições de análise semelhantes. Este método é baseado na Teoria da Complexação de β -CDs com a fenolftaleína, desenvolvida por Hamon e Moraes (1990) ⁵².

3.5.3.1 Curvas de Calibração

Primeiramente, para estudar a interação da fenolftaleína com as β -CDs, isto é, a complexação nas cavidades das β -CDs, procedeu-se à construção de uma curva de calibração, através de uma solução-mãe de concentração fixa ($15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) de β -CDs, em água destilada.

De seguida retiram-se alíquotas crescentes desta solução e alíquotas decrescentes de água destilada, até um volume máximo total igual a 1 mL, que são sequencialmente adicionadas em diferentes frascos que contêm cada um 5 mL da solução de fenolftaleína preparada a priori.

Deste modo, a partir da leitura de absorvância das amostras, é estabelecida a relação da Equação (3.4), em que se relaciona a concentração de β -CDs presente em solução com Abs_F , que é a absorvância da solução com β -CDs e Abs_C a absorvância da amostra sem β -CDs.

$$\frac{1}{Abs_C - Abs_F} = m \times \frac{1}{[\beta-CDs]} + b \quad (3.4)$$

Assim, com a expressão da curva de calibração pode-se determinar a quantidade de β -CDs, em mg, por grama de têxtil, através da seguinte expressão.

$$\frac{mg \text{ de } \beta-CDs}{g \text{ de têxtil}} = \frac{[\beta-CDs] \times 0,06}{m_{têxtil}} \times 1000 \quad (3.5)$$

Foi também realizada uma curva de calibração para estudar a interação da solução de fenolftaleína com o tecido utilizado e a solução de β -CDs, de forma análoga à reta elaborada anteriormente.

3.6 Solidez à Lavagem

Esta avaliação dos substratos têxteis foi realizada com base no descrito na Norma ISO 6330 - *Textiles: Domestic washing and drying procedures for textile testing*. Os ensaios de solidez à lavagem realizaram-se na máquina de lavar IWDC6105 *Washer Dryer* da Indesit, que se encontra nas instalações do CeNTI. Para tal, fez-se um ciclo de lavagem para cada ensaio, a 40 °C, no programa 5, durante 1 h 30 min com 30 g de detergente-padrão tipo B fosfatado, sem branqueador ótico.

3.7 Cromatografia Gasosa com Detetor por Ionização de Chama: GC-FID

Para avaliar a capacidade de retenção de compostos odoríferos em matrizes têxteis recorreu-se à técnica de cromatografia gasosa com deteção por ionização de chama, GC-FID. Para tal, esta propriedade é avaliada segundo a Norma ISO 17229:2014 - *Textiles: Determination of deodorant property*, mais especificamente a parte 3 da mesma, sendo utilizado o equipamento GC 2010 Plus da Shimadzu, com uma coluna capilar apolar da Teknokroma modelo Meta.X5, com 50 m de comprimento, 0,20 mm de diâmetro interno e 0,33 μ m de espessura do filme. O injetor do equipamento está regulado para uma razão de *split* de 1:5. O hélio é utilizado como gás de arraste a uma velocidade de 30 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$, e os gases responsáveis pela combustão, o hidrogénio e o ar sintético, são injetados a um caudal de 40 e 400 $\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$, respetivamente.

Os compostos a analisar são detetados como picos, que têm tempos de retenção específicos consoante a sua interação com a fase estacionária, sendo que as áreas dos mesmos foram obtidas através do *software* GC Solution Version 2.4, específico da Shimadzu.

Na parte 1 da Norma ISO 17229:2014 é definido o critério de percentagem mínima de redução de cada composto para têxtil desodorante, isto é, a percentagem de redução de odor (ORR), que é calculada a partir dos dados do marcador odorífero e da amostra teste.

$$ORR = \frac{\bar{x}_C - \bar{x}_A}{\bar{x}_C} \times 100 \quad (3.6)$$

Na expressão, $\bar{x}_C$ corresponde à área média do pico do controlo e $\bar{x}_A$ corresponde à área média do pico da amostra.

Neste trabalho, é utilizado o ácido isovalérico (IVA), um marcador referenciado na Norma, sendo um dos compostos presentes no suor libertado pelo Homem, apresentando também um odor característico a queijo. Este é um composto polar e apresenta um ponto de ebulição de 176 °C, podendo também ser designado por ácido 3-metilbutanóico, de forma molecular $C_5H_{10}O_2$. A sua ORR tem de ser, no mínimo, 85 %.

Novamente, tendo em conta aquilo que é descrito na Norma, as amostras têxteis foram cortadas de forma a ter uma área média de $50,0 \pm 2,5 \text{ cm}^2$, correspondendo a dimensões de $7 \times 7 \text{ cm}^2$. Antes da realização dos ensaios, as amostras foram colocadas na estufa, FED 53 da Binder, durante 2 h, a 40 °C, sendo posteriormente colocadas num exsiccador até serem analisadas, para controlo da humidade.

Utilizou-se o método A descrito na Norma, em que a injeção do marcador odorífero no *headspace* dos matrizes é realizada de forma a não tocar diretamente nos substratos têxteis. Antes desta injeção, os matrizes de 500 mL são limpos previamente com etanol e ar sintético, para remover qualquer vestígio de odores de análises prévias e, de seguida, são vedados com uma película EVAL® film e parafilm, como se pode observar na Figura 3-1. São injetados 5 µL da solução de IVA, de concentração de $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, com uma seringa apropriada, e os matrizes são isolados novamente com parafilm e deixados a repousar durante 2 h, a temperatura ambiente. Após este período, cada matriz é agitado, vigorosamente, e é retirado 1 mL do seu *headspace*, para ser introduzido no equipamento. Antes da análise das amostras, é necessário confirmar a ausência de marcador odorífero tanto na coluna cromatográfica como na seringa, sendo por isso feita a análise de ambas.

É de notar que da mesma matriz têxtil, são analisadas 3 réplicas, tendo-se feito a análise cromatográfica de ar simples, entre cada grupo de amostras, para evitar o risco de contaminação.



Figura 3-1: Fotografia das amostras têxteis colocadas no interior dos matrizes, convenientemente vedados, para posterior análise em GC-FID.

4 Resultados e Discussão

Como referido anteriormente, este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de polímeros de β -CDs para a sua aplicação em substratos têxteis, de forma a conferir a capacidade de retenção de odores aos mesmos. Neste capítulo encontram-se descritos os resultados obtidos ao longo do desenvolvimento deste trabalho, assim como a sua análise e discussão. Desta forma, todo o desenvolvimento, caracterização dos polímeros de β -CDs e sua aplicação será descrita, tendo em conta o objetivo final, que será a escolha da síntese mais promissora para o efeito desejado.

4.1 Sínteses Realizadas

Com o objetivo de obter a melhor síntese possível de polímeros de β -CDs, relativamente à sua viabilidade processual, reprodutibilidade e desempenho dos produtos obtidos, foram testados vários procedimentos de síntese ao longo deste trabalho. De seguida, estes testes serão discutidos em maior detalhe.

É de notar que as Sínteses 1, 2 e 3 (S1, S2, S3) são realizadas com EPI e as Sínteses 5 e 6 (S5, S6), com ácido cítrico, enquanto agentes de ligação.

4.1.1 Sínteses com Epicloridrina

Nesta síntese, a reação de polimerização que ocorre é descrita na figura seguinte.

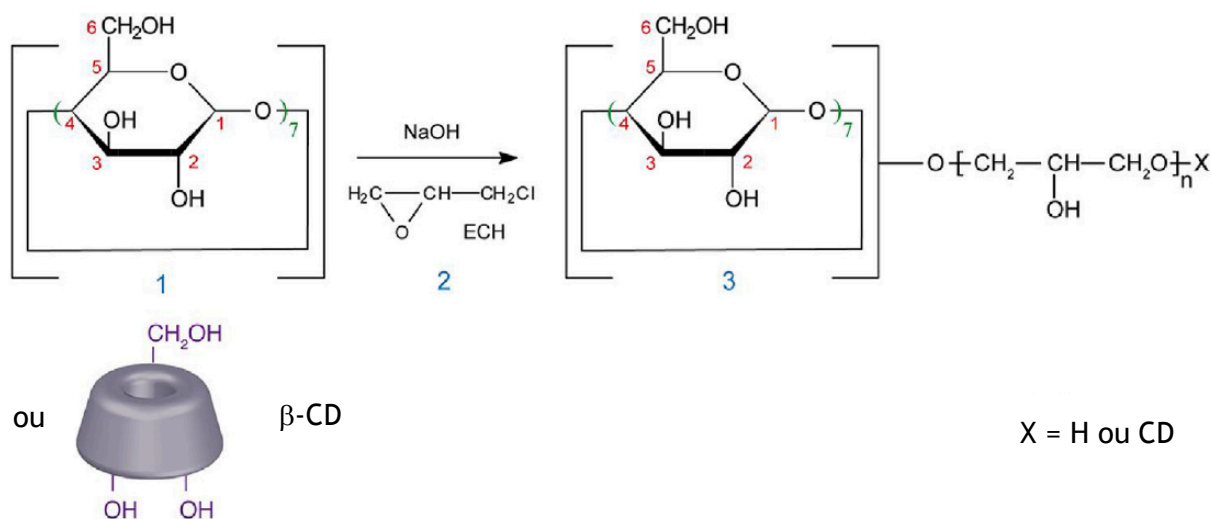


Figura 4-1: Esquema representativo da reação entre β -CD e epicloridrina num meio básico (adaptado de Morin-Crini et al., 2018).⁵³

Este mecanismo pode ser dividido em três etapas que ocorrem simultaneamente. Primeiramente, ocorre a etapa de reticulação/ligação que consiste na criação de uma estrutura tridimensional, usando a EPI, que junta as moléculas de ciclodextrinas, através de ligações

covalentes fortes. Ocorre também a etapa de polimerização do agente de ligação, neste caso, a epicloridrina, em que devido à sua elevada reatividade, polimeriza entre si, num meio básico, especialmente com excesso de EPI, criando cadeias macromoleculares de hidroxi-alquilo que funcionam como pontes e cadeias secundárias dentro da rede. A formação das subunidades poliméricas de monoéter de glicerol são produtos secundários indesejados.

Utilizando a EPI como agente de ligação, foram testados três procedimentos diferentes, sendo que para a Síntese 2, foram realizados 6 ensaios que se distinguem pela velocidade de adição de EPI, assim como o aumento de temperatura da mistura inicial, isto é, antes da adição de EPI, da temperatura ambiente para 65 °C. É de realçar que, embora não seja descrito no procedimento da literatura, aumentou-se a temperatura antes da adição de EPI, uma vez que no E1 se observou que a mistura inicial era de difícil dissolução. Depois deste aumento foi possível observar que a mistura se encontrava mais homogênea.

Nesta síntese ocorreu a formação de um sólido branco, após a adição de EPI, sendo que os tempos em que isto ocorre variam entre ensaios, estando estes perto dos 20 min. Esta formação esteve aliada ao aumento drástico da temperatura, assim como alguma libertação de vapores. Este aumento chegou até aos 100 °C e decorreu durante aproximadamente 5 min até voltar a diminuir a sua temperatura rapidamente, de volta aos 65 °C.

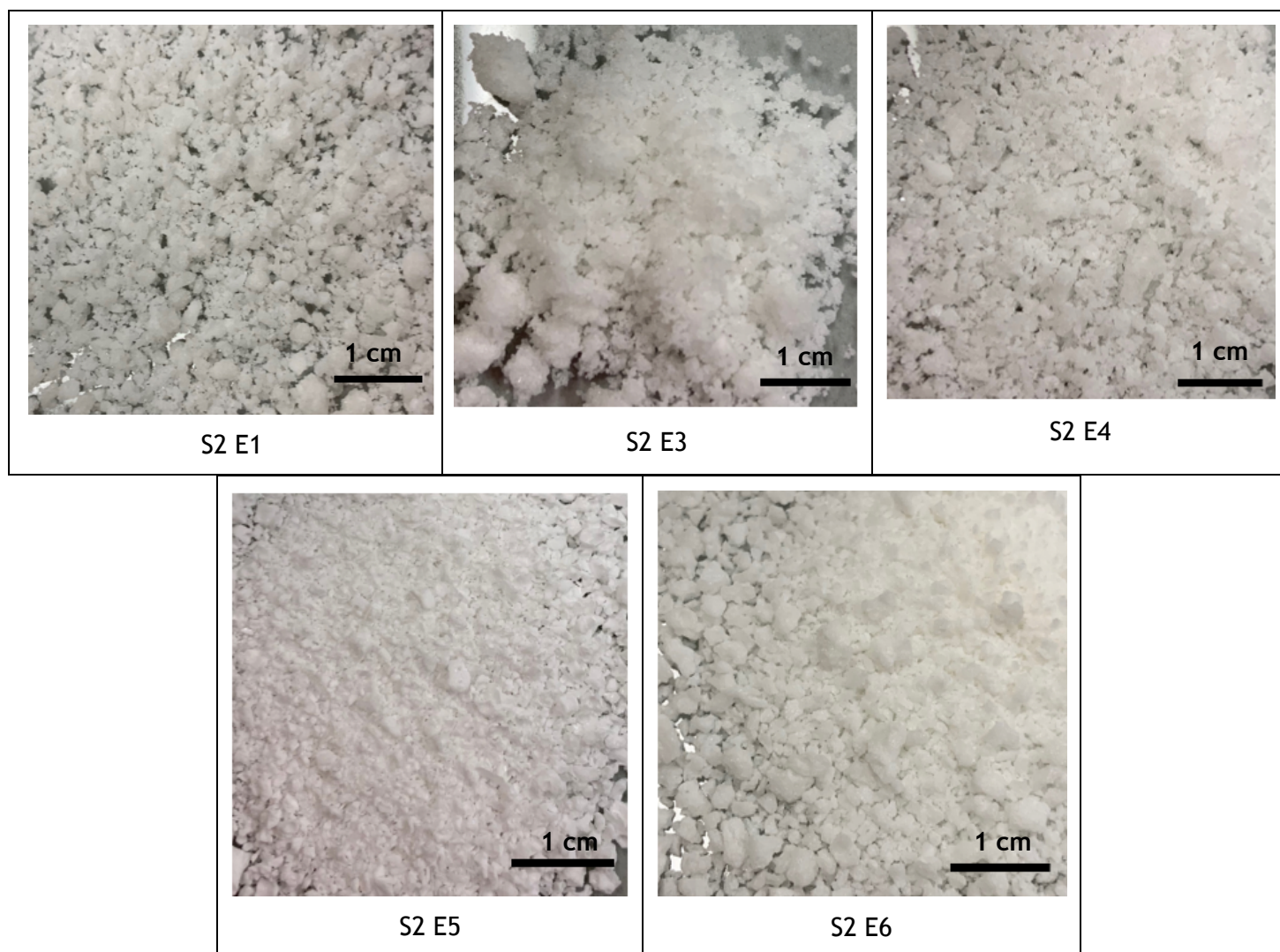
Este aumento de temperatura pode dever-se à hidrólise da EPI que se apresenta na literatura como uma reação que produz calor, isto é, exotérmica. Ademais, a velocidade de reação aumenta com o aumento da temperatura ^{54,55}.

Relativamente à influência da velocidade de adição de EPI, não se verificaram alterações significativas, aliás, a título de exemplo, nos ensaios E5 e E6, o tempo de formação do sólido foi um pouco mais elevado para o E5, apesar da mesma velocidade de adição.

É de notar que o procedimento descrito na literatura indica que a purificação dos produtos seja feita com extração Soxhlet e seguida de secagem sob vácuo a 80 °C. Para o E1 foi testada esta abordagem, sendo realizada a extração Soxhlet durante 24 h e secagem sob vácuo, durante 8 h, à temperatura ambiente. Foi também retirada uma alíquota para testar a purificação através de centrifugação e, de seguida, secagem na estufa a 60 °C, durante a noite. Uma vez que não foram obtidas diferenças significativas, como será discutido mais à frente, optou-se por esta via, de forma a minimizar os custos e o tempo de produção dos polímeros de β -CDs.

Salienta-se, também, que o ensaio E2 foi descartado uma vez que não ocorreu a formação de um sólido como nos restantes ensaios, sendo que o produto obtido se apresentou com viscosidade elevada, mesmo após ter ultrapassado o tempo em que a formação ocorreu para os outros ensaios. Na Tabela 4-1 apresentam-se os produtos obtidos para os ensaios realizados da Síntese 2.

Tabela 4-1: Fotografias dos polímeros de β -CDs sintetizados com EPI (S2 E1, S2 E3, S2 E4, S2 E5, S2 E6) que foram selecionados para a caracterização em FTIR-ATR



4.1.2 Sínteses com Ácido Cítrico

Como já foi referido anteriormente, o ácido cítrico também pode ser utilizado como agente de ligação na síntese de polímeros de β -CDs.

De forma a validar a substituição da EPI na síntese, foram testados dois procedimentos diferentes com ácido cítrico. As principais diferenças entre os dois procedimentos de síntese selecionados, prende-se com a quantidade usada de cada reagente, e a razão agente de ligação:catalisador, que para a Síntese 5 é de 2:1, enquanto que na Síntese 6 é de 6:1.

Ademais, para ambos os procedimentos foram realizados diferentes ensaios para avaliar a influência da agitação e do aumento da temperatura (temperatura ambiente para 40 °C) na etapa de polimerização. A agitação em cada ensaio decorreu durante aproximadamente uma hora, isto é, até que as β -CDs se solubilizassem por completo na mistura.

Nesta síntese o procedimento descrito na literatura para o método de purificação dos produtos foi novamente adaptado, sendo que a técnica de liofilização mencionada não seria

uma opção viável para o projeto em questão. Por esta razão, foi novamente utilizada a centrifugação durante as lavagens e, posteriormente, a secagem do produto final a 60 °C, durante a noite.

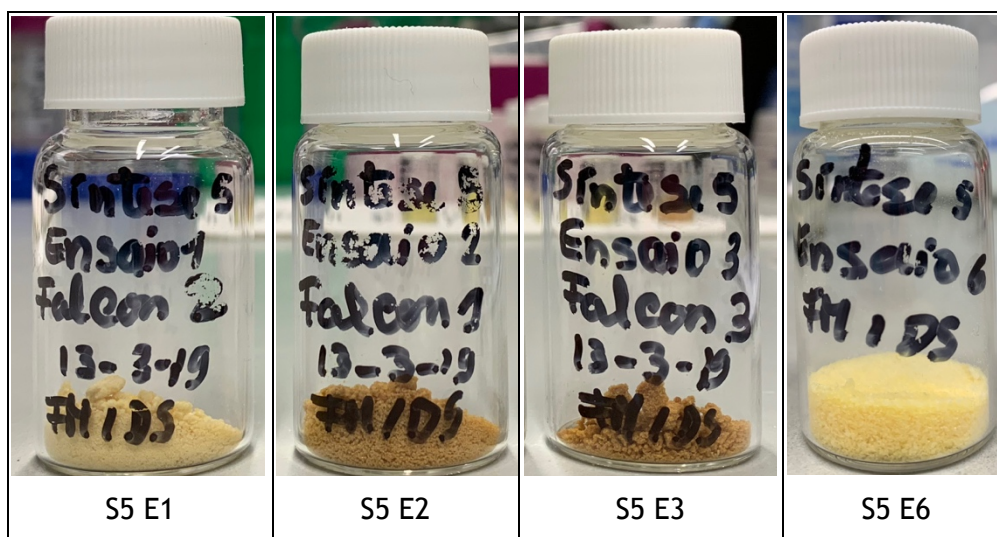
Entre os três primeiros ensaios foi observado que a agitação e o aumento de temperatura na mistura reacional auxiliaram a dissolução das β -CDs, como seria de esperar. Para o E1 obteve-se uma mistura uniforme e transparente, enquanto que para o E2 e E3 existiu deposição das β -CDs, ocorrendo em maior quantidade para o E2.

Posteriormente, procedeu-se à realização de mais 2 ensaios, com diferentes temperaturas de secagem dos produtos obtidos. Testou-se secar a amostra a 60 °C e 100 °C durante uma hora, para o E4 e o E5, respetivamente. Previamente, com a secagem a 100 °C durante 1 h, e durante 45 min adicionais, a 180 °C, houve a formação de sólidos de cor amarelada, algo que não se observou em E4 e E5. Nestes, as amostras continuaram no estado líquido, não sendo possível passar à etapa de purificação das mesmas, assim, estes ensaios foram descartados.

De seguida, são apresentados os produtos que passaram à fase seguinte do projeto, a caracterização.

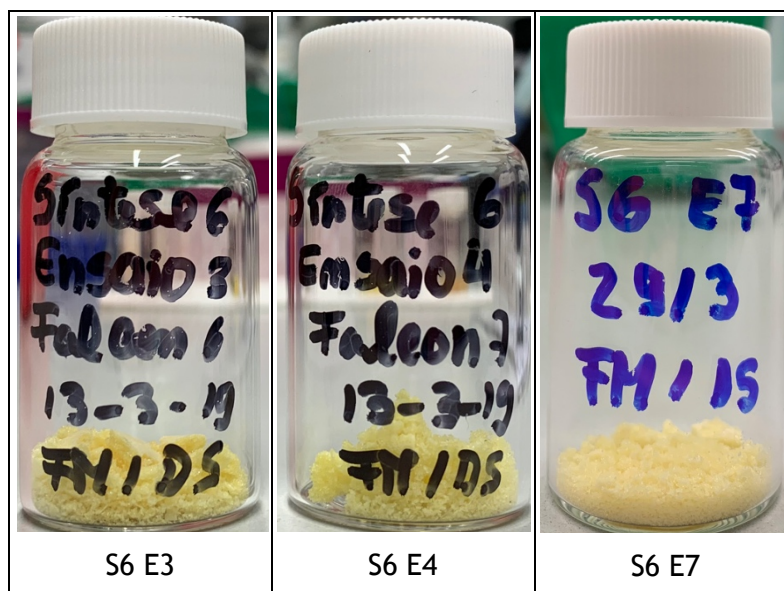
Relativamente às características físicas dos polímeros sintetizados, pode destacar-se, numa primeira fase, a variedade de cor dos mesmos, sendo que a cor amarelada dos produtos estará, em parte, diretamente dependente da temperatura usada nas etapas de secagem pós-síntese. Sendo as β -CDs constituídas por moléculas de glicose, poderá ter ocorrido um fenómeno de caramelização, uma vez que a secagem ocorre a temperaturas superiores a 120 °C. Para além disso, as diferentes cores dos produtos podem dever-se à posição em que foram colocados na estufa, às variações de temperatura da mesma e à reprodutibilidade entre ensaios. Os polímeros obtidos nos ensaios da Síntese 5 apresentam-se na Tabela 4-2.

Tabela 4-2: Fotografias dos polímeros de β -CDs sintetizados com ácido cítrico, a partir do procedimento da Síntese 5 (S5 E1, S5 E2, S5 E3, S5 E6) que foram selecionados para a caracterização em FTIR-ATR



Ademais, foi testado outro procedimento de síntese, a Síntese 6, em que também foram realizados ensaios para testar a influência da agitação e do aumento de temperatura, sendo as conclusões iguais às obtidas para a Síntese 5. A presença de agitação e aumento da temperatura causaram a melhor dissolução das β -CDs na mistura. Nestes ensaios foi observado que quando a solução é deixada a repousar, esta aparenta formar um gel e apresenta-se com um aspeto opaco e esbranquiçado. Depois da secagem, os produtos foram centrifugados com água, porém, alguns dissolveram-se parcialmente, sendo estes ensaios descartados, uma vez que é desejado obter polímeros de β -CDs insolúveis em água. É de notar que também foi testada a extração por Soxhlet no E3 deste procedimento de síntese, para avaliar se existiriam diferenças significativas na sua caracterização. Na Tabela 4-3 são apresentados os polímeros obtidos nos ensaios realizados na Síntese 6.

Tabela 4-3: Fotografias dos polímeros de β -CDs sintetizados com ácido cítrico, a partir do procedimento da Síntese 6 (S6 E3, S6 E4, S6 E7) que foram selecionados para a caracterização em FTIR-ATR



4.3 Caracterização dos Polímeros de β -CDs por FTIR-ATR

Após o estudo dos diversos procedimentos de síntese, foram selecionados os polímeros de β -CDs mais promissores, para que fossem caracterizados com o auxílio da Espectroscopia de Infravermelho por Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR).

Deste modo, as leituras foram realizadas para verificar a presença de grupos funcionais característicos de β -CDs e dos agentes de ligação, assim como de vibrações características que indicam a reticulação nos polímeros.

Analizando a Figura 4-2, que corresponde aos espectros obtidos para os polímeros sintetizados nos diferentes ensaios da síntese 2, assim como o espectro de β -CDs para comparação, observa-se a presença de uma banda por volta dos 3300 cm^{-1} , característica do

grupo funcional -OH, indicando a presença deste grupo nos polímeros de β -CDs, assim como de -CH₂, sendo estas bandas mais intensas do que no espectro de β -CDs. A diferença entre intensidades da banda por volta dos 3300 cm⁻¹, entre os ensaios analisados, pode dever-se à quantidade de água presente nas amostras, uma vez que esta depende da secagem, do tempo de exposição ao ar, entre muito outros fatores. Ademais, é possível observar bandas correspondentes ao grupo epóxido da epicloridrina, apresentado em maior pormenor na Figura 4-3, como por exemplo, próximo de 835 cm⁻¹ e também entre 950-815 cm⁻¹ encontram-se bandas de deformação do anel. Por volta de 1300 cm⁻¹ encontram-se bandas de estiramento do anel. A 1030 cm⁻¹ apresenta-se a banda de estiramento de C-O ou C-O-C, sendo que é significativamente mais intensa que no espectro das β -CDs^{46,51,56}. É de salientar que foi analisado o ensaio S2 E1 com dois métodos de purificação distintos, como tinha sido discutido, porém, não existem diferenças significativas entre os dois relativamente às bandas que foram geradas.

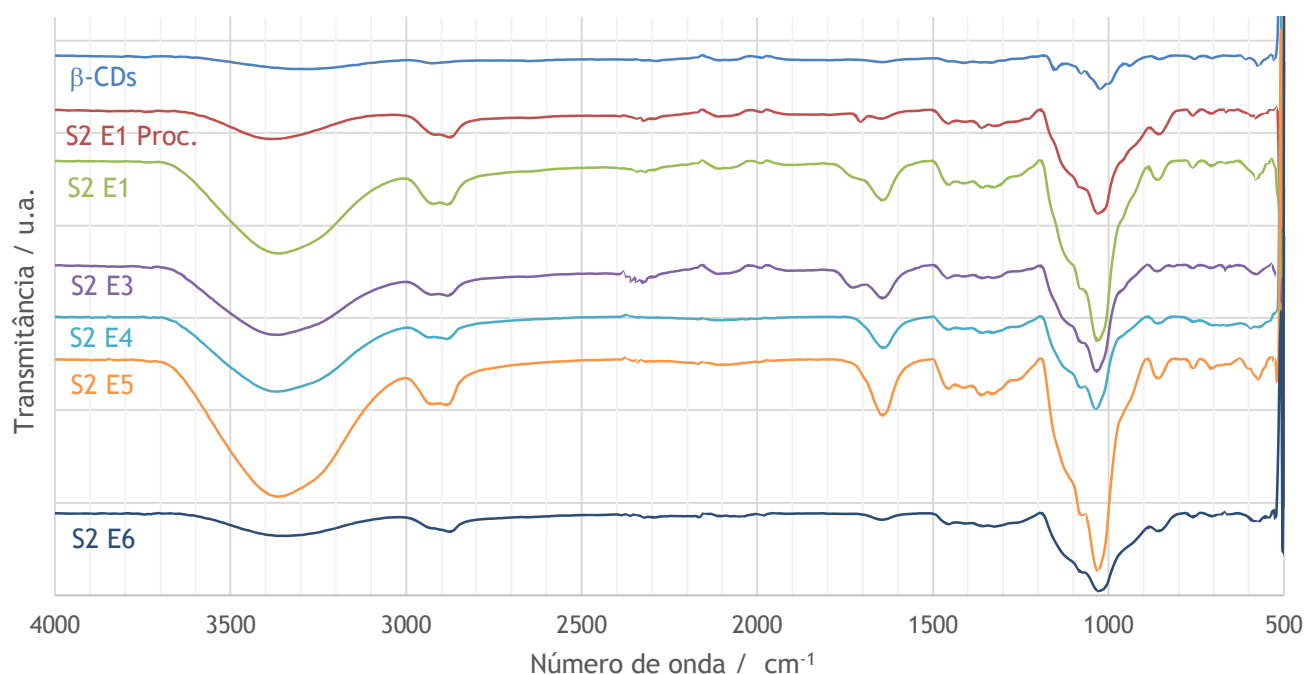


Figura 4-2: Espectros de FTIR-ATR de β -CDs e de polímeros de β -CDs obtidos nos ensaios da Síntese 2 com EPI (S2 E1, S2 E1 Proc., S2 E3, S2 E4, S2 E5, S2 E6).

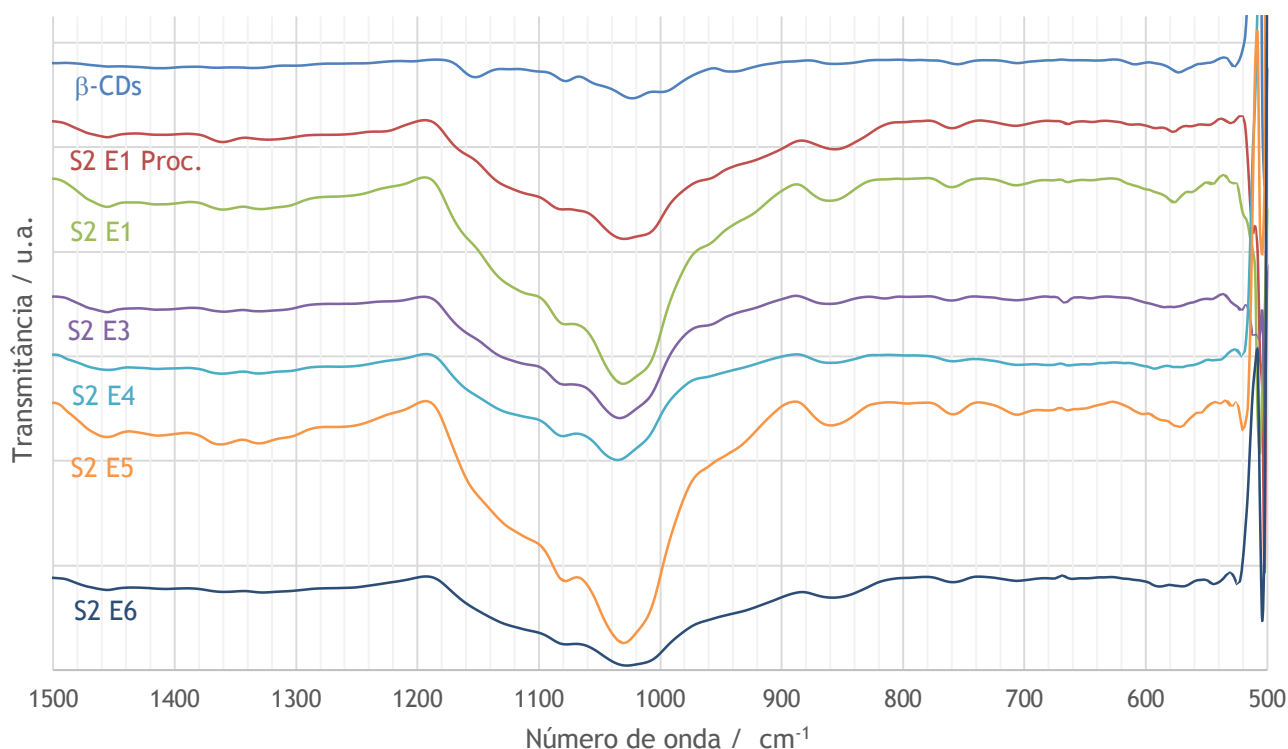


Figura 4-3: Aproximação dos espectros anteriores para análise da presença de grupos epóxido.

Analisando os espectros de FTIR-ATR das Figuras 4-4 e 4-5, obtidos para os polímeros das sínteses em que o agente de ligação utilizado foi o ácido cítrico, conclui-se que as principais bandas características dos produtos sintetizados são semelhantes, independentemente das alterações processuais utilizadas.

As bandas características destes polímeros incluem o estiramento e deformação angular combinado de vibrações de C-O/C-C e vibrações O-H, próximo dos 1020 cm⁻¹.

Os polímeros obtidos nos ensaios desta síntese com ácido cítrico enquanto agente de ligação, apresentam bandas de estiramento correspondentes a ligações C=O de ácido carboxílico, por volta dos 1725 cm^{-1} , assim como vibrações combinadas de C-O-C e O-H por volta dos 1100 cm^{-1} , vibrações de estiramento de $-\text{CH}_2$ a 2930 cm^{-1} , estiramento de C-H/O-H a 1400 cm^{-1} e também, vibrações de estiramento correspondentes ao grupo $-\text{OH}$, por volta dos 3200 cm^{-1} .⁴⁸

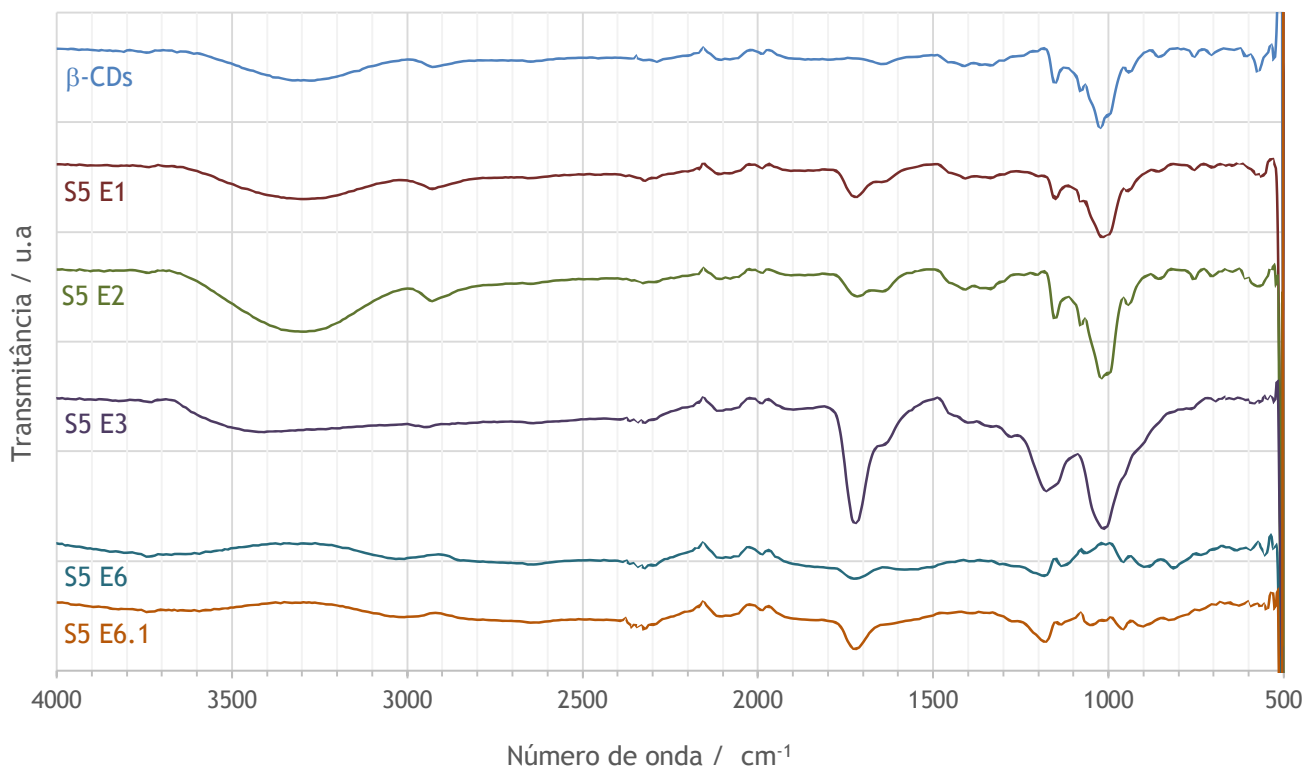


Figura 4-4: Espectros de FTIR-ATR de β -CDs e de polímeros de β -CDs obtidos nos ensaios da Síntese 5 com ácido cítrico (S5 E1, S5 E2, S5 E3, S5 E6, S5 E6.1).

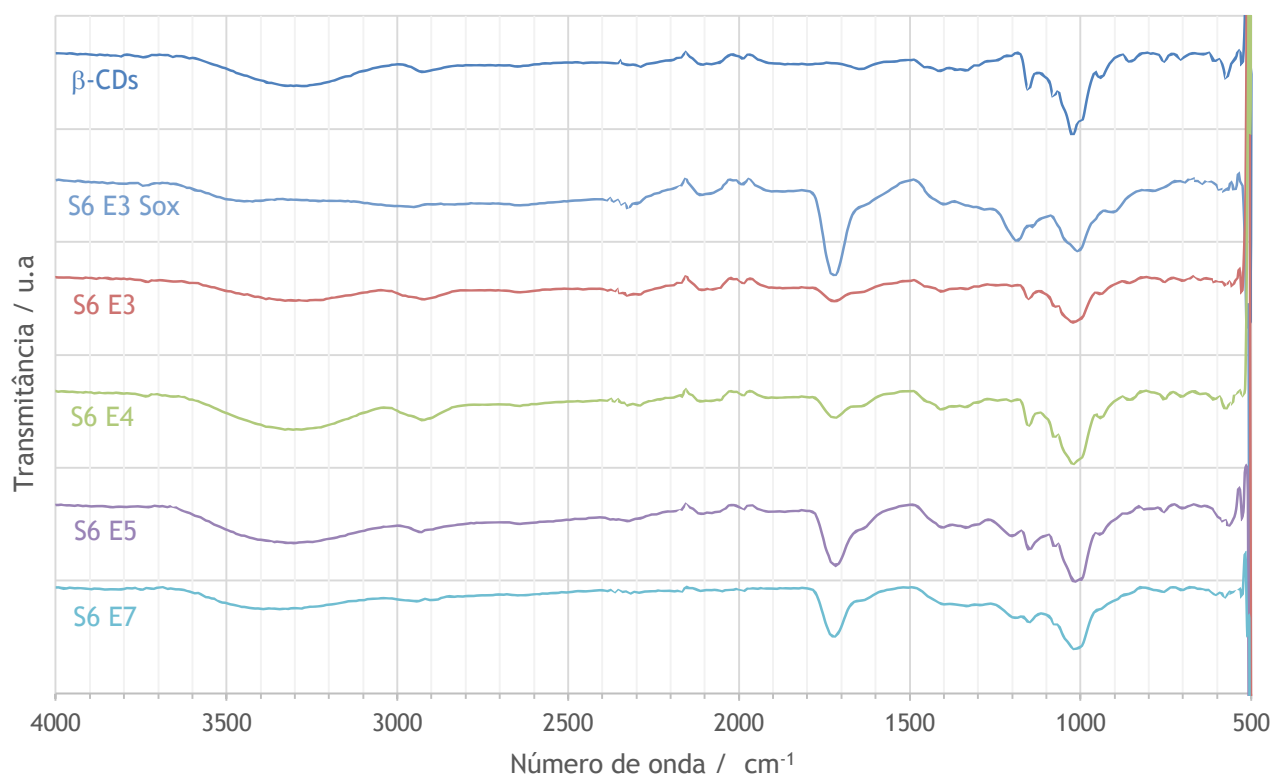


Figura 4-5: Espectros de FTIR-ATR de β -CDs e de polímeros de β -CDs obtidos nos ensaios da Síntese 6 com ácido cítrico (S6 E3 Sox, S6 E3, S6 E4, S6 E5, S6 E7).

4.4 Funcionalização dos Substratos Têxteis

A incorporação dos polímeros de β -CDs nos substratos têxteis passou por vários testes, sendo que os resultados serão apresentados de seguida. Um dos objetivos do trabalho incluía avaliar qual a melhor técnica de funcionalização têxtil, entre a foulardagem e o esgotamento, com os diferentes polímeros obtidos nos diversos ensaios dos diferentes procedimentos de síntese. Assim, a partir da caracterização destes têxteis funcionais preparados, através do método de doseamento de β -CDs com a fenolftaleína por espectrofotometria de UV-Vis, foi possível concluir que ensaios apresentaram melhores resultados relativamente à quantidade de β -CDs ancoradas e disponíveis para formar ligações de complexação do tipo hóspede:hospedeiro. De seguida, dentro dos substratos têxteis funcionalizados com os polímeros sintetizados com EPI, assim como os polímeros obtidos na síntese com ácido cítrico, selecionaram-se aqueles que continham maior quantidade de β -CDs incorporadas, para ensaios posteriores. Testaram-se duas concentrações de polímeros de β -CDs a colocar nos banhos de impregnação, assim como a influência da presença de agente ligante. Ademais, foram testadas diferentes concentrações de agente ligante, assim como dois ligantes diferentes, isto é, a EPI e o Epicerol[®], salientando-se que estes testes foram realizados apenas para a síntese 6.

4.4.1 Testes de Solubilidade

Na Secção 3.3.1 foi mencionada a necessidade de se desenvolver uma formulação de base aquosa para impregnação nos substratos têxteis. Para tal, foram realizados alguns testes com, pelo menos, um ensaio de cada síntese discutida anteriormente, com compostos indicados na literatura como capazes de solubilizar β -CDs, como apresentado na Tabela 4-4.

Tabela 4-4: Solubilidade das β -CDs para diversos solventes, reportada na literatura

Solubilidade das β -CDs / g·L ⁻¹								
H ₂ O	Acetona	DMF	Glicerina	Piridina	Etanol	DMSO	Etileno Glicol	12 % Etanol
18,5	Insolúvel	320	43	370	Insolúvel	350	210	38

Assim, como se pode observar na Tabela 4-5, o único solvente que solubilizou os polímeros de β -CDs com o ácido cítrico como agente de ligação foi a solução de NaOH, sendo que quanto maior foi a sua concentração, mais rápida foi a solubilização. Para os polímeros sintetizados com epiclórídina não foi possível solubilizá-los com os solventes disponíveis.

Tabela 4-5: Resultados obtidos nos testes de solubilidade dos polímeros de β -CDs em diferentes solventes

Solventes Ensaio	H ₂ O	Etanol	5% HCl	20% HCl	5% NaOH	20% NaOH	50% NaOH	DMSO	Etileno Glicol	12 % Etanol
S2 E1 Sox	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS
S5 E1	NS	NS	NS	NS	S	S	-	NS	NS	NS
S6 E3	NS	NS	NS	NS	S	S	-	NS	NS	NS
S6 E7	NS	NS	NS	NS	S	S	S	NS	NS	NS

NS - Não solúvel; S - Solúvel

4.4.2 Doseamento das β -CDs - Curvas de Calibração

Para ser possível quantificar as β -CDs presentes nos substratos têxteis que foram funcionalizados, construiu-se uma curva de calibração com recurso a solução de fenolftaleína previamente preparada. Assim, foi realizado o varrimento dessa solução de fenolftaleína (5 mL + 1 mL de água destilada) para determinar o comprimento de onda onde a absorvância desta solução é máxima.

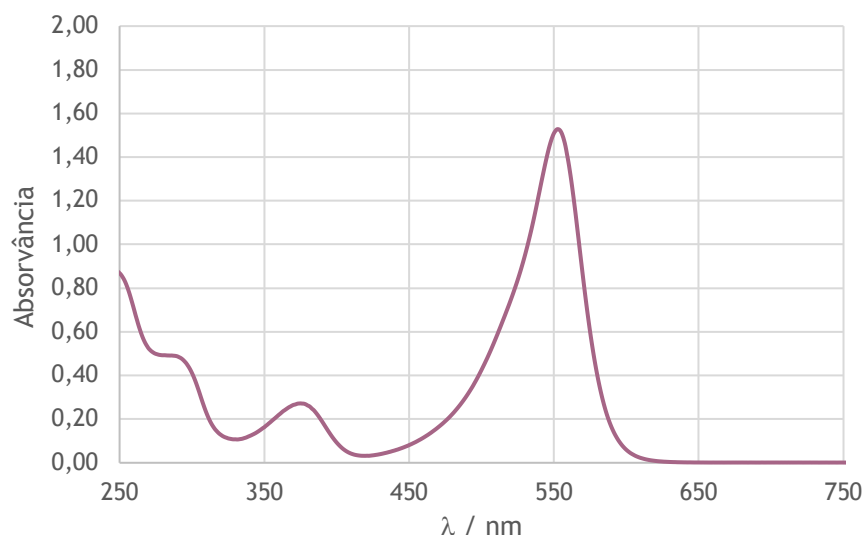


Figura 4-6: Espectro de UV-Vis de solução aquosa de fenolftaleína.

Através da análise da Figura 4-6, concluiu-se que o máximo de absorvância da solução aquosa de fenolftaleína preparada ocorre a 553 nm, sendo este comprimento de onda selecionado para as leituras de absorvância das diferentes amostras desenvolvidas durante o projeto. De notar que este valor está próximo do descrito na literatura, 550 nm, em condições de análise semelhantes.

Assim, foram definidos volumes específicos da solução de β -CDs e foram acrescentados à água destilada e à fenolftaleína, e as absorvâncias destas soluções foram lidas no espectrofotômetro UV-Vis. Estes ensaios encontram-se descritos na tabela abaixo.

Tabela 4-6: Condições de ensaio, leitura de absorvância e cálculos necessários para a construção da curva de calibração com β -CDs, em solução

Amostra	$V_{\text{fenolftaleína}}$ / mL	$V_{\text{H}_2\text{O}}$ / mL	$V_{\beta\text{-CDs}}$ / mL	$[\beta\text{-CDs}]_f$ / g.L ⁻¹	Abs	$Abs_c - Abs_f$	$1/(Abs_c - Abs_f)$	$1/[\beta\text{-CDs}]_f$
1	5	1,00	0,000	0,000	1,41	0	0	0,000
2	5	0,980	0,015	0,0500	0,917	0,496	2,02	20,0
3	5	0,965	0,020	0,088	0,709	0,704	1,42	11,4
4	5	0,850	0,035	0,375	0,219	1,19	0,838	2,67
5	5	0,825	0,150	0,438	0,191	1,22	0,818	2,29
6	5	0,800	0,175	0,500	0,171	1,24	0,805	2,00
7	5	0,750	0,200	0,625	0,145	1,27	0,789	1,60
8	5	0,500	0,250	1,25	0,0830	1,33	0,752	0,800
9	5	0,250	0,500	1,88	0,0620	1,35	0,740	0,533
10	5	0,000	0,750	2,50	0,0520	1,36	0,735	0,400



Figura 4-7: Fotografia das amostras utilizadas para a construção da curva de calibração, em solução de β -CDs.

Salienta-se que na Figura 4-7 é possível observar o desaparecimento da cor da solução, o que significa que as β -CDs estão a complexar com a fenolftaleína, como previsto e referido anteriormente.

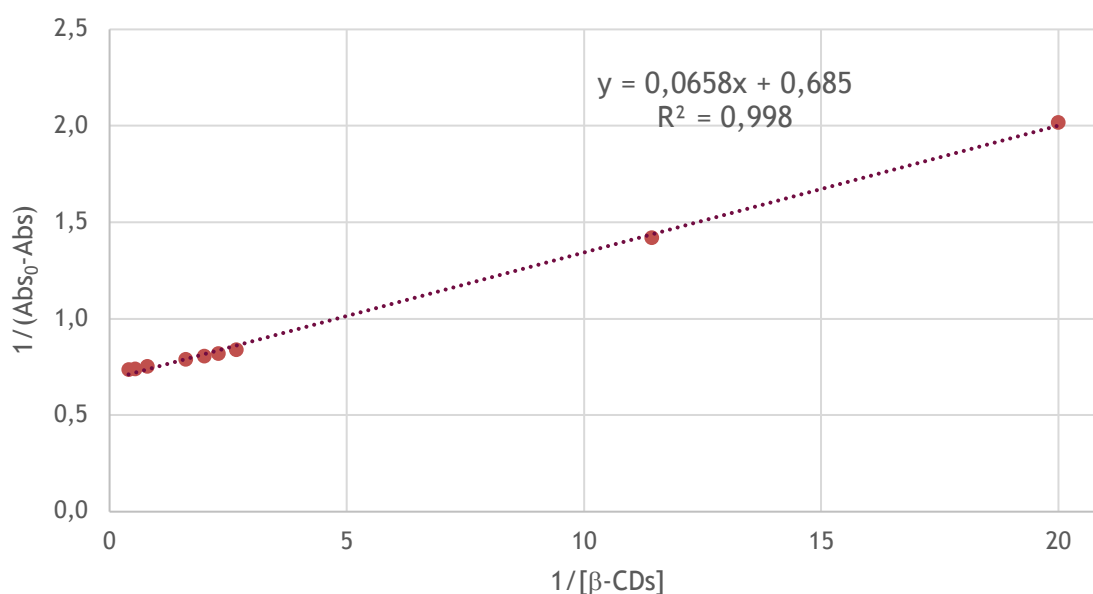


Figura 4-8: Curva de calibração, realizada em solução, utilizada para a determinação da quantidade de β -CDs incorporada nos têxteis.

Uma vez que no presente trabalho, o doseamento de β -CDs é sempre realizado nos têxteis funcionalizados com os polímeros previamente sintetizados, isto é, todos os ensaios avaliados através desta metodologia terão um provete têxtil funcional submerso na solução a avaliar, foi também elaborada uma curva de calibração semelhante à anterior, porém, com a adição de provetes de 0,1 g de tecidos não-funcionalizados. Esta curva foi construída para avaliar se a curva de calibração anterior, específica do método, se adequava melhor, levando a melhores resultados. Na Tabela 4-7 encontram-se descritos os ensaios envolvidos na construção da curva de calibração, e na Figura 4-9 encontram-se a representação visual das amostras analisadas. A curva de calibração encontra-se na Figura 4-10. Assim, para a quantificação das β -CDs impregnadas nos têxteis foi utilizada a curva de calibração inicial.

Tabela 4-7: Condições de ensaio, leitura de absorvância e cálculos necessários para a construção da curva de calibração com β -CDs, com têxteis

Amostra	$V_{\text{fenolftaleína}}$ / mL	$V_{\text{H}_2\text{O}}$ / mL	$V_{\beta\text{-CDs}}$ / mL	$[\beta\text{-CDs}]_f$ / g.L ⁻¹	Abs	$Abs_C - Abs_F$	$1/(Abs_C - Abs_F)$	$1/[\beta\text{-CDs}]_f$
1	5	1,00	0,000	0,000	1,43	0,000	0,000	0,000
2	5	0,975	0,0100	0,0250	1,20	0,227	4,41	40,0
3	5	0,938	0,0250	0,0620	0,873	0,552	1,81	16,0
4	5	0,875	0,0500	0,125	0,604	0,821	1,22	8,00
5	5	0,813	0,0750	0,187	0,418	1,01	0,993	5,33
6	5	0,750	0,100	0,250	0,342	1,08	0,923	4,00
7	5	0,625	0,150	0,375	0,220	1,21	0,830	2,67



Figura 4-9: Fotografia das amostras utilizadas para a construção da curva de calibração, em solução de β -CDs, com têxteis.

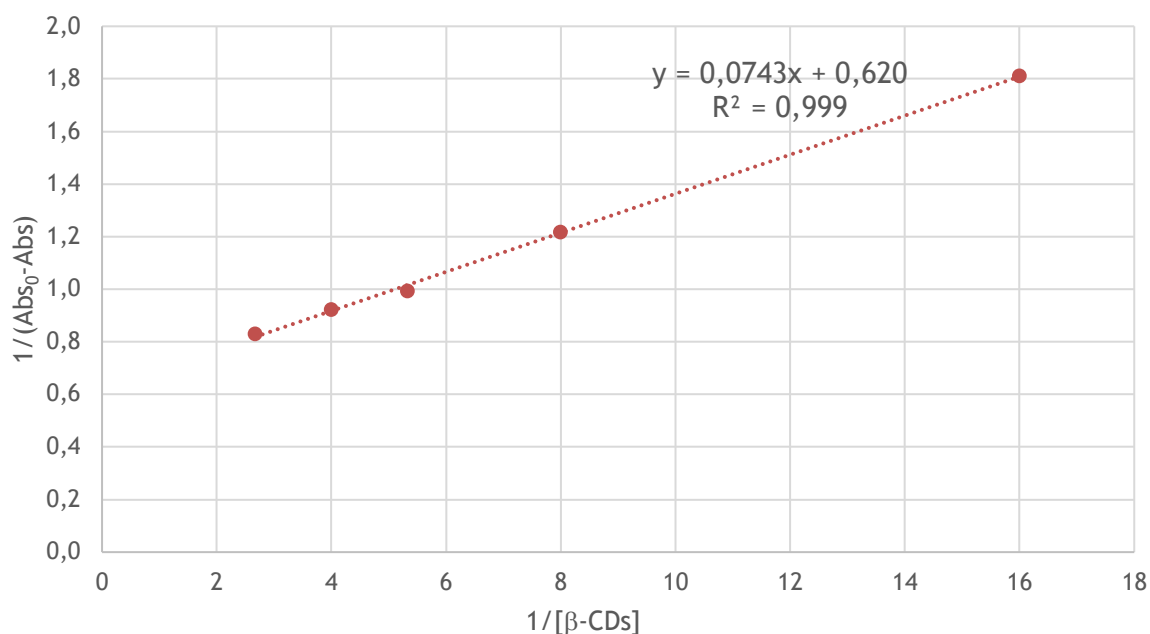


Figura 4-10: Curva de calibração, realizada com têxteis.

4.4.3 Foulardagem vs Esgotamento

De forma a avaliar qual a técnica de funcionalização têxtil mais adequada aos polímeros em estudo, foram usados banhos de impregnação de 50 mL, com uma concentração de $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de polímeros de β -CDs em 5 % NaOH, assim como substratos têxteis de tamanho A5.

Pela análise das Figuras 4-11 e 4-12 é possível concluir que a foulardagem é a técnica mais adequada para funcionalizar os têxteis com os polímeros das sínteses com ácido cítrico, sendo que o valor máximo obtido para estas foi de 15,96 mg de β -CDs / g de têxtil, comparativamente ao valor obtido para a funcionalização com $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de β -CDs, sendo este de 42,43 mg de β -CDs / g de têxtil. O esgotamento apenas se revela mais adequado para a síntese 2, apesar de só apresentar um valor máximo de 0,94 mg de β -CDs / g de têxtil, comparando com o valor máximo obtido por esta técnica, para a funcionalização com $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de β -CDs, 3,78 mg de β -CDs / g de têxtil.

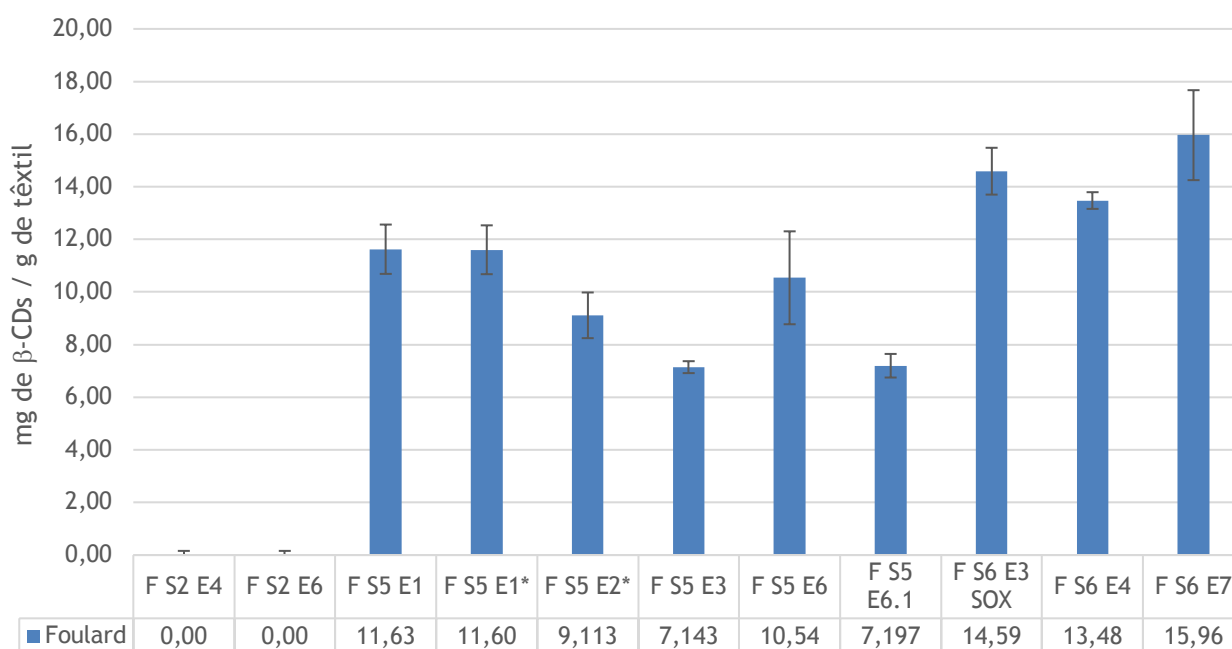


Figura 4-11: Quantidade de β -CDs em têxtil, nos ensaios iniciais por foulardagem (F S2 E4, F S2 E6, F S5 E1, F S5 E1*, F S5 E2*, F S5 E3, F S5 E6, F S5 E6.1, F S6 E3 Sox, F S6 E4, F S6 E7).

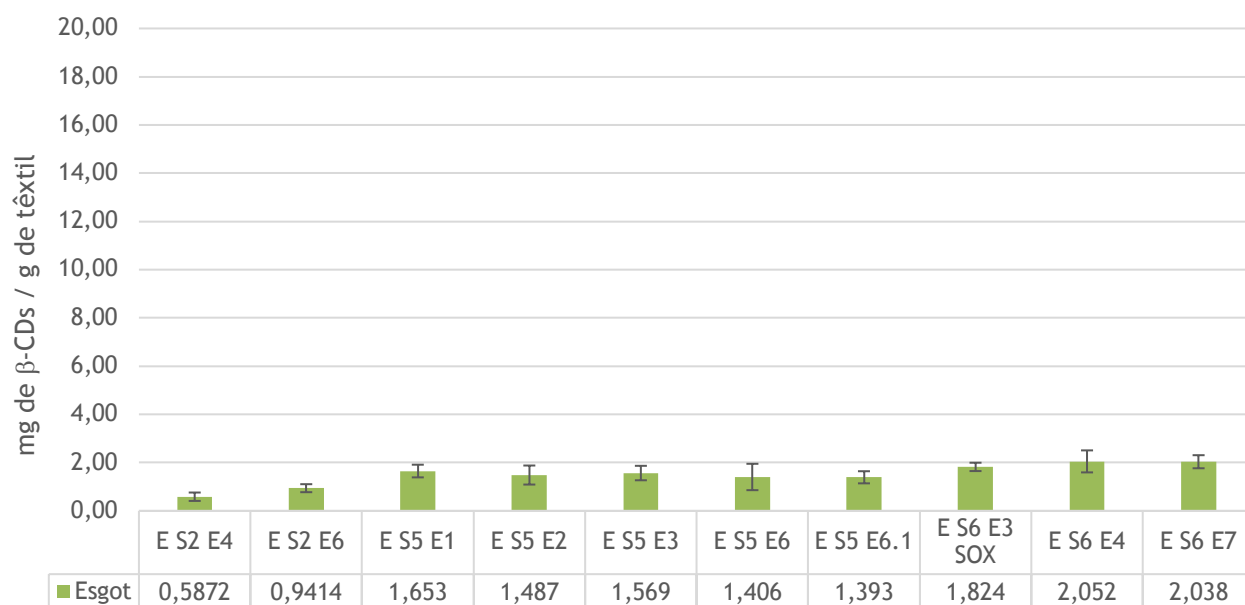


Figura 4-12: Quantidade de β -CDs em têxtil, nos ensaios iniciais por esgotamento (E S2 E4, E S2 E6, E S5 E1, E S5 E2, E S5 E3, E S5 E6, E S5 E6.1, E S6 E3 Sox, E S6 E4, E S6 E7).

A partir destes ensaios é possível também determinar qual o polímero de β -CDS sintetizado que permitiu uma melhor funcionalização do têxtil, sendo este obtido através da síntese S6, ensaio E7.

4.4.4 Influência da Concentração de Polímeros de β -CDs

Para estes testes, foram realizadas impregnações com os polímeros obtidos nas sínteses S6 E7 e S2 E6, por terem apresentado os melhores resultados de entre os ensaios com polímeros resultantes das sínteses com ácido cítrico e epícloridrina, respetivamente. Assim, funcionalizaram-se substratos têxteis, novamente de tamanho A5, com banhos de impregnação de 50 mL com concentração de 10 ou 20 g·L⁻¹ de polímeros de β -CDs, em 5 % NaOH.

É de notar que para estas funcionalizações foram sintetizados novos polímeros de β -CDs com ácido cítrico, nas mesmas condições dos ensaios S6 E7. Os ensaios S6 E7 SU foram realizados para testar se o procedimento da síntese funcionaria numa escala maior (*Scale-Up*).

Pela análise da Figura 4-13 e, tal como previsto, concluiu-se que o aumento da concentração da solução de impregnação para 20 g·L⁻¹ conduziu ao aumento da quantidade de polímeros de β -CDs presente no têxtil. É de notar que os têxteis funcionalizados com os polímeros obtidos na Síntese 2, não contêm quantidade suficiente de β -CDs que permita a sua quantificação, através da metodologia de doseamento utilizada.

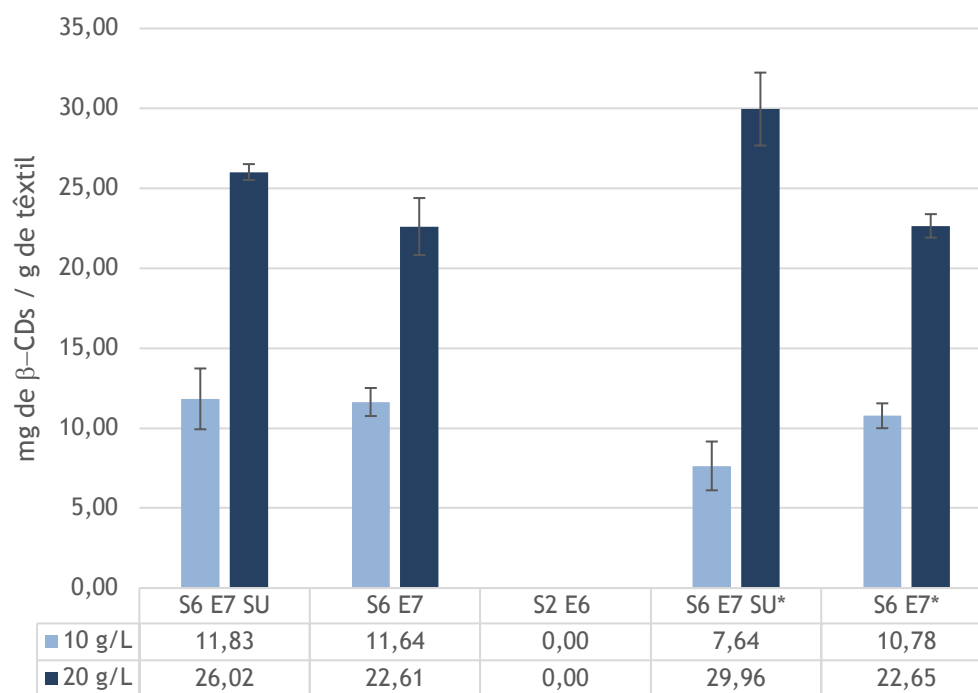


Figura 4-13: Quantidade de β -CDs em têxtil, para os ensaios S6 E7 SU a 10 e 20 g·L⁻¹, S6 E7 a 10 e 20 g·L⁻¹, S2 E6 a 10 e 20 g·L⁻¹, S6 E7 SU* a 10 e 20 g·L⁻¹ e S6 E7* a 10 e 20 g·L⁻¹.

4.4.5 Estudo da Influência de Agente de Ligação

Foram realizadas novas impregnações para testar se a utilização de um agente ligante durante a funcionalização têxtil causaria aumentos significativos, no que diz respeito à quantidade de polímeros de β -CDs ancorados no têxtil, sendo estes resultados apresentados na Figura 4-14. Apesar de previamente se ter concluído que, para uma maior concentração de polímeros usada, se obtiveram melhores resultados de funcionalização, estes ensaios foram realizados a 10 e 20 g·L⁻¹. Utilizou-se a EPI como agente de ligação, a 1 %, sendo adicionado diretamente no banho de impregnação.

Em geral, a utilização de EPI conduziu a melhores funcionalizações dos têxteis, porém, não conduziu a aumentos drásticos, comparando com a ausência de EPI.

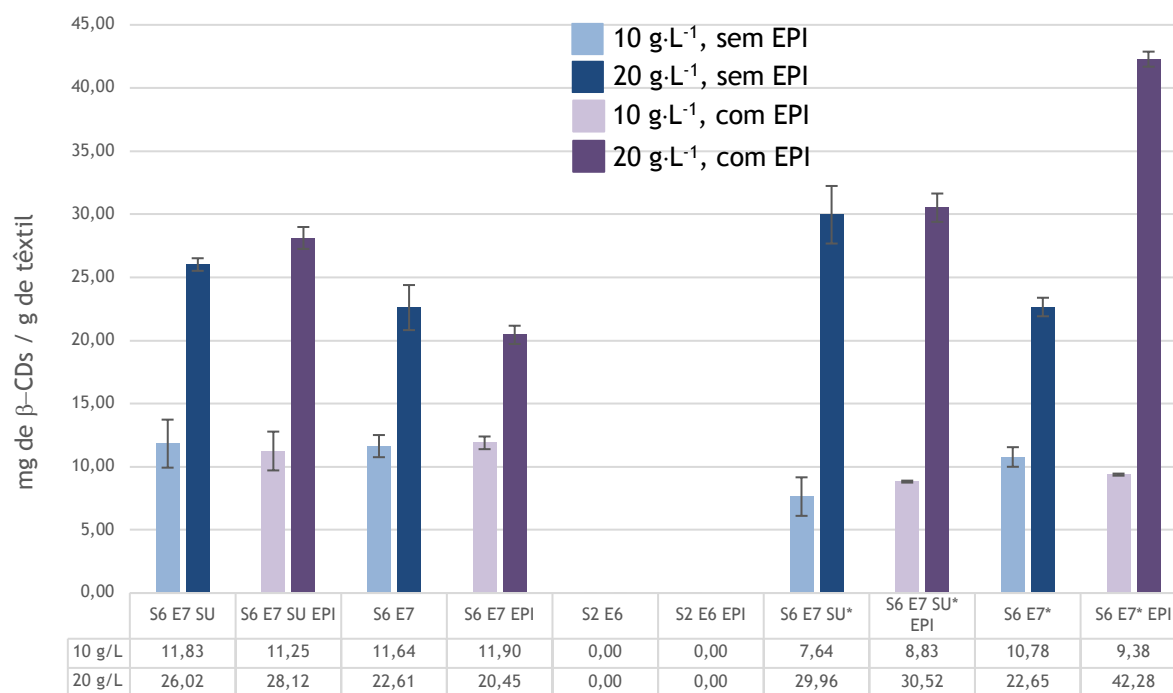


Figura 4-14: Quantidade de β -CDs em têxtil, através de vários polímeros, a 10 e 20 g·L⁻¹, com e sem adição de agente de ligação.

Em alguns ensaios, a presença de EPI não aumenta a quantidade de β -CDs ancorada no têxtil, podendo até diminuir a sua quantidade. Isto poderá dever-se ao facto da EPI se reticular entre si ou então diretamente no têxtil, bloqueando possíveis locais de ligação têxtil aos polímeros de β -CDs, impedindo a sua ligação.

O ensaio de síntese de polímeros que originou uma melhor funcionalização têxtil, foi a S6 E7* com a presença de EPI, obtendo-se um valor de 42,28 mg de β -CDs / g de têxtil. Para S6 E7* EPI o aumento na quantidade de β -CDs foi de 20 mg de β -CDs / g de têxtil, com a adição de EPI. Pensa-se que se trata de um valor atípico (*outlier*), uma vez que para os restantes ensaios a adição de EPI apenas conduziu a aumentos na quantidade de β -CDs de cerca de 2 mg de β -CDs / g de têxtil. Assim, a funcionalização melhor ocorreu com S6 E7 SU* EPI, com 30,52 mg de β -CDs / g de têxtil.

4.4.6 Estudo da Concentração de Agentes de Ligação

Para soluções de impregnação com 20 g·L⁻¹ de polímeros do ensaio S6 E7 SU* testou-se a utilização do Epicerol® como agente ligante, assim como 3 diferentes concentrações deste e de EPI, como se pode observar na Figura 4-15. A utilização de EPI conduziu a resultados mais coerentes e consistentes, uma vez que o aumento da concentração levou à diminuição da quantidade de polímeros de β -CDs / g de têxtil, enquanto que para o Epicerol® não é possível estabelecer a mesma relação. O aumento da concentração de EPI pode ter levado à saturação do tecido com a mesma, não permitindo que os polímeros de β -CDs estabelecessem ligações com o substrato têxtil. Com EPI também foram obtidos valores superiores de mg de β -CDs / g de têxtil, comparativamente ao Epicerol®. É de notar que durante a realização dos ensaios, a

utilização do Epicerol® causou liberação de alguns vapores e apresentou ter uma reação mais agressiva com as soluções de impregnação. Com a utilização de EPI estes efeitos foram menores, contudo, após este *screening* e tendo em conta as características destes compostos, relativamente à sua toxicidade e segurança para a saúde humana e ambiental, definiu-se que no presente projeto seria utilizada EPI 1 %.

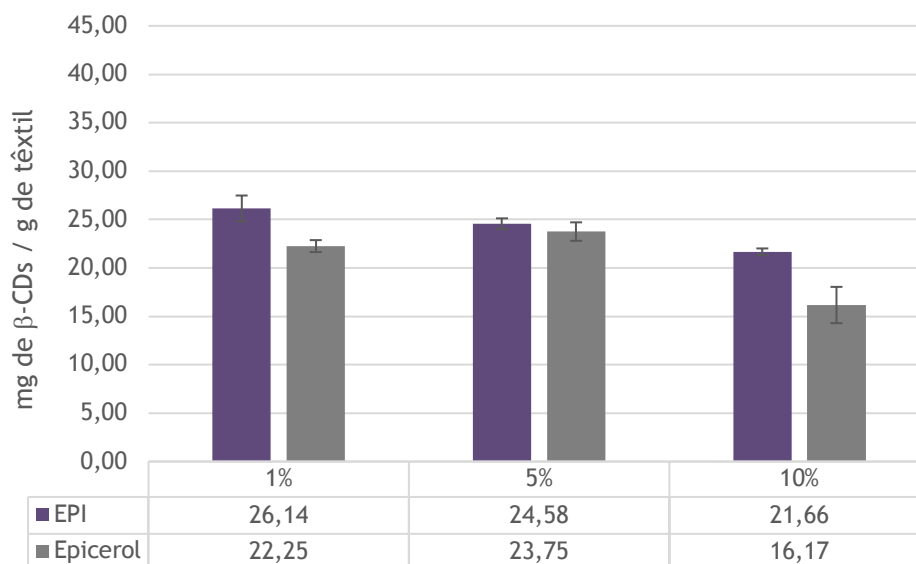


Figura 4-15: Quantidade de β -CDs em têxtil, através das funcionalizações com a EPI e o Epicerol® como agentes de ligação, a concentrações de 1, 5 e 10 %.

Para os mesmos polímeros, a $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e EPI 1 %, realizaram-se duas funcionalizações e foram obtidos dois valores ligeiramente diferentes, 26,14 e 30,52 mg de β -CDs / g de têxtil. Esta diferença poderá ser indicadora de uma baixa reprodutibilidade do processo de síntese e funcionalização têxtil, e os principais motivos poderão estar associados a pequenas variações das condições de temperatura e humidade em que os ensaios decorrem, sensibilidade de medições na preparação das soluções, assim como contaminações dos equipamentos, entre outros.

4.4.7 Resultados Finais

Através dos ensaios preliminares descritos anteriormente, foi possível chegar às condições que conduziram às melhores funcionalizações têxteis. Assim, procedeu-se às funcionalizações finais, utilizando polímeros dos ensaios S6 E7 SU* e S6 E7*, a uma concentração de $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e EPI a 1 % colocada diretamente no banho de impregnação. Para estas foi utilizado um substrato têxtil de tamanho 40 cm x 40 cm para que os ensaios de avaliação da retenção de odores, solidez à lavagem, caracterização no UV-Vis e testes paralelos, fossem realizados a partir da mesma funcionalização, de forma a contornar possíveis problemas associados à baixa reprodutibilidade destes processos, tal como anteriormente verificado. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4-16.

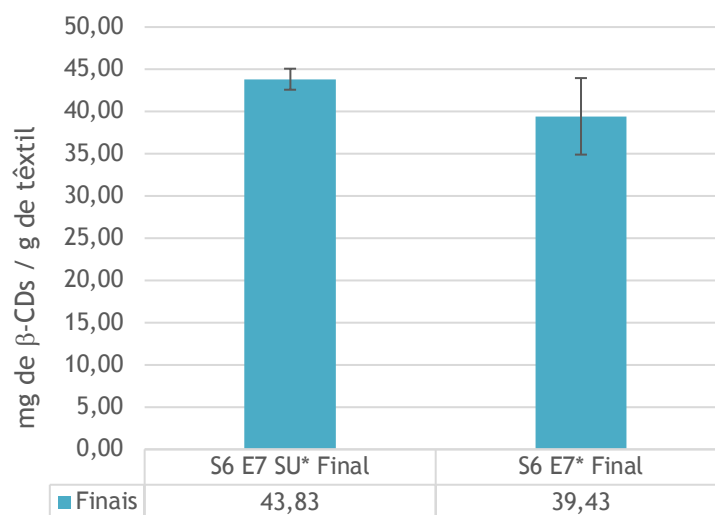


Figura 4-16: Quantidade de β -CDs em têxtil, nas funcionalizações finais, para S6 E7 SU* e S6 E7*.

4.4.7.1 Solidez à lavagem

Tal como referido anteriormente, a solidez à lavagem é uma propriedade importante na funcionalização de têxteis, tendo por isso sido avaliada para as funcionalizações finais.

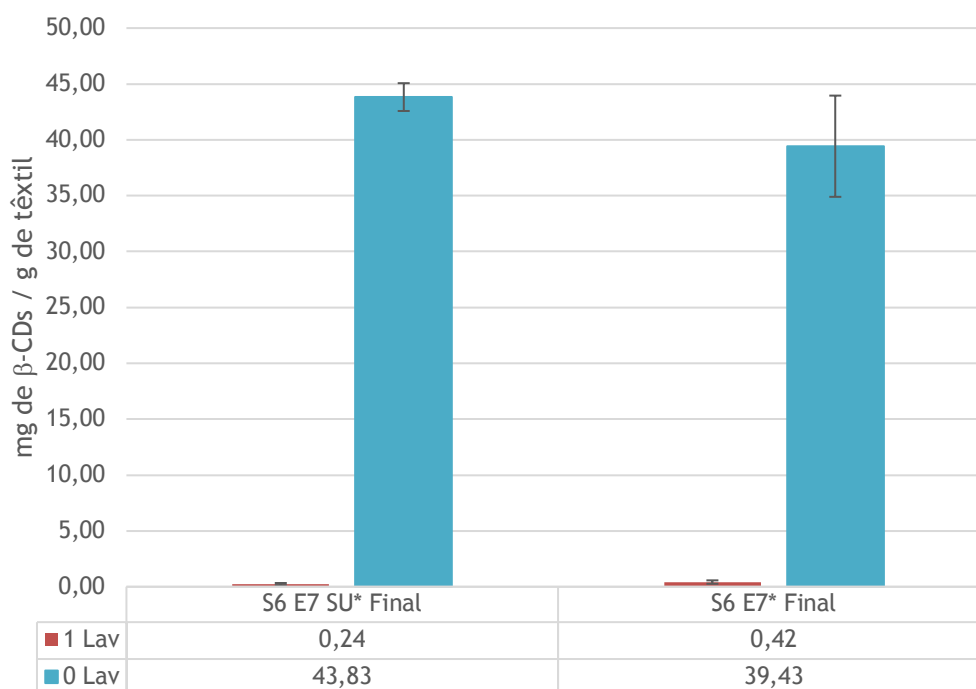


Figura 4-17: Quantidade de β -CDs em têxtil, nas funcionalizações finais para uma e zero lavagens, para S6 E7 SU* e S6 E7*.

Como se pode observar na Figura 4-17, após uma lavagem, a quantidade de β -CDs presente no têxtil desapareceu quase por completo, significando que as amostras funcionalizadas não têm boa solidez à lavagem. Assim, esta propriedade terá de ser otimizada

em trabalhos futuros, uma vez que isto significa que as ligações permanentes entre os polímeros e o substrato têxtil não foram estabelecidas.

4.4.7.2 Caracterização dos têxteis funcionais finais por FTIR-ATR

Como se pode observar na Figura 4-18, a funcionalização com polímeros de β -CDs não comprometeu a composição têxtil dos substratos utilizados, sendo possível observar em todos os espectros de FTIR-ATR obtidos, o aparecimento de bandas características de têxteis constituídos por CO e PES, nomeadamente, a 1710 cm^{-1} , vibração de estiramento correspondente às ligações C=O presentes em PES, ou a 3300 cm^{-1} , bandas de estiramento características de grupos -OH, presentes em CO.

Por outro lado, a quantidade de ingredientes funcionais incorporados nos têxteis não se mostrou ser suficiente para ser detetada por esta técnica, não sendo assim possível observar bandas correspondentes às suas ligações com o têxtil.

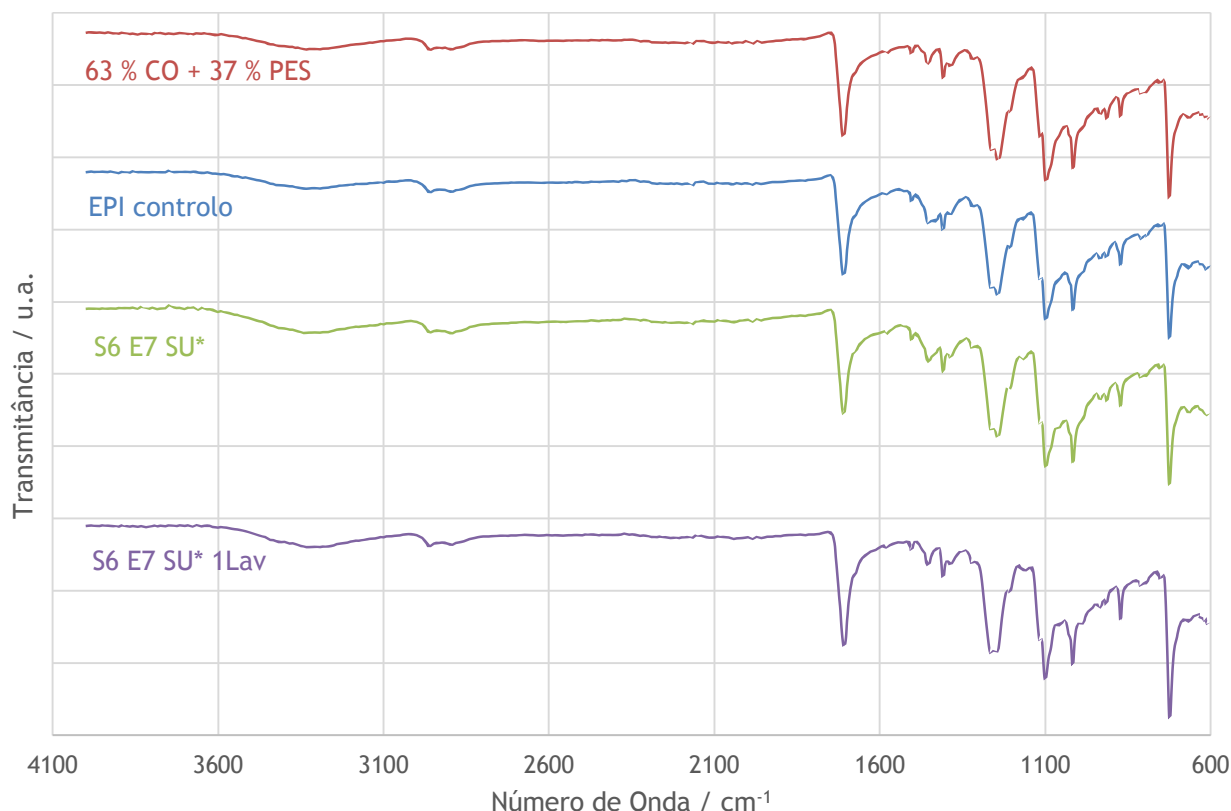


Figura 4-18: Espectros de FTIR-ATR de têxteis funcionalizados com polímeros de β -CDs de S6 E7 SU* e S6 E7* e dos têxteis controlo e branco, para avaliação em GC-FID.

4.5 Avaliação da capacidade de retenção de odores - GC-FID

Como referido na Secção 3.7, a capacidade de retenção de marcadores odoríferos nas matrizes têxteis foi avaliada com a técnica de GC-FID.

A partir das análises cromatográficas são obtidas as áreas dos picos, que por sua vez, através da Equação (3.6) da Secção 3.7, permitem obter as percentagens de redução do odor.

Estas áreas são apresentadas na tabela seguinte. É de notar que algumas discrepâncias entre as áreas podem-se dever à dificuldade em medir quantidades muito pequenas de um composto volátil ou à formação de bolhas na seringa.

Tabela 4-8: Áreas dos picos obtidos nas análises cromatográficas, média das áreas dos picos e desvio padrão associado

	Área dos Picos / u.a.						Média	DP	% DP
	1	2	3	4	5	6			
IVA	73664,2	77607,8	80049,7	76392,9	- ¹	74138,4	76371	2616	3
S6E7 SU*	0,0	0,0	0,0	-	-	-	0	0	-
L S6E7 SU	41724,5	34190,5	37524,8	-	-	-	37813	3775	10
EPI 1 % + NaOH	0,0	0,0	0,0	-	-	-	0	0	-
63 % CO + 37 % PES	41967,1	40845,0	39235,5	-	-	-	40683	1373	3

¹ outlier

Em ensaios previamente realizados no CeNTI já foi comprovado que as matrizes têxteis 100 % algodão (CO) já se consideram têxteis desodorantes, uma vez que a sua percentagem de redução do IVA ultrapassa os 85 %. Assim, uma vez que o têxtil usado nas funcionalizações realizadas contém PES na sua composição, e tendo em conta que o PES tem uma menor capacidade desodorante comparando com o CO, é possível avaliar a melhoria que a introdução dos polímeros de β -CDs sintetizados provocaram na capacidade de retenção de odores.

Um dos princípios desta técnica é que uma maior percentagem de redução do marcador odorífero significa que a amostra analisada teve uma maior interação com o odor.

Na Figura 4-19 encontram-se representados os resultados obtidos para a percentagem de redução de IVA, para as amostras funcionalizadas com o polímero de S7 E7 SU*, antes e após uma lavagem. De notar que estes resultados foram comparados com o desempenho de duas amostras têxteis controlo, com a mesma composição, sendo esta de 63 % CO e 37 % PES, sem tratamento (U) e tratada com uma solução de 5 % de NaOH + 1% de EPI (C).

Através da análise dos ensaios, é possível observar que o têxtil funcionalizado resultou numa redução de 100 ± 5 % do marcador odorífero. Este resultado, embora bastante interessante e promissor, foi comparado com o resultado obtido para o têxtil controlo, isto é, aquele em que a solução de impregnação continha tudo (solução de 5 % NaOH e EPI) exceto os polímeros desenvolvidos, que também foi igual a 100 ± 5 %. Isto deve-se ao facto de o NaOH ter uma grande interação com o IVA, resultado de uma reação de neutralização ácido-base,

assim, não se consegue perceber a influência positiva que os polímeros desenvolvidos poderão fazer a médio prazo na redução/retenção de odores.

Para a amostra com uma lavagem, a percentagem de redução passa para 50 ± 6 %, o que se aproxima do valor obtido para o têxtil 63 % CO + 37 % PES, indicando que ainda existe alguma interação vestigial entre o NaOH e o IVA.

Conclui-se que não é possível determinar se a introdução dos polímeros de β -CDs sintetizados conduziu a uma melhoria na capacidade de retenção de odores do têxtil.

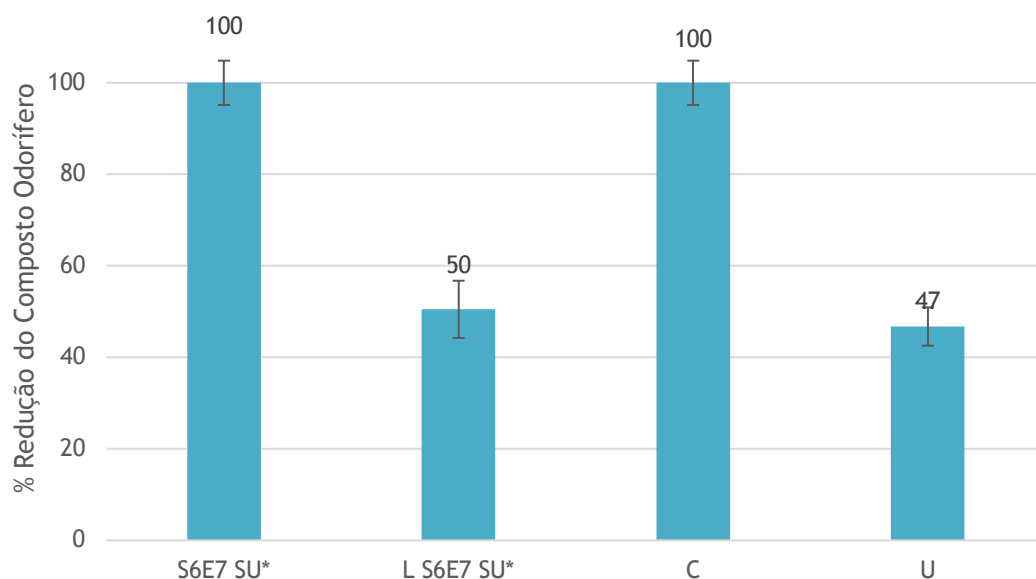


Figura 4-19: Resultados obtidos para a percentagem de redução de IVA, para as amostras funcionalizadas com os polímeros de S6E7 SU*, sem e com lavagem, e para as amostras têxteis C e U.

5 Conclusões

A presente dissertação teve como principal objetivo o desenvolvimento de polímeros de β -CDs para funcionalização de substratos têxteis com capacidade de retenção de odores. Esta propriedade é cada vez mais solicitada na indústria têxtil e do vestuário, pois vai de encontro às necessidades atuais dos consumidores, mais ativos e ambientalmente conscientes.

A partir da literatura, foram selecionados alguns procedimentos de síntese de polímeros de β -CDs, que se distinguem principalmente pelos agentes de ligação utilizados, a EPI e o ácido cítrico. Neste trabalho foram testados 3 procedimentos de sínteses com EPI, sendo que destes o procedimento da Síntese 2 foi o que se revelou mais promissor na medida em que houve a formação de um sólido branco. Usando o ácido cítrico como agente de ligação, foram testados 2 procedimentos de síntese, a Síntese 5 e 6, que originaram polímeros sólidos de cor amarela.

A caracterização dos polímeros por FTIR-ATR revelou a presença de bandas características de grupos funcionais de β -CDs e dos agentes de ligação, assim como de vibrações características que indicam a reticulação dos polímeros.

A seleção da melhor técnica e das condições processuais mais adequadas para a funcionalização têxtil foi realizada tendo em conta a sua viabilidade industrial, sustentabilidade e quantidade de β -CDs incorporada no têxtil. Relativamente ao solvente mais adequado para as formulações de impregnação foi selecionado o NaOH a 5 %. No que diz respeito às técnicas de aplicação têxtil, concluiu-se que a foulardagem é mais adequada para os polímeros das Sínteses 5 e 6, obtendo-se 14,59 mg de β -CDs / g de têxtil, com uma solução de concentração igual a 10 g·L⁻¹. Por outro lado, o esgotamento demonstrou ser a única técnica de funcionalização têxtil que possibilitou a incorporação de polímeros de β -CDs da Síntese 2, mesmo que apenas 0,94 mg de β -CDs / g de têxtil. Ademais, concluiu-se que concentrações de 20 g·L⁻¹ de polímeros de β -CDs resultaram em valores mais elevados de β -CDs incorporadas nos têxteis. Foi também testada a utilização de EPI e Epicerol® enquanto agente de ligação, durante a impregnação, a diferentes concentrações (1, 5 e 10 %), concluindo-se que a utilização de 1% de EPI resulta no aumento da quantidade de β -CDs incorporadas no têxtil, mas que este valor decresce quando a EPI é utilizada em quantidades superiores. É de notar que para as funcionalizações com Epicerol® não foi possível estabelecer uma relação direta entre a concentração de agente de ligação e a quantidade de β -CDs incorporadas no têxtil.

Após a definição das melhores condições de funcionalização têxtil, as amostras têxteis foram preparadas e posteriormente avaliadas no que diz respeito à sua capacidade de retenção de odores através da técnica de GC-FID, tendo-se utilizado soluções de impregnação com uma concentração de polímeros da Síntese 6 a 20 g·L⁻¹, na presença de EPI a 1 %, através da técnica de foulardagem, sendo o resultado obtido igual a 43,83 mg de β -CDs / g de têxtil. Para além

disso, foi avaliada a solidez à lavagem, porém, estes resultados revelaram que as amostras não têm resistência, o que significa que através da metodologia utilizada, não foi possível estabelecer uma ligação suficientemente forte entre os polímeros de β -CDs e o têxtil.

A partir das análises cromatográficas em GC-FID concluiu-se que o solvente utilizado, NaOH, interagiu fortemente com o marcador odorífero, IVA, o que fez com que o têxtil funcionalizado com os polímeros utilizados obtivesse uma percentagem de redução de odor de 100 %, igual à percentagem obtida para o têxtil controle, isto é, o têxtil impregnado apenas com o solvente e o agente de ligação. Assim, pode-se concluir que através desta dissertação ainda não foi possível validar a utilização destes polímeros de β -CDs para retenção de odores.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

Um dos objetivos da presente dissertação passou pela pesquisa e seleção de métodos de síntese e por sua vez, o desenvolvimento de polímeros de ciclodextrinas e a sua respetiva caracterização, tendo este objetivo sido atingido. Ademais, a incorporação destes polímeros em substratos têxteis de forma a conferir a estes a capacidade de retenção de odores foi também um objetivo deste projeto, que foi auxiliado através de técnicas de caracterização como UV-Vis e FTIR-ATR. A capacidade de retenção de odores dos polímeros de β -CDs foi avaliada através da técnica de GC-FID, porém, devido à interação do NaOH com o IVA, como discutido na Secção 4.5, os seus resultados são inconclusivos.

6.2 Limitações e Trabalhos Futuros

A formulação das soluções de impregnação dos têxteis constituiu uma limitação deste projeto, uma vez que foi apenas encontrado um solvente capaz de solubilizar os polímeros de β -CDs com ácido cítrico. Por outro lado, os resultados obtidos nas análises cromatográficas, por GC-FID, em relação à capacidade de retenção de odores nos têxteis, foram inconclusivos. Ademais, para os polímeros da síntese com EPI não foi encontrado um solvente capaz de os solubilizar, sendo por isso utilizada uma solução de impregnação com uma dispersão destes polímeros, o que levou a funcionalizações insatisfatórias. Deste modo, uma nova formulação para as soluções usadas nas funcionalizações têxteis permitiria ultrapassar estes obstáculos. Seria ainda importante testar outros agentes de ligação, de forma a melhorar a incorporação de polímeros de β -CDs nos têxteis, assim como aumentar a respetiva solidez à lavagem.

Futuramente, poderá ser estudado um método de avaliação da capacidade de libertação de fragrâncias dos polímeros sintetizados. Durante o projeto tentou-se validar esta propriedade através da técnica de UV-Vis com diferentes óleos essenciais, porém não foram obtidos resultados conclusivos.

6.3 Apreciação Final

A realização da presente dissertação em ambiente empresarial revelou-se como uma oportunidade de crescimento e aprendizagem, tanto através da utilização de diversos equipamentos e técnicas laboratoriais, como através do contacto com a indústria têxtil e conhecimentos associados a esta, nomeadamente de têxteis funcionais. Durante este projeto também me foi apresentada a oportunidade de realizar dois *workshops* em *Design of Experiments* (DoE) e *Multivariate Data Analysis* (MVA) que serão uma mais-valia no mercado do trabalho no futuro.

7 Referências

1. ATP - Associação Têxtil e Vestuário de Portugal. <http://www.atp.pt/gca/index.php?id=7>. Publicado em 2006. Acedido a 6 de março de 2019.
2. Banco BPI. Mercados Financeiros. https://www.bancobpi.pt/content/conn/UCM/uuid/dDocName:PR_WCS01_UCM01023558. Acedido a 6 de março de 2019.
3. Kabukcu E, Üniversitesi CB, Ensari MŞ, et al. Eco-Concepts & Ethical Issues in Sustainable Fashion Industry: Bemateks-Kids Fashion Group. 2016;6(5). <https://www.researchgate.net/publication/299961842>.
4. McQueen RH, Keelan M, Xu Y, et al. In vivo assessment of odour retention in an antimicrobial silver chloride-treated polyester textile. *J Text Inst.* 2013;104(1):108-117. doi:10.1080/00405000.2012.697623
5. Kfoury M, Hădăruță NG, Fourmentin S, et al. *Cyclodextrins as Encapsulation Material for Flavors and Aroma.*; 2016. doi:10.1016/b978-0-12-804307-3.00004-1
6. Crini G. Review: A History of Cyclodextrins. *Chem Rev.* 2014;114(21):10940-10975. doi:10.1021/cr500081p
7. Britto MAFO, Nascimento CS, Hélio F. Análise Estrutural De Ciclodextrinas: Um Estudo Comparativo Entre Métodos. *Química Nova.* 2004;27(6):882-888.
8. Khanna S, Sharma S, Chakraborty JN. Performance assessment of fragrance finished cotton with cyclodextrin assisted anchoring hosts. *Fash Text.* 2015;2(1). doi:10.1186/s40691-015-0042-9
9. Venturini C de G, Nicolini J, Machado C, et al. Propriedades e aplicações recentes das ciclodextrinas. *Química Nova.* 2008;31:360-368. http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422008000200032&nrm=iso.
10. Andreaus J, Dalmolin M, B. de Oliveira Junior I, et al. *Application of Cyclodextrins in Textile Processes.* Vol 33.; 2009.
11. Topuz F, Uyar T. Electrospinning of Cyclodextrin Functional Nanofibers for Drug Delivery Applications. *Pharm .* 2018;11(1). doi:10.3390/pharmaceutics11010006
12. Szejtli J. *Cyclodextrin Technology.* Budapeste: Kluwer Academic Publishers; 1988. doi:10.1007/978-94-015-7797-7
13. Dalmolin MC. Modificação Química da β -Ciclodextrina com Anidrido Hexanóico: Caracterização e Avaliação do Produto e Avaliação da Capacidade de Encapsulação de um Fármaco Modelo. 2014.
14. Department of Science and Engineering of Oxide Materials and Nanomaterials, Faculty of Applied Chemistry and Materials Science, University Politehnica of Bucharest, Bucharest R. *Encapsulations: Nanotechnology in the Agri-Food Industry Volume 2.* (Grumezescu AM, ed.). Elsevier Ltd; 2016.
15. Singh N, Sahu O. *Sustainable Cyclodextrin in Textile Applications.* Elsevier Ltd.; 2018. doi:10.1016/b978-0-08-102491-1.00004-6
16. Voncina B. Application of Cyclodextrins in Textile Dyeing. *Text Dye.* 2012;6(3):2314-2320. doi:10.5772/19147
17. Topuz F, Uyar T. Electrospinning of cyclodextrin functional nanofibers for drug delivery

- applications. *Pharmaceutics*. 2019;11(1). doi:10.3390/pharmaceutics11010006
18. Szente L, Fenyvesi É. Cyclodextrin-Enabled Polymer Composites for Packaging. *Molecules*. 2018;23(7):1556. doi:10.3390/molecules23071556
19. Ribeiro AR, Castro PML, Tiritan ME. Environmental Chemistry for a Sustainable World. *Environ Chem a Sustain World*. 2012;2:3-45. doi:10.1007/978-94-007-2439-6
20. Coisne C, Hallier-Vanuxeem D, Boucau M-C, et al. B-Cyclodextrins Decrease Cholesterol Release and ABC-Associated Transporter Expression in Smooth Muscle Cells and Aortic Endothelial Cells. *Front Physiol*. 2016;7:185. doi:10.3389/fphys.2016.00185
21. Oliveira CMS. Estudo da funcionalização e recarga de fibras sintéticas com B-ciclodextrinas. 2012.
22. Febreze. Febreze Ingredients. <https://www.febreze.com/en-us/learn/febreze-ingredients>. Acedido a 5 de março de 2019.
23. Faucci M., Pinzauti S, Furlanetto S, et al. Characterization of physicochemical properties of naproxen systems with amorphous B-cyclodextrin-epichlorohydrin polymers. *J Pharm Biomed Anal*. 2002;29(6):1015-1024. doi:10.1016/s0731-7085(02)00142-5
24. Endrodi S. *Complexation of Several Cyclodextrin Drugs with Polymer*. Vol 35.; 1987.
25. Manakker F Van De, Vermonden T, et al. Cyclodextrin-Based Polymeric Materials: Synthesis, Properties. 2009;10(12).
26. Mota CJA. CXA da SVLCG. Gliceroquímica: Novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Química Nova*; 2009:48-639.
27. Solvay. Markets and Products. <https://www.solvay.us/en/markets-and-products/featured-products/epicerol.html>. Acedido a 17 de março de 2019.
28. Cooh KC. I N N S S. 2002;(c):213-218. doi:10.1517/17425247.2.1.335
29. Compatibility K, Selection P, Buffer S, Application P, Kit Q, Guide PS. Product Information. 2018:1-4.
30. Alzate-Sánchez DM, Smith BJ, Alsbaiee A, et al. Cotton fabric functionalized with a B-cyclodextrin polymer captures organic pollutants from contaminated air and water. *Chem Mater*. 2016;28(22):8340-8346. doi:10.1021/acs.chemmater.6b03624
31. Kozłowski CA, Sliwa W. Cyclodextrin Polymers: Recent Applications. *Encycl Polym Sci Technol*. 2013;(Cd):1-14. doi:10.1002/0471440264.pst586
32. Shrimali K, Dedhia EM. Microencapsulation for Textile Finishing. *J Polym Text Eng*. 2015;2(2):1-4. doi:10.9790/019X-0220104
33. Sricharussin W, Sopajaree C, Maneerung T, et al. Modification of cotton fabrics with B-cyclodextrin derivative for aroma finishing. *J Text Inst*. 2009;100(8):682-687. doi:10.1080/00405000802158999
34. Khanna S, Chakraborty JN. Optimization of monochlorotriazine B-cyclodextrin grafting on cotton and assessment of release behavior of essential oils from functionalized fabric. *Fash Text*. 2017;4(1). doi:10.1186/s40691-017-0089-x
35. Bandyopadhyay S, Das D. Retention and sustained release of fragrance by Cyclodextrin functionalized cotton fabric modified using maleic anhydride. *Flavour Fragrances J*. 2017;32(3):207-211. doi:10.1002/ffj.3377

36. Mahbubul Bashar M, Khan MA. An Overview on Surface Modification of Cotton Fiber for Apparel Use. *J Polym Environ*. 2013;21(1):181-190. doi:10.1007/s10924-012-0476-8
37. Borsa J. 14 - Antimicrobial natural fibres. In: Kozłowski RMBT-H of NF, ed. *Woodhead Publishing Series in Textiles*. Vol 2. Woodhead Publishing; 2012:428-466. doi:https://doi.org/10.1533/9780857095510.2.428
38. Wilson J. 1- Fibres, yarns and fabrics: fundamental principles for the textile designer. In: Briggs-Goode A, Townsend KBT-TD, eds. *Woodhead Publishing Series in Textiles*. Woodhead Publishing; 2011:3-30. doi:https://doi.org/10.1533/9780857092564.1.3
39. Briggs-Goode A, Townsend KBT-TD, eds. Introduction. In: *Woodhead Publishing Series in Textiles*. Woodhead Publishing; 2011:xxiii-xxv. doi:https://doi.org/10.1016/B978-1-84569-646-7.50021-4
40. Mocanu G, Vizitiu D, Carpov A. Cyclodextrin Polymers. *J Bioact Compat Polym*. 2001;16(4):315-342. doi:10.1106/JJUV-8F2K-JGYF-HNGF
41. Gregorio C. Review: A History of Cyclodextrins. *Chem Rev*. 2014. doi:10.1021/cr500081p
42. Roshan P. *Functional Finishes for Textiles*.; 2016. doi:10.1016/c2013-0-16373-8
43. Akira H, Masaoki F, Shun-ichi N. Inclusion of aromatic compounds by a b-cyclodextrin-epichlorohydrin polymer. *Polym J*. 1981;13(8):777-781. doi:10.1295/polymj.13.777
44. Yi JM, Tang KW. Preparation of insoluble B-CD polymer and its application to enantiomers and isomers separation. *J Cent South Univ Technol (English Ed)*. 2001;8(1):57-59. doi:10.1007/s11771-001-0026-3
45. Renard E, Deratani A, Volet G, et al. Preparation and characterization of water soluble high molecular weight B-cyclodextrin-epichlorohydrin polymers. *Eur Polym J*. 1997;33(1):49-57. doi:10.1016/S0014-3057(96)00123-1
46. Gidwani B, Vyas A. Colloids and Surfaces: Biointerfaces Synthesis, Characterization and Application of Epichlorohydrin-B-cyclodextrin polymer. *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. 2014;114:130-137. doi:10.1016/j.colsurfb.2013.09.035
47. Ciobanu A, Mallard I, Landy D, et al. Retention of aroma compounds from Mentha piperita essential oil by cyclodextrins and crosslinked cyclodextrin polymers. *Food Chem*. 2013;138(1):291-297. doi:10.1016/j.foodchem.2012.10.106
48. Heydari A, Sheibani H. Facile polymerization of B-cyclodextrin functionalized graphene or graphene oxide nanosheets using citric acid crosslinker by in situ melt polycondensation for enhanced electrochemical performance. *RSC Adv*. 2016;6(12):9760-9771. doi:10.1039/c5ra24685g
49. Bednarz S, Lukasiewicz M, Mazela W, et al. Chemical structure of poly(B-cyclodextrin-co-citric acid). *J Appl Polym Sci*. 2011;119(6):3511-3520. doi:10.1002/app.33002
50. Miranda JC, Martins TEA, Veiga F, et al. Cyclodextrins and ternary complexes: Technology to improve solubility of poorly soluble drugs. *Brazilian J Pharm Sci*. 2011;47(4):665-681. doi:10.1590/S1984-82502011000400003
51. Qualitativa L, Quantitativa L. Espectroscopia no Infravermelho (IV).
52. Lara Costa G, Pazzetto R, Brol F, et al. Metodologia de seleção de cepas para produção da ciclodextrina glicosiltransferase e para purificação da enzima. *Acta Sci - Heal Sci*.

- 2007;29(1):45-50.
53. Morin-Crini N, Winterton P, Fourmentin S, et al. Water-insoluble β -cyclodextrin-epichlorohydrin polymers for removal of pollutants from aqueous solutions by sorption processes using batch studies: A review of inclusion mechanisms. *Prog Polym Sci.* 2018;78:1-23. doi:10.1016/j.progpolymsci.2017.07.004
54. Sun X, Xia L, Xiang S. The simulation of epichlorohydrin production process by using NaOH instead of Ca(OH)_2 based on the reaction kinetics. *Chem Eng Trans.* 2017;61(2007):1801-1806. doi:10.3303/CET1761298
55. Olin. Epichlorohydrin Stewardship Manual. 1962. doi:10.1109/VS-GAMES.2015.7295756
56. El-Remaily MAEAAA, Soliman AMM. Epichlorohydrin cross-linked β -cyclodextrin: An environmental method for the synthesis of 2-arylbenzothiazoles derivatives in water. *J Sulfur Chem.* 2016;37(1):70-79. doi:10.1080/17415993.2015.1089874

Apêndice A - Sínteses Realizadas

A.1 Sínteses Descartadas

- **Síntese 1**

Esta síntese foi realizada de acordo com um método adaptado de Harada (1981).

Em primeiro lugar, procedeu-se à preparação de uma solução de NaOH 20 %. Desta solução foram retirados 40 mL, para serem misturados com 12 g de β -CDs em 150 mL de água destilada. Embora os autores não façam referências, esta mistura foi realizada à temperatura ambiente, durante cerca de 20 min, até as β -CDs se encontrarem dissolvidas. De seguida, a mistura reacional foi aquecida até aos 65 °C para que fossem adicionados 10 mL de epicloridrina (EPI). Esta adição foi realizada lentamente, com um caudal de 1,4 mL·min⁻¹, aproximadamente.

Passadas 24 h, a mistura apresentava-se alcalina, pelo que se passou à sua neutralização com uma solução de 2 M HCl, previamente preparada a partir de uma solução 37 % HCl.

A síntese aqui descrita foi descartada uma vez que não houve a formação de um precipitado/material sólido, tal como previsto. Na Figura A-1 apresenta-se a instalação experimental desta síntese, assim como a solução proveniente do ensaio.

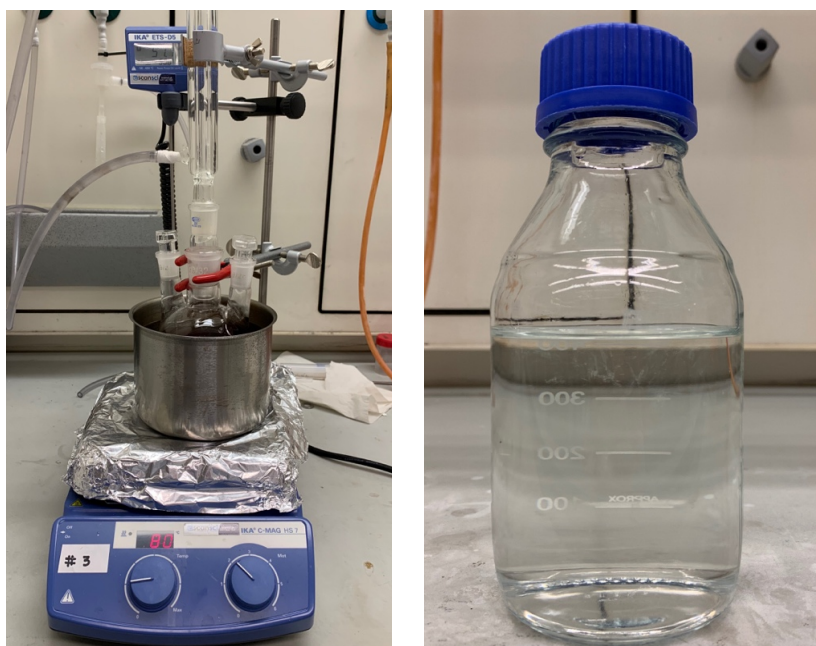


Figura A-1: Fotografias da instalação experimental e solução descartada, da Síntese 1.

- **Síntese 3**

Neste procedimento, 20 g de β -CDs foram colocados em 32 mL de uma solução previamente preparada de 12,5 M NaOH. Esta solução foi misturada durante 24 h a 25 °C. De seguida, aumentou-se a temperatura para 30 °C e adicionaram-se, rapidamente, 24 mL de EPI. A mistura foi deixada sob agitação vigorosa durante 6 h. A reação foi terminada com a adição

de acetona, também conhecida como etapa de *quenching*, sendo esta removida a partir de decantação.

Posteriormente, a solução foi mantida a 50 °C, durante a noite. Depois foi arrefecida até à temperatura ambiente para poder ser neutralizada com uma solução de HCl a 6 M. Porém, devido à viscosidade do material formado nesta etapa não foi possível determinar o pH inicial e, consequentemente, neutralizar o produto. De seguida, o material sólido formado foi colocado na estufa a 60 °C, durante a noite. Estas duas etapas podem ser observadas na Figura A-2. Esta síntese foi descartada devido à viscosidade do produto final.

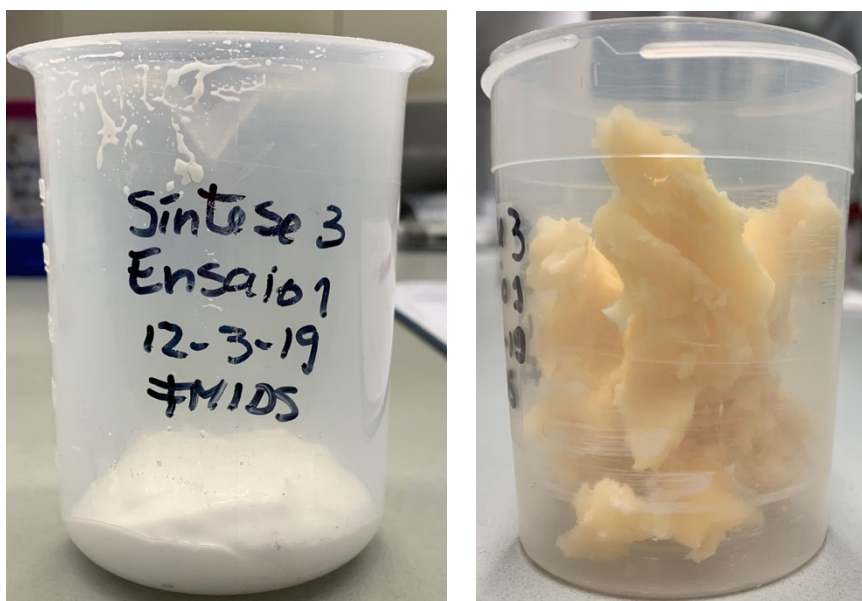


Figura A-2: Fotografias dos produtos obtidos na Síntese 3 após a adição de EPI e depois da secagem durante a noite, respetivamente.

- **Síntese 5**

Nesta síntese utilizou-se o ácido cítrico como agente reticulante. Inicialmente, 1,5 g de ácido cítrico e 0,67 g de $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em 15 mL de água destilada. Depois, foram dissolvidas 1,5 g de β -CDs. Novamente, Heydari (2016) não indica as condições processuais em que esta mistura deve ocorrer, porém, de forma análoga à síntese anterior, foram realizados diversos ensaios para averiguar que condições conduzem aos melhores resultados. Na Figura A-3 são apresentadas as misturas reacionais dos ensaios realizados, antes da secagem. Posteriormente, os produtos resultantes desta mistura foram colocados em recipientes adequados e levados à estufa, a 100 °C, durante 1 h, seguido de um aumento de temperatura para 180 °C durante 45 min, tendo dado origem aos produtos da Figura A-4, dos ensaios 1, 2 e 3. Para os ensaios 4 e 5, foram testadas diferentes temperaturas de secagem (60 e 100 °C durante 1 h), tendo-se obtido os produtos da Figura A-5. Para o ensaio 6, usaram-se as mesmas condições do ensaio 1, isto é, com presença de agitação e aumento de temperatura.

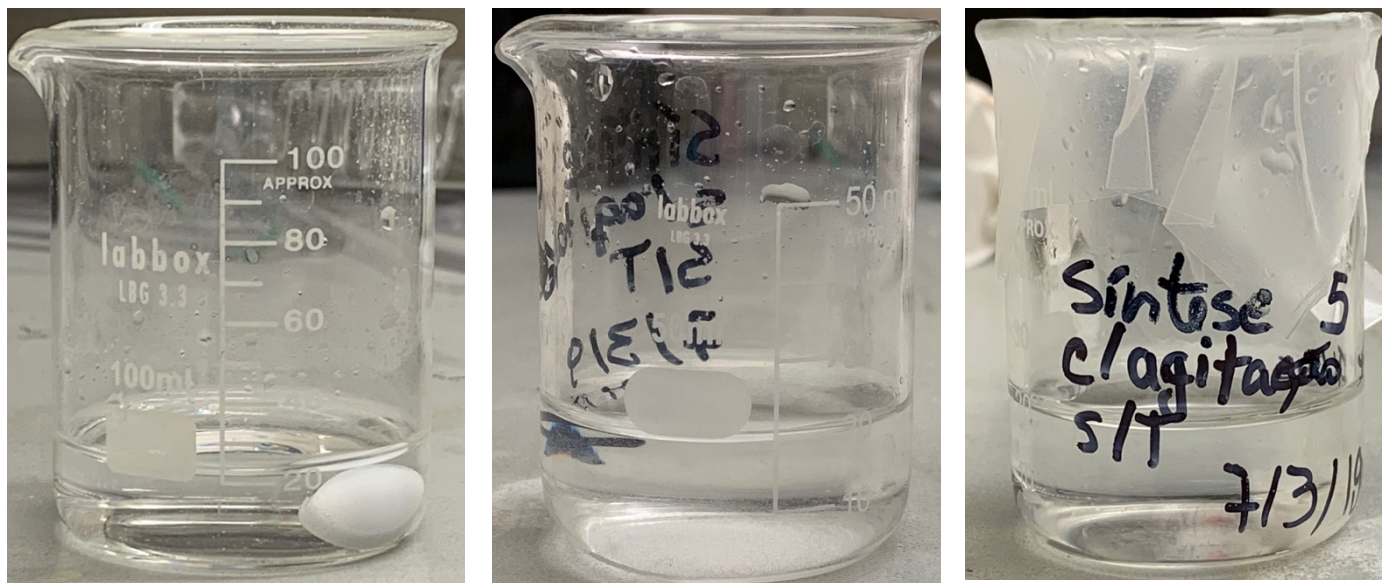


Figura A-3: Fotografias das soluções resultantes da etapa de polimerização da Síntese 5 (ensaio 1, 2 e 3, respetivamente).



Figura A-4: Fotografias dos produtos obtidos nos ensaios 1, 3 e 2 da Síntese 5, respetivamente, antes da etapa de purificação.

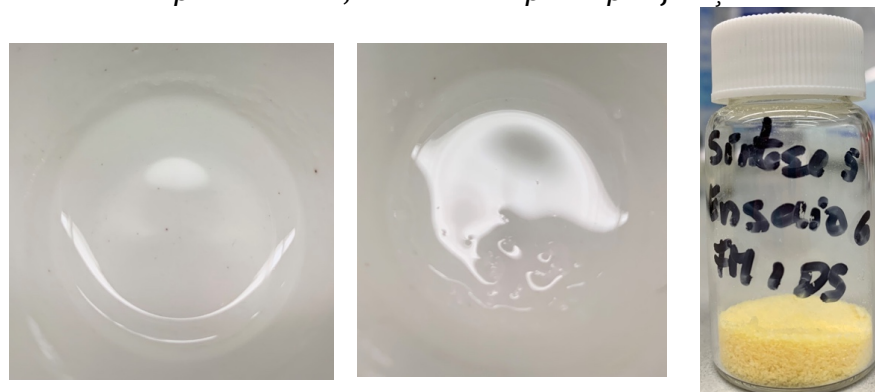


Figura A-5: Fotografias dos produtos obtidos para os ensaios 4, 5 e 6 da Síntese 5, respetivamente.

A.2 Síntese 6

- Síntese 6

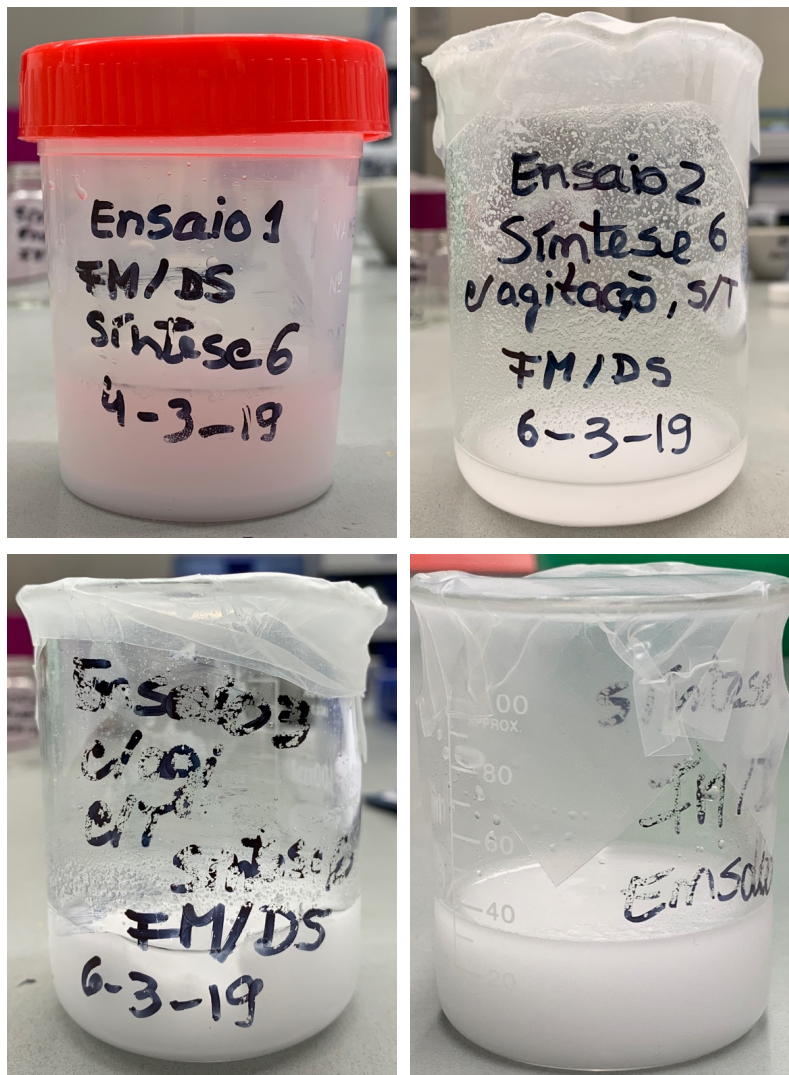


Figura A-6: Fotografias de produtos de alguns ensaios da Síntese 6, após algumas horas de repouso, após a etapa de mistura inicial.



Figura A-7: Fotografias dos produtos após a primeira secagem, antes e depois de serem triturados.

Apêndice B - Equipamentos Usados



Figura B-1: Homogeneizador Unidrive x1000D da CAT Scientific.

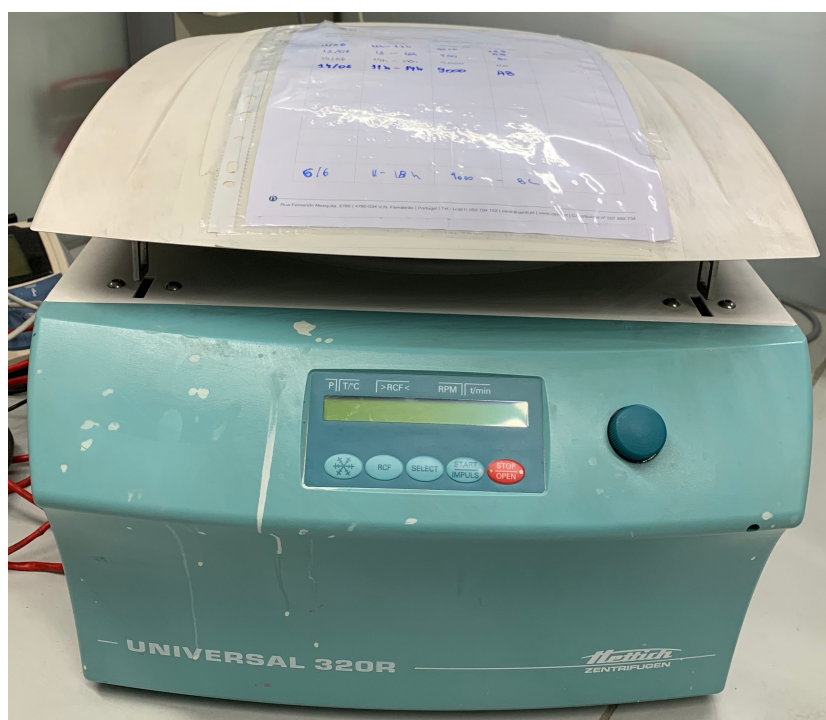


Figura B-2: Centrífuga Universal 320R da Hettich.



Figura B-3: Foulard da Mathis.



Figura B-4: Secadeira da Mathis.



Figura B-5: Tapete de secagem da RoqTunnel T3080E.



Figura B-6: Mathis Labomat, equipamento utilizado no esgotamento.



Figura B-7: Copos usados no esgotamento, na Mathis Labomat.



Figura B-8: *Espetrofotômetro de FTIR-ATR da Perkin Elmer Spectrum 100.*



Figura B-9: *Espetrofotômetro de UV-Vis Perkin Elmer Lambda35.*



Figura B-10: Cromatógrafo gasoso com detetor de ionização de chama da Shimadzu.

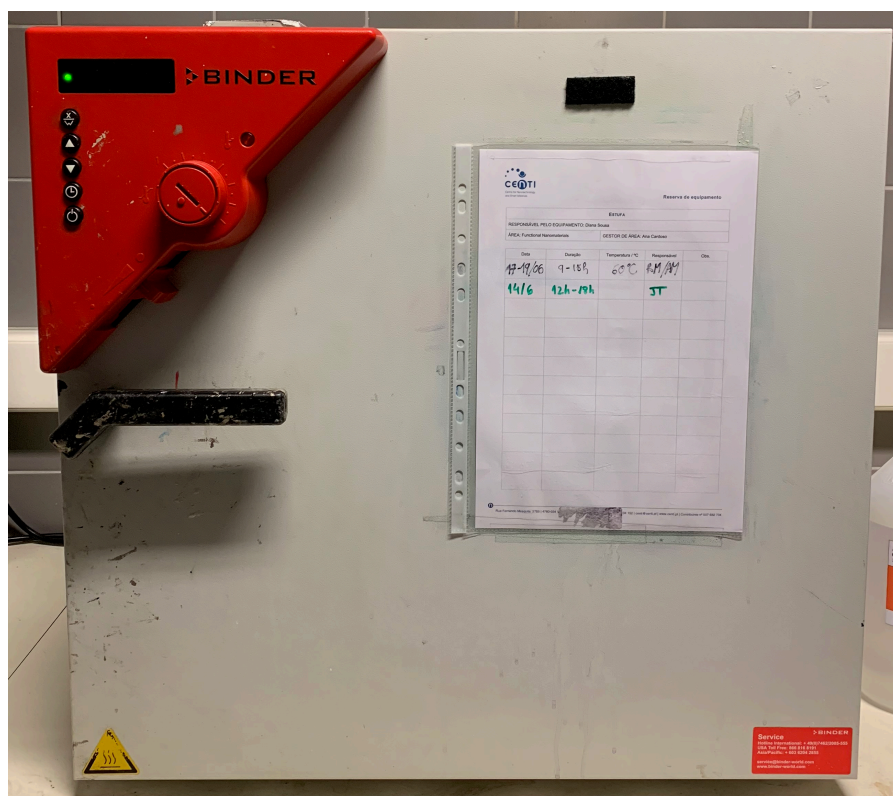


Figura B-11: Estufa da Binder.



Figura B-12: Bomba de vácuo V-850 da Buchi.



Figura B-13: Máquina de lavar roupa IWDC6105 Washer Dryer da Indesit.

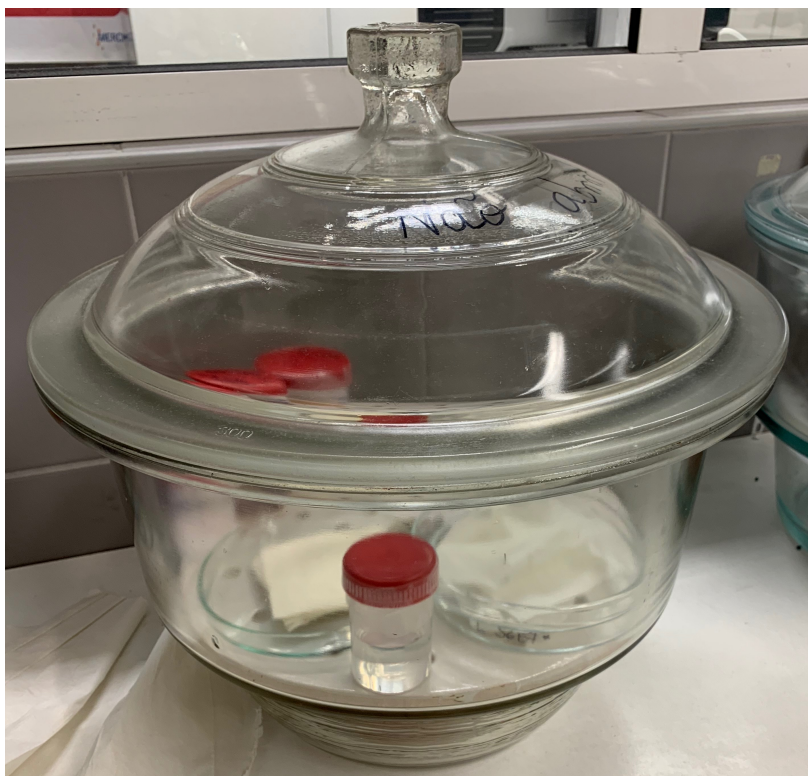


Figura B-14: Exsicador utilizado para as amostras analisadas no GC-FID.