

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

FABRICIO MAESTÁ BEZERRA

LIBERAÇÃO CONTROLADA DO ÓLEO ESSENCIAL DE CITRONELA EM
MATRIZ TÊXTIL

Maringá – PR, Brasil.

Fevereiro de 2016

FABRICIO MAESTÁ BEZERRA

LIBERAÇÃO CONTROLADA DO ÓLEO ESSENCIAL DE CITRONELA EM
MATRIZ TÊXTIL

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química, na área Desenvolvimento de Processos.

Orientador: Prof. Flávio Faria de Moraes, PhD

Co-orientador: Prof. Dr. Manuel Lis Arias

Maringá – PR, Brasil.

Fevereiro de 2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

B574L	<p>Bezerra, Fabricio Maestá Liberção controlada do óleo essencial de citronela em matriz têxtil / Fabrício Maestá Bezerra -- Maringá, 2016. 123 f. : il., color., figs., tabs. .</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Flávio Faria de Moraes. Co-orientador: Prof. Dr. Manuel Lis Arias. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, 2016.</p> <p>1. Microencapsulação. 2. Complexação. 3. Óleo essencial de citronela. 4. Têxtil. 5. Liberção controlada. I. Moraes, Flávio Faria de, orient. II. Arias, Manuel Lis, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós- Graduação em Engenharia Química. IV. Título.</p> <p>CDD 21.ed. 677.028</p>
-------	--

AHS-002851

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão definitiva da Defesa de Doutorado apresentada por Fabricio Maestá Bezerra perante a Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química em 25 de Fevereiro de 2016.

Comissão Julgadora.



Prof. Dr. Flávio Faria de Moraes
Orientador / Presidente



Prof. Dr. André Luiz Tessaro
Membro



Profª Drª Marli Miriam de Souza Lima
Membro



Prof. Dr. Washington Luiz Felix Santos
Membro



Profª Drª Gisella Maria Zanin
Membro

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por todas as oportunidades. Aos meus pais, Neusa e José Adagilso, e ao meu irmão, Rafael, por todo o suporte que necessitei durante minha formação. Às minhas tias, Jormelice e Sirlei, e aos meus avós, Aurélio e Elvira, por sempre estarem presente.

Aos meus amigos pelos momentos compartilhados e por toda ajuda. Agradeço pelo apoio, afeto e disposição.

Ao Prof. Flávio Faria De Moraes, PhD, pelo crédito que depositou em mim, pelo incentivo e orientação recebidos ao longo do trabalho. Ao Prof. Dr. Manuel José Lis Arias da Universidade Politècnica da Catalunya (UPC), pelas informações, esclarecimentos, auxílio e apoio.

Aos Professores Dr^a.Francieli Sato do departamento de Física (UEM), Dr. Marcos Bruschi do departamento de Farmácia (UEM), Dr. Fabiano Scheufele do departamento de Engenharia Química (Unioeste) e ao Dr. Martín Crespi do departamento de Engenharia Têxtil (UPC) pela ajuda e esclarecimento.

Aos técnicos do laboratório do departamento de Engenharia Química e Engenharia Têxtil que me ajudaram desde o primeiro momento que entrei no laboratório e contribuíram de maneira essencial para o desenvolvimento desse projeto.

À empresa Golden Tecnologia que sempre me apoiou e contribuiu para que os objetivos estabelecidos fossem concretizados.

“Invoca-me, e te responderei; anunciar-te-ei coisas grandes e ocultas, que não sabes.”

Jeremias 33:3

LIBERAÇÃO CONTROLADA DO ÓLEO ESSENCIAL DE CITRONELA EM MATRIZ TÊXTIL

AUTOR: FABRICIO MAESTÁ BEZERRA

ORIENTADOR: PROF. FLÁVIO FARIA DE MORAES, PhD

COORIENTADOR: PROF. Dr. MANUEL JOSÉ LIS ARIAS

Defesa de Tese; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 – 09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brasil.

RESUMO

A limitação da utilização de alguns acabamentos na área têxtil faz com que novas tecnologias sejam absorvidas pela indústria têxtil para que essa se torne mais competitiva e possa sempre oferecer novos produtos que atendam ao mercado. Dentre estes, se pode destacar a proteção de óleos essenciais utilizando microcápsulas e a formação de complexos com ciclodextrina.

Existem várias técnicas de microencapsulação, no entanto, neste trabalho será tratado da coacervação complexa. A microencapsulação pela técnica de coacervação complexa é um processo em que pequenas partículas são protegidas por material polimérico. Já na complexação tem-se a proteção da molécula hospedeira, integralmente ou parcialmente, pela ciclodextrina.

Tecidos acabados com microcápsulas ou complexos estão entre os grandes aliados para o desenvolvimento de novos têxteis. Neste contexto, uma grande área a ser explorada é a aplicação de fragrâncias em têxteis pela microencapsulação e complexação. Tais técnicas oferecem a possibilidade de produzir novos produtos com muitas vantagens em relação aos produtos têxteis tradicionais, tal como melhorar a estabilidade, a durabilidade e a liberação controlada do composto ativo.

No entanto, muitos trabalhos apresentam apenas a aplicação das microcápsulas no substrato têxtil, não evidenciam como ocorre a liberação do material encapsulado em matriz têxtil, este fato interfere diretamente na durabilidade do acabamento. Este trabalho

reporta desde a preparação das microcápsulas até o mecanismo e a cinética de liberação de microcápsulas de óleo essencial de citronela (OC) aplicado em tecidos de algodão, lã e poliéster (CO, WO, PES).

O óleo essencial de citronela é um importante agente repelente de mosquito, mas sua aplicação direta sobre o têxtil é limitada devido à sua volatilidade rápida. Assim, a proteção do óleo foi realizada por microencapsulação utilizando a coacervação complexa, com gelatina e goma arábica como materiais de parede e pela complexação utilizando β -ciclodextrina. As microcápsulas e complexos formados foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia óptica, espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TG), rendimento (UV-VIS), estimativa do diâmetro por espalhamento dinâmico de luz (DLS). Após, as microcápsulas foram aplicadas em tecidos de algodão, lã e poliéster pela técnica *pad-dry* e, em seguida, fez-se a avaliação dos acabamentos utilizando espectroscopia na região do infravermelho com refletância total atenuada (FTIR-ATR). Foi feito também, a liberação controlada das microcápsulas e complexos nos tecidos *in vitro* e, realizou-se ajustes para a determinação das constantes de Higuchi e Korsmeyer e Peppas. Por fim, avaliou-se o índice de brancura das amostras utilizando a brancura CIE WI (Comissão internacional de iluminação, brancura observador 10°).

Pode-se observar a efetivação das microcápsulas e complexos, a sua eficiência, a distribuição do tamanho, assim como a aplicação nos tecidos. Também verificou-se que a liberação foi diretamente influenciada pelo tipo de fibra, as microcápsulas aplicadas nos artigos de WO e PES apresentaram sempre mecanismo Fickiano, enquanto o ajuste cinético feito para o artigo de CO apresentou, a princípio, difusão Fickiana e, após tornou-se anômala. Para finalizar, o conhecimento da liberação controlada do óleo de citronela é fundamental para a criação/desenvolvimento de têxteis inteligentes mais duráveis.

CONTROLLED RELEASE OF CITRONELLA ESSENTIAL OIL IN TEXTILE MATRIX

AUTHOR: FABRICIO MAESTÁ BEZERRA

SUPERVISOR: PROF. FLÁVIO FARIA DE MORAES, PhD

COSUPERVISOR: PROF. DR. MANUEL JOSÉ LIS ARIAS

Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 – 09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brazil.

ABSTRACT

The limiting of use of some finishes in the textile area makes with that new technologies are absorbed by the textile industry for this to become more competitive and can always offer new products that meet the market. Among these, it can highlight the protective oils essences using microcapsules and the formation of complexes with cyclodextrin.

There are several microencapsulation techniques, however, this work will be treated in complex coacervation. The microencapsulation by complex coacervation technique is a process in which tiny particles are protected by polymeric material. Complexation already has the protection of the host molecule, whole or in part, by the cyclodextrin.

Finishes fabrics with microcapsule or complexescs are among the major allies to develop new textiles. In this context, a large area to be explored is the use of fragrances in textiles, through microencapsulation and complecation. Such techniques offers the possibility of producing new products with many advantages compared to traditional textile products, such as to improve the stability, durability and controlled release of the active compound.

However, many studies show only the application of microcapsules in the textile substract, they did not evidence how the release of the encapsulated material occurs in textile matrix, this fact interferes directly in the durability of the finished textile. This work reports since the preparation of microcapsules and complexes until the mechanism and

kinetics of controlled release of the microcapsules essential oil of citronella applied in textiles (CO, and WO PES).

This oil is an important mosquito repellent, but its direct application on the fabric is limited due to its rapid volatility. Thus, the protection of oil was gotten by microencapsulation by complex coacervation, with gelatin and Arabic gum as wall material and by complexation using cyclodextrin. The formed microcapsules and complexes were evaluated by scanning electron microscopy (SEM), optical microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TG), performance (UV-VIS), Dynamic light scattering (DLS). After, the microcapsules was applied in cotton, wool and polyester fabrics (CO, WO, PES) by pad-dry and, after, it became the assessment of finishes using spectroscopy in the infrared attenuated total reflectance with (FTIR-ATR). finally it was made, the controlled release of microcapsules on the tissues *in vitro*. Thus, adjustments are performed to determine the constants of Higuchi and Korsmeyer and Peppas.

It can observe the realization of the microcapsules, the their efficiency, size distribution, as well as the tissue application. Also it was found that the release was directly influenced by the type of fiber, the microcapsules apply in WO and PES articles always presented Fickian mechanism, while the kinetic adjustments made to the CO presented at first Fickian diffusion and, after becomes If anomalous. To end it , the control release knowledge of citronella oil is fundamental for the creation/development of more durable smart textiles

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular: queratina, proteína da fibra de lã (WO) (a); celulose, principal constituinte da fibra de algodão (CO) (b) e, poli(tereftalato de etileno), monômero da fibra de poliéster (PES)	5
Figura 2 - Esquema da representação da distribuição estatística da microencapsulação aplicada em diferentes campos	6
Figura 3 - Processo <i>Pad-dry</i> : (A) Foulard, (B) pré secagem, (C) Secagem, (D) tratamento posterior	7
Figura 4 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície e interior de (a) microcápsulas de alginato/protamina/sílica/enzima e (b) microesferas de sílica e ibuprofeno.....	9
Figura 5 - Tipos de microcápsulas: (a) Mononuclear, (b) Polinuclear, (c) Matriz e (d) Multiparedes	9
Figura 6 - Descrição do processo de microencapsulação de óleo essencial utilizando gelatina e goma arábica como material de parede.	14
Figura 7 - Estrutura molecular do citronelal, componente do óleo essencial de citronela (<i>Cymbopogon citratus</i>).	17
Figura 8 - Estrutura molecular ciclodextrina.	20
Figura 9 - Complexação integral (esquerda) e parcial (direita) de um substrato pela ciclodextrina	21
Figura 10 - Estrutura e esquema de interação entre a superfície do tecido e a ciclodextrina	25
Figura 11 - Representação esquemática da difusão de um ativo em sistema com membrana polimérica	27

Figura 12 - Representação esquemática do sistema de liberação por ativação de um princípio ativo.....	28
Figura 13 - Representação esquemática da erosão de um ativo em sistema com membrana polimérica.....	28
Figura 14 - Espaço de Cor CIEL*a*b*	34
Figura 15 - Diagrama para obtenção de microcápsulas em solução de óleo essencial de citronela utilizando gelatina e goma arábica como materiais de parede.	38
Figura 16 - Diagrama para obtenção de complexos em solução de óleo essencial de citronela utilizando β -ciclodextrina.....	40
Figura 17 - Microscopia óptica das microcápsulas formadas por coacervação complexa: (a) magnitude 500 \times ; (b) 1.000 \times e (c) 2.500 \times	47
Figura 18 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das microcápsulas formadas por coacervação complexa: (a) ampliação de 1.820 \times ; aplicadas em substrato têxtil lã (WO) (b) ampliação de 2.520 \times ; aplicadas em substrato têxtil algodão (CO) (c) ampliação de 1.880 \times e aplicadas em substrato têxtil poliéster (PES) (d) ampliação de 2.920 \times	48
Figura 19 - Microscopia óptica dos complexos: (a) magnitude 500 \times ; (b) complexos secos, magnitude 500 \times	49
Figura 20 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos complexos formados: (a) ampliação de 1.280 \times ; aplicadas em substrato têxtil lã (WO) (b) ampliação de 1.060 \times ; aplicadas em substrato têxtil algodão (CO) (c) ampliação de 1.180 \times e aplicadas em substrato têxtil poliéster (PES) (d) ampliação de 1.120 \times	50
Figura 21 - Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) dos compostos: (a) óleo essencial de citronela; (b) gelatina; (c) goma arábica e (d) microcápsulas.	52

Figura 22 - Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) dos compostos: (a) β -ciclodextrina e (b) β -ciclodextrina:OC.....	55
Figura 23 - Curvas termogravimétricas (a) TG da citronela, da gelatina, da goma arábica e da microencápsula; (b) dTG da citronela, da gelatina, da goma arábica e da microcápsula.....	57
Figura 24 - Curvas termogravimétricas (a) TG da citronela, β -ciclodextrina e complexo; (b) dTG da citronela, β -ciclodextrina e complexo.....	61
Figura 25 - Espectro de varredura do óleo essencial de citronela.	63
Figura 26 - Curva padrão de calibração de análise do óleo essencial de citronela por absorção espectrofotométrica a 333 nm.	64
Figura 27 - Histograma de distribuição do tamanho das microcápsulas do óleo essencial de citronela e acúmulo da distribuição.	67
Figura 28 - Histograma de distribuição do tamanho dos complexos do óleo essencial de citronela e acúmulo da distribuição.	69
Figura 29 - Espectro na região do infravermelho atenuada (FTIR-ATR) do substrato têxtil 100% WO.....	73
Figura 30 - Espectro na região do infravermelho atenuada (FTIR-ATR) do substrato têxtil 100% WO com acabamento de microcápsulas.	75
Figura 31 - Espectro na região do infravermelho atenuada (FTIR-ATR) do substrato têxtil 100% WO com acabamento de complexos.....	76
Figura 32 - Espectro na região do infravermelho atenuada (FTIR-ATR) do substrato têxtil 100% CO.....	77
Figura 33 - Espectro na região do infravermelho atenuada (FTIR-ATR) do substrato têxtil 100% CO com acabamento de microcápsulas.	79

Figura 34 - Espectroscopia na região do infravermelho atenuada (FTIR-ATR) do substrato têxtil 100% CO com acabamento de complexos.....	80
Figura 35 - Espectro na região do infravermelho atenuada (FTIR-ATR) do substrato têxtil 100% PES.....	81
Figura 36 - Espectro na região do infravermelho atenuada (FTIR-ATR) do substrato têxtil 100% PES com acabamento de microcápsulas.	83
Figura 37 - Espectro na região do infravermelho atenuada (FTIR-ATR) do substrato têxtil 100% PES com acabamento de complexos.....	84
Figura 38 - Perfil de liberação <i>in vitro</i> do óleo essencial de citronela livre e microencapsulado em água, à temperatura de 37 °C aplicado em substrato têxtil WO. 86	86
Figura 39 - Modelagem do perfil de liberação do óleo essencial de citronela aplicado em substrato têxtil WO utilizando o modelo de Higuchi-ordem zero, Higuchi e Korsmeyer-Peppas: (a) primeira etapa e (b) segunda etapa de liberação.	86
Figura 40 - Perfil de liberação <i>in vitro</i> do óleo essencial de citronela livre e microencapsulado em água, à temperatura de 37 °C aplicado em substrato têxtil CO. .	88
Figura 41 - Modelagem do perfil de liberação do óleo essencial de citronela livre e microencapsulado aplicado em substrato têxtil CO utilizando o modelo de Higuchi-ordem zero, Higuchi e Korsmeyer-Peppas.	89
Figura 42 - Perfil de liberação <i>in vitro</i> do óleo essencial de citronela livre e microencapsulado em água, à temperatura de 37 °C aplicado em substrato têxtil PES. 90	90
Figura 43 - Modelagem do perfil de liberação do óleo essencial de citronela livre e microencapsulado aplicado em substrato têxtil PES utilizando o modelo de Higuchi-ordem zero, Higuchi e Korsmeyer-Peppas.	91

Figura 44 - Modelagem do perfil de liberação do óleo essencial de citronela livre e complexado aplicado em substrato têxtil WO utilizando o modelo de Higuchi-ordem zero, Higuchi e Korsmeyer-Peppas.	93
Figura 45 - Modelagem do perfil de liberação do óleo essencial de citronela livre e microencapsulado aplicado em substrato têxtil CO utilizando o modelo de Higuchi-ordem zero, Higuchi e Korsmeyer-Peppas	94
Figura 46 - Modelagem do perfil de liberação do óleo essencial de citronela livre e microencapsulado aplicado em substrato têxtil PES utilizando o modelo de Higuchi-ordem zero, Higuchi e Korsmeyer-Peppas.	96
Figura 47 - Cor do substrato têxtil modelo CIElab, espectro de remissão: (a) sem realizar o acabamento e (b) com o acabamento de microcápsulas sob iluminante D ₆₅ , A10 e F ₀₂	98
Figura 48 - Cor do substrato têxtil modelo CIElab, espectro de remissão com o acabamento de β-ciclodextrina, sob iluminante D ₆₅ , A10 e F ₀₂	99
Figura 49 - Cor do substrato têxtil modelo CIElab, espectro de remissão: (a) sem realizar o acabamento e (b) com o acabamento de microcápsulas sob iluminante D ₆₅ , A10 e F ₀₂	100
Figura 50 - Cor do substrato têxtil modelo CIElab, espectro de remissão com o acabamento de β-ciclodextrina, sob iluminante D ₆₅ , A10 e F ₀₂	101
Figura 51 - Cor do substrato têxtil modelo CIElab, espectro de remissão: (a) sem realizar o acabamento e (b) com o acabamento de microcápsulas, sob iluminante D ₆₅ , A10 e F ₀₂	102
Figura 52 - Cor do substrato têxtil modelo CIElab, espectro de remissão com o acabamento de β-ciclodextrina, sob iluminante D ₆₅ , A10 e F ₀₂	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Polímeros utilizados na microencapsulação.	11
Tabela 2 – Características das microcápsulas formadas de acordo com a técnica e princípio ativo.	12
Tabela 3 – Propriedades físico-químicas do citronela, óleo essencial de citronela.	17
Tabela 4 – Propriedades físico-químicas das CDs naturais.	19
Tabela 5 – Possíveis interações entre a ciclodextrinas e o material têxtil.	24
Tabela 6 - Modelos matemáticos usados para descrever os perfis de dissolução.	30
Tabela 7 – Sistema de liberação relacionado com o expoente n de Korsmeyer-Peppas baseado na geometria do recipiente.	32
Tabela 8 – Dados termogravimétricos das amostras de óleo essencial de citronela, gelatina, goma arábica e das microcápsulas	58
Tabela 9 – Dados termogravimétricos das amostras de ciclodextrina e do complexo formado.	62
Tabela 10 – Dados referentes à varredura espectrofotométrica visando detectar o comprimento de onda de maior absorvância do óleo essencial de citronela.	64
Tabela 11 – Valores correspondentes à equação gerada para o cálculo da concentração do óleo essencial de citronela.	65
Tabela 12 – Rendimento do processo de microencapsulação do óleo essencial de citronela.	65
Tabela 13 – Rendimento do processo de complexação do óleo essencial de citronela por β -ciclodextrina.	66
Tabela 14 – Distribuição do diâmetro das microcápsulas.	68
Tabela 15 – Dados estatísticos referentes ao diâmetro das microcápsulas formadas. ...	68
Tabela 16 – Distribuição do tamanho dos complexos.	70

Tabela 17 – Dados estatísticos referentes ao tamanho dos complexos formadas.	70
Tabela 18 – Acabamento com microcápsulas em diferentes substratos têxteis: lã (WO), algodão (CO) e poliéster (PES).	71
Tabela 19 – Acabamento com complexos em diferentes substratos têxteis: lã (WO), algodão (CO) e poliéster (PES).	72
Tabela 20 – Identificação dos grupos funcionais do substrato têxtil WO.	74
Tabela 21 – Identificação dos grupos funcionais do substrato têxtil CO.	78
Tabela 22 – Identificação dos grupos funcionais do substrato têxtil PES.	82
Tabela 23 – Parâmetros de modelagem da liberação controlada do óleo essencial de citronela aplicado em WO.	87
Tabela 24 - Parâmetros de modelagem da liberação controlada do óleo essencial de citronela livre e microencapsulado aplicado em CO em única etapa.	89
Tabela 25 – Parâmetros de modelagem da liberação controlada do óleo essencial de citronela livre e microencapsulado aplicado em PES, em única etapa.	91
Tabela 26 – Parâmetros de modelagem da liberação controlada do óleo essencial de citronela livre e complexado aplicado em WO.	93
Tabela 27 – Parâmetros de modelagem da liberação controlada do óleo essencial de citronela livre e complexado aplicado em CO.	95
Tabela 28 – Parâmetros de modelagem da liberação controlada do óleo essencial de citronela livre e complexado aplicado em PES.	96
Tabela 29 – Parâmetros do índice de brancura CIE WI tecido de lã.	97
Tabela 30 – Parâmetros do índice de brancura CIE WI tecido de lã acabados com ciclodextrina.	98
Tabela 31 – Parâmetros do Índice de brancura CIE WI tecido de algodão.	99

Tabela 32 – Parâmetros do índice de brancura CIE WI tecido de lã acabados com ciclodextrina.	100
Tabela 33 – Parâmetros do índice de brancura CIE WI do tecido de poliéster, sem acabamento e acabado com ciclodextrina.	102
Tabela 34 – Parâmetros do índice de brancura CIE WI do tecido de poliéster, sem acabamento e acabado com ciclodextrina.	103

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIACOES

A10	→	Iluminante incandescente
CD	→	Ciclodextrina
CGTase	→	Ciclomaltodextrina-gluco-transferase
C_d	→	Concentração de óleo essencial
C_t	→	Concentração teórica de óleo essencial
CIE	→	Comissão internacional de iluminação
CO	→	Algodão
D_n	→	Diâmetro médio das microcápsulas
D_f	→	Coefficiente de difusão
D_{65}	→	Iluminante com características da luz do sol
DLS	→	Espalhamento dinâmico de luz
F_{02}	→	Iluminante Florescente
FTIR	→	Infravermelho por transformada de Fourier
FTIR-ATR	→	Infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada
GA	→	Goma arábica
GE	→	Gelatina
ISO	→	Organização Internacional para Padronização
IV	→	Infravermelho
K_H	→	Constante cinética de Higuchi
K_{H0}	→	Constante cinética de Higuchi-ordem zero
K_{KP}	→	Constante cinética de Korsmeyer-Peppas
MEV	→	Microscopia eletrônica de varredura
OC	→	leo essencial de citronela
PES	→	Poliéster
SEBRAE	→	Serviço Brasileiro de Apoio às micro e pequenas Empresas
T_{max}	→	Temperatura máxima de decomposição
TGA	→	Análise termogravimétrica
UV-VIS	→	Espectroscopia na região do ultra-violeta/visível
WI	→	Brancura CIE observador 10°
WO	→	L
α -CD	→	Alfa ciclodextrina
β -CD	→	Beta ciclodextrina
γ -CD	→	Gama ciclodextrina
ΔT_{dec}	→	Incio e término da temperatura de decomposição
% _{pm}	→	Porcentagem de perda de massa

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	1
INTRODUÇÃO	1
1.1. INTRODUÇÃO	1
1.2. OBJETIVOS	2
1.2.1. Objetivo geral	2
1.2.2. Objetivos específicos	2
1.3. ESTRUTURA da TESE	3
CAPÍTULO II	4
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. SETOR DE ACABAMENTO TÊXTIL	4
2.2. MICROENCAPSULAÇÃO	8
2.2.1. Núcleo e revestimentos	10
2.2.2. Técnicas de microencapsulação.....	12
2.2.3. Microencapsulação por Coacervação	13
2.2.3.1. Microencapsulação por Coacervação complexa.....	13
2.4. APLICAÇÃO DE MICROCÁPSULAS NA ÁREA TÊXTIL	16
2.5. CICLODEXTRINA	18
2.5.1. Complexação	20
2.5.2. Fatores que influenciam a complexação.....	22
2.6. APLICAÇÕES DE CICLODEXTRINA	23
2.6.1. Aplicações na área Têxtil.....	24
2.7. LIBERAÇÃO CONTROLADA	26
2.7.1. Liberação controlada por difusão	26
2.7.2. Liberação controlada por ativação.....	27
2.7.3. Liberação controlada por erosão.....	28
2.7.4. Modelos de liberação controlada	29
2.7.4.1. Modelo de Higuchi	31

2.7.4.2. Modelo de Korsmeyer-Peppas	32
2.8. INDICE DE BRANCURA.....	33
MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1. MATERIAIS	35
3.1.1. Substratos.....	35
3.1.2. Produtos	35
3.2. MÉTODOS	35
3.2.1. Preparação de microcápsulas por coacervação complexa	36
3.2.2. Preparação de complexos em β -ciclodextrina	39
3.2.3. Caracterização.....	40
3.2.3.1. Avaliação da morfologia.....	40
3.2.3.2. Microscopia óptica.....	41
3.2.3.3. Espectroscopia na região do IV	41
3.2.3.4. Análises termogravimétricas.....	42
3.2.3.5. Rendimento do processo de encapsulação	42
3.2.3.6. Estimativa do diâmetro por espalhamento dinâmico de luz	43
3.2.4. Aplicação das microcápsulas e complexos em substratos têxteis	43
3.2.5. Avaliação dos acabamentos sobre os substratos por FTIR-ATR	43
3.2.6. Quantificação e ajuste matemático da liberação controlada de óleo essencial de citronela	44
3.2.7. Brancura CIE WI e determinação da cor	44
CAPÍTULO IV.....	46
RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1. MORFOLOGIA.....	46
4.1.1. Microcápsulas	46
4.1.2. Ciclodextrina.....	49
4.2. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	51

4.2.1. Avaliação das microcápsulas por FTIR	51
4.2.2. Avaliação dos complexos por FTIR	54
4.3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)	56
4.3.1. Termogravimetria aplicada à técnica de coacervação complexa.....	56
4.3.2. Termogravimétrica técnica de complexação	60
4.4. RENDIMENTO DO PROCESSO DE ENCAPSULAÇÃO	63
4.4.1. Rendimento das microcápsulas.....	65
4.4.2. Rendimento dos complexos.....	66
4.5. ESTIMATIVA DO DIÂMETRO DAS MICROPARTÍCULAS POR ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ.....	67
4.5.1. Distribuição do tamanho das microcápsulas.....	67
4.5.2. Distribuição do tamanho dos complexos.....	69
4.6. APLICAÇÃO DAS MICROCÁPSULAS E COMPLEXOS EM SUBSTRATOS TÊXTEIS	70
4.6.1. Aplicação de microcápsulas	71
4.6.2. Aplicação de complexos	71
4.7. AVALIAÇÃO DOS ACABAMENTOS EM SUBSTRATOS TÊXTEIS POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO ATENUADA (FTIR-ATR)	73
4.7.1. Substrato têxtil lã (WO).....	73
4.7.1.1. Microcápsulas aplicadas em substrato têxtil lã.....	75
4.7.1.2. Complexos aplicados em substrato têxtil lã.....	76
4.7.2. Substrato têxtil algodão (CO)	77
4.7.2.1. Microcápsulas aplicadas em substrato têxtil algodão	78
4.7.2.2. Complexos aplicados em substrato têxtil algodão	79
4.7.3. Substrato têxtil poliéster (PES).....	81
4.7.3.1. Microcápsulas aplicadas em substrato têxtil poliéster	82
4.7.3.2. Complexos aplicados em substrato têxtil poliéster	83

4.8. QUANTIFICAÇÃO E AJUSTE MATEMÁTICO DA LIBERAÇÃO CONTROLADA DO OC	84
4.8.1. Acabamento com microcápsulas	85
4.8.1.1. Substrato têxtil lã	85
4.8.1.2. Substrato têxtil algodão	88
4.8.1.3. Substrato têxtil poliéster	90
4.8.2. Acabamento com complexos.....	92
4.8.2.1. Substrato têxtil lã	92
4.8.2.2. Substrato têxtil algodão	94
4.8.2.3. Substrato têxtil poliéster	95
4.9. ÍNDICE DE BRANCURA CIE WI E DETERMINAÇÃO DA COR.....	97
4.9.1. Índice de brancura substratos têxteis lã	97
4.9.2. Índice de brancura substratos têxteis algodão	99
4.9.3. Índice de brancura substrato têxteis poliéster	101
CAPÍTULO V	104
CONCLUSÃO.....	104
CAPÍTULO VI.....	105
SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS	105
CAPÍTULO VII.....	106
REFERÊNCIAS	106

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1. INTRODUÇÃO

O enobrecimento de têxteis é um dos fatores fundamentais para a comercialização, no entanto, alguns processos são limitados pelos produtos a serem aplicados na superfície do substrato. Esta limitação envolve a sensibilidade de substâncias que podem se oxidar, serem inibidas e evaporarem pelo simples contato com o ambiente. Dessa forma, há a necessidade de protegê-las para aumentar sua vida útil e controlar a liberação destes produtos e, de acordo com Nesterenko e colaboradores (2013), isso pode ser conseguido criando-se um invólucro sobre estes produtos.

A proteção da substância por um invólucro é chamada de microencapsulação, a qual é definida por Das e colaboradores (2011), como uma pequena esfera, com uma parede uniforme em torno desta, em que o material dentro da microcápsula é referido como o núcleo, a fase interna, e a parede é, às vezes, chamada de revestimento ou invólucro. A sua aplicação pode ser relacionada a diversos fins: proteção de substâncias sensíveis; liberação controlada; mascaramento do paladar desagradável. De modo geral, objetiva facilitar o manuseio e a aplicação, protegendo o princípio ativo (NESTERENKO *et al.*, 2013; MEYER, 1992).

Souza e colaboradores (2012) destacam que a microencapsulação permite o isolamento de substâncias ativas em qualquer estado de agregação da matéria. A ressalva levantada por Song *et al.* (2008), é a observância da compatibilidade entre o meio circundante e o núcleo, chamado de princípio ativo.

A microencapsulação também pode ser realizada utilizando ciclodextrinas (CDs), que são biodegradáveis, não prejudicam a qualidade do efluente e ajudam a melhorar a biodegradabilidade de muitas substâncias orgânicas tóxicas. Portanto, sua utilização traz melhorias tanto no processo quanto na qualidade do efluente. Desta forma, a utilização de CDs promove melhorias de qualidade nos artigos e efeitos que antes não eram possíveis, produzindo efluentes com menor potencial para causarem impactos ambientais.

Existem várias técnicas para se obter a microcápsula, como, a evaporação de solvente, a polimerização, a secagem por aspersão (*spray drying*), a coacervação simples e a coacervação complexa, dentre outras. Neste trabalho será tratado da coacervação, que de acordo com Florence e Attwood (2003), é baseada em mecanismos físico-químicos complexos, que envolvem agitação, taxas de adição e resfriamento, relação núcleo/parede e características do polímero e núcleo. Na complexação com β -ciclodextrina em meio aquoso, de acordo com Venturini e colaboradores (2008), a substância a ser complexada é envolvida pela ciclodextrina, e esta altera significativamente as características do substrato. Estes complexos têm mostrado capacidade de modificar a reatividade química da substância complexada, de aumentar a estabilidade, afetando sua volatilidade e estabilizar substâncias sensíveis à luz, calor e oxidação (ANDERSEN e BUNDGAARD, 1984; LOFTSSON *et al.*, 1989).

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo geral

O objetivo geral desta tese é desenvolver e caracterizar microcápsulas de óleo essencial de citronela por meio da coacervação complexa, utilizando gelatina e goma arábica como matriz de coacervado, β -ciclodextrina para formar complexo de inclusão com o princípio ativo, e realizar a aplicação em artigos têxteis pelo processo *Pad-dry*.

1.2.2. Objetivos específicos

Foram objetivos específicos deste trabalho:

- desenvolver as microcápsulas carregadas com óleo essencial de citronela (OC);
- complexar o OC utilizando β -ciclodextrina;
- caracterizar as microcápsulas e os complexos (β -CD/OC);
- aplicar complexos e as microcápsulas em substratos sintéticos e naturais têxteis por meio do processo *Pad-dry*;
- ajustar modelos de liberação controlada e verificar a influência da matriz têxtil.

1.3. ESTRUTURA DA TESE

Este trabalho foi dividido em oito capítulos, sendo que este primeiro proporciona uma visão geral, os objetivos a serem atingidos, os métodos que serão utilizados e a sua contribuição científica.

No segundo capítulo, introduz-se a revisão bibliográfica sobre a área têxtil, principalmente, o setor de acabamento; sobre a tecnologia da microencapsulação por coacervação complexa; sobre as ciclodextrinas (destacando suas características, estruturas, aplicações industriais e complexação); liberação controlada de princípios ativo e, por fim, sobre a brancura.

O terceiro capítulo apresenta os principais materiais, equipamentos utilizados e as metodologias realizadas para a obtenção dos resultados propostos nos objetivos deste trabalho. Entre estas tem-se o processo de preparação das microcápsulas utilizando gelatina e goma arábica e a complexação por β -ciclodextrinas. A metodologia de caracterização dos produtos da microencapsulação e complexação foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia óptica, espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), análise térmica (TG), eficiência de microencapsulação (UV-VIS), distribuição do tamanho das microcápsulas por espalhamento dinâmico de luz (DLS) e ainda, impregnação em substrato têxtil, verificação do acabamento (FTIR-ATR), liberação controlada e brancura CIE WI.

No quarto capítulo, trata-se da análise crítica e discussão dos resultados obtidos, por meio de análises e comparações com dados da literatura, para verificar a confiabilidade do estudo e propor o melhor processo para se obter o acabamento.

No quinto capítulo encontram-se as conclusões obtidas no trabalho, com os resultados dos procedimentos realizados.

No sexto capítulo apresentam-se as recomendações para trabalhos futuros.

No sétimo capítulo encontram-se as principais referências que contribuíram para a concretização deste trabalho.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. SETOR DE ACABAMENTO TÊXTIL

A área têxtil é um dos setores de grande importância para a economia nacional e uma das principais áreas responsáveis pelo crescimento econômico e social do país (SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS, 2014). A indústria têxtil é responsável pela produção desde fios até o desenvolvimento de novas tecnologias aliadas aos artigos fabricados pelo processo de beneficiamento terciário, que é definido por Lavado (2012) como uma série de operações realizadas em tecidos com o objetivo de melhorar suas propriedades físicas e químicas, o que é comumente denominado de enobrecimento.

O enobrecimento inclui as operações de amaciamento, aplicação de produtos antiestáticos, ignífugantes, repelentes, fragrâncias e outros. Esta etapa do processo de beneficiamento é de fundamental importância para a comercialização e sucesso das peças. No entanto, alguns acabamentos apresentam grandes limitações em termos de aplicações e durabilidade.

Aumentar a durabilidade destas substâncias se faz necessário para o maior apelo mercadológico. Isto pode ser conseguido por meio da funcionalização do material, sem que seja comprometido o aspecto, o toque e o conforto do produto têxtil obtido. Assim, a inovação e as novas tecnologias aplicadas devem propiciar melhorias sem causar danos ao material têxtil original.

Existem vários tipos de acabamentos têxteis comerciais que permitem obter esta funcionalidade. Todavia, a sua eficiência ainda é questionada, e as tecnologias aplicadas não são suficientes para resolver alguns problemas. Outro fator complicador é a diversidade de materiais têxteis e, por isso, cada acabamento tem um comportamento diferente de acordo com o tipo de fibra. A Figura 1 mostra três estruturas químicas de fibras têxteis.

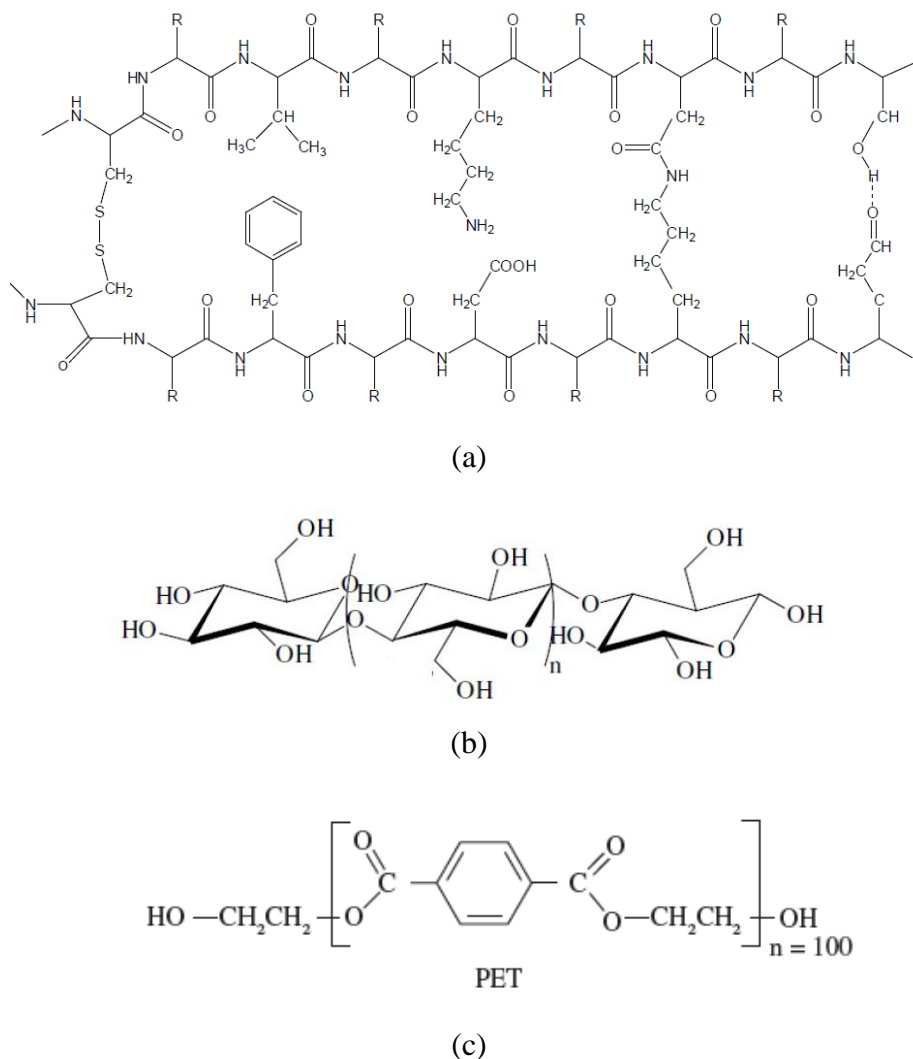


Figura 1 – Estrutura molecular: queratina, proteína da fibra de lã (WO) (a); celulose, principal constituinte da fibra de algodão (CO) (b) e, poli(tereftalato de etileno), monômero da fibra de poliéster (PES) adaptado de: ROMAO; SPINACE e DE PAOLI, 2009; CEGARRA, 1997; RIPPON, 1992.

Como se pode observar, cada fibra, devido às suas diferentes estruturas químicas, permitirá diferentes interações com o acabamento depositado sobre o tecido, e com sua escolha apropriada, pode-se obter o aumento da durabilidade e empregabilidade do têxtil, que passa a ser um têxtil não convencional, tornando-se assim, funcional.

Em contraste com o moderado crescimento dos têxteis convencionais, os têxteis funcionais têm um crescimento acima do restante de mercado. Por isso, a exploração deste nicho se faz necessária e se torna atrativa tanto em nível acadêmico quanto industrial.

Para Mahltig, Haufe e Böttcher (2005) os têxteis funcionais podem melhorar consideravelmente as aplicações e alargar a sua gama de utilização. O vestuário funcional deve satisfazer as exigências dos consumidores em termos de conforto, de fácil tratamento, higiene e saúde, assegurando simultaneamente a proteção contra agressões mecânicas, térmicas, químicas e biológicas.

A microencapsulação é uma técnica que pode fornecer estas características aos tecidos e, na indústria têxtil, quando comparada a outras indústrias, é pouco explorada, como pode ser visto na Figura 2.

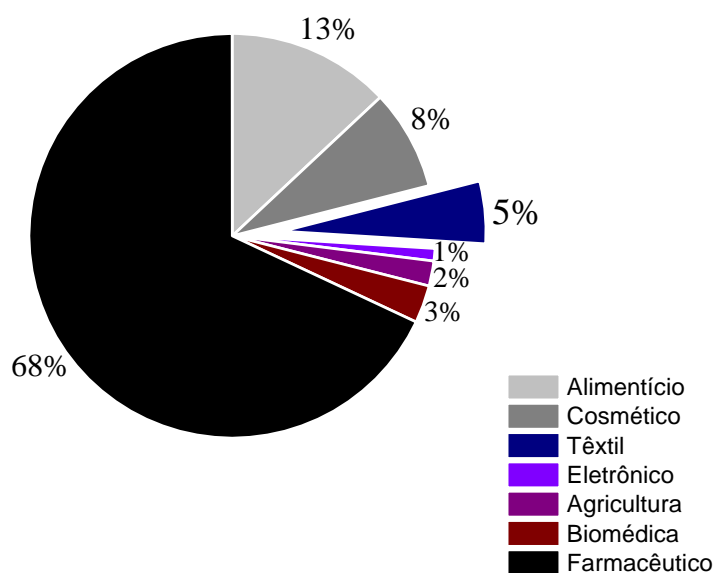


Figura 2 - Esquema da representação da distribuição estatística da microencapsulação aplicada em diferentes campos, adaptado de: MARTINS *et al.*, 2014.

Na década de 1990 surgiram as primeiras aplicações comerciais da microencapsulação em têxteis (NELSON, 2002). Com o avanço dos anos os fabricantes de artigos têxteis têm demonstrado cada vez mais interesse em tecidos com novas propriedades, devido à possibilidade do enobrecimento da peça e busca por novos mercados que vão além do vestuário (MONLLOR, BONET e CASES, 2007).

Para que isso ocorra no tecido, a aplicação de microcápsulas nos têxteis, basicamente, pode ser realizada pela incorporação direta na fibra, processo de fiação (em fibras artificiais), ou pode ser adicionada durante o processo de acabamento, de forma contínua (CARRERAS *et al.*, 2013)

O processo contínuo ou por impregnação consiste na passagem contínua do artigo têxtil por um banho estacionário, seguido de uma espremedura mecânica, em *foulard*¹. O substrato têxtil, ao passar através do banho, é saturado com a solução contendo produtos químicos, em seguida, é espremido. Durante a espremedura, uma parte do banho volta ao *foulard* e a outra é forçada para dentro do material têxtil.

É essencial que durante a impregnação ocorra a distribuição uniforme do produto químico sobre a superfície do tecido para que não aconteça falta de uniformidade no produto têxtil. Existem vários sistemas contínuos, algumas instalações são: *Pad-dry*, *Pad-dry-steam*², *Pad-thermofix*³ e outras (SALEM, 2010). Neste trabalho será empregado o processo *Pad-dry*, mostrado na Figura 3.

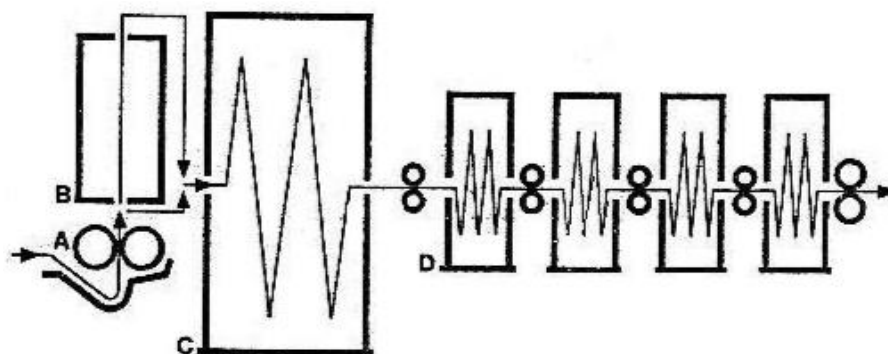


Figura 3 - Processo *Pad-dry*: (A) Foulard, (B) pré secagem, (C) Secagem, (D) tratamento posterior adaptado de: LAVADO, 2012.

No processo *Pad-dry*, apresentado na Figura 3, o substrato têxtil é impregnado em uma cuba contendo a solução de acabamento e depois passa por cilindros espremedores, que tem como função deixar o substrato têxtil homogêneo. Após o tecido, pode ou não ser pré-secado com infravermelho, em seguida recebe um fluxo de calor para fixar as microcápsulas e logo é lavado e enxaguado.

A eficácia do acabamento é avaliada pelo não rompimento do revestimento das micropartículas, estas devem permanecer intactas. Vale ressaltar que o processo

¹ Máquina constituído de um chassi (cuba), contendo rolos espremedores.

² Impregnação em *foulard* seguida de secagem e vaporização.

³ Impregnação em *foulard* seguida de secagem e termofixação.

influenciará diretamente o rendimento, comportamento, liberação e durabilidade das microcápsulas no tecido (SALAÜN *et al.*, 2009).

2.2. MICROENCAPSULAÇÃO

De acordo com Mondal (2008) o termo microcápsula é utilizado para designar partículas com tamanho de 1.000 nm a 1 mm, partículas que apresentam tamanho superior são denominadas macropartículas e as de menor tamanho, nanopartículas. Para obtê-las faz-se necessário uma série de técnicas, que visam envolver líquido, gases ou sólidos em membranas poliméricas naturais ou sintéticas. Esse processo é conhecido como microencapsulação (ARSHADAY, 1989), e não pode ser definido como um produto ou como um componente de um produto, mas sim como um processo que engloba partículas.

A técnica de encapsulação pode ser feita para atender os mais diversos objetivos, e apresenta as seguintes vantagens elencadas por Ren e colaboradores (2010), Yoshizawa (2004) e Ré (2000):

1. proteção dos materiais encapsulados contra a oxidação ou desativação devido à reação junto ao ambiente (luz, oxigênio e umidade);
2. mascaramento de odor e/ou sabor de princípios ativos;
3. isolamento de princípio ativo de materiais indesejáveis;
4. retardar alterações que podem resultar em perda de aroma, cor e sabor;
5. separar componentes reativos ou incompatíveis;
6. reduzir a taxa de migração do material do núcleo para o ambiente externo;

Independente do objetivo que se tem com a micropartícula, a produção desta pode ser dividida em dois processos de encapsulação: microesferas e microcápsula. Segundo Batycky e colaboradores (1997) as microesferas podem ser descritas como polímeros compactados, com princípio ativo distribuído no seu estado sólido ou molecular, e Linhard (1988) define as microcápsulas como revestimentos poliméricos que envolvem o princípio ativo, fazendo deste seu núcleo. A Figura 4 mostra a diferença entre microcápsulas e microesferas.

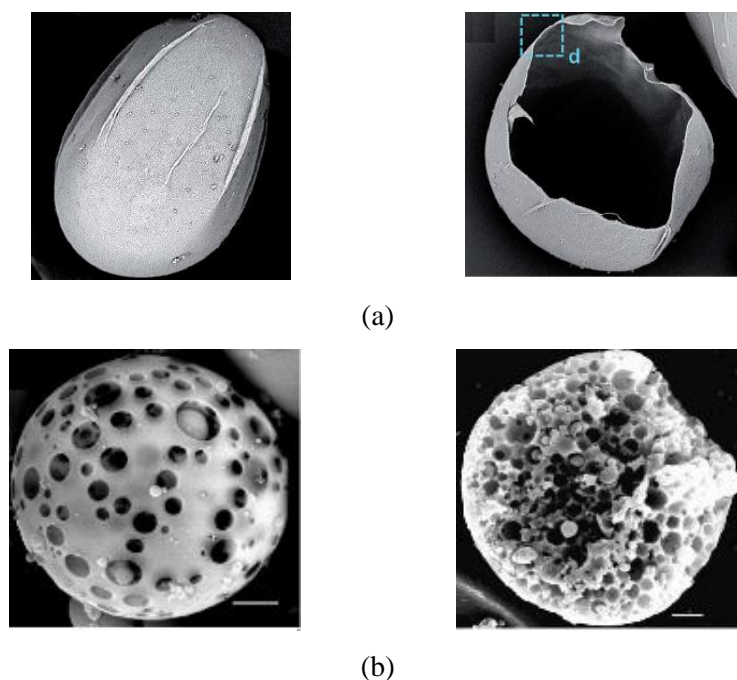


Figura 4 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície e interior de (a) microcápsulas de alginato/protamina/sílica/enzima e (b) microesferas de sílica e ibuprofeno (adaptado de KULAK, HALL e MAN, 2004; WU *et al.*, 2015).

A microcápsula consiste em uma camada de um agente encapsulante, geralmente um material polimérico que atua como um filme protetor, isolando a substância ativa (gotículas, partículas sólidas ou gás). Segundo Souza e colaboradores (2012) isto cria uma barreira física entre o núcleo (princípio ativo) e o material envolvente (invólucro).

Dessa forma, toda tecnologia que permite a preparação de microcápsulas individualizadas constituintes de uma membrana que reveste um material ativo, deve ser chamada de microencapsulação (LAMOUDI; CHAUMEIL e DAOUD, 2014). Essa membrana se desfaz sob estímulo específico, liberando a substância ativa no local ou momento ideal. A Figura 5 mostra as variações das microcápsulas.

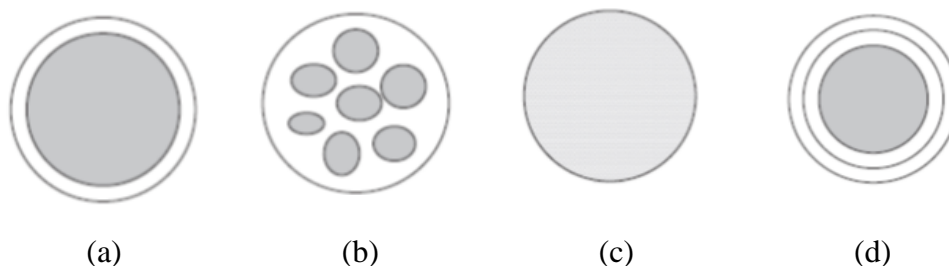


Figura 5 - Tipos de microcápsulas: (a) Mononuclear, (b) Polinuclear, (c) Matriz e (d) Multiparedes adaptado de: JAMEKHORSID; SADRAMELI e FARID, 2014.

Desse modo, o núcleo e o revestimento devem apresentar propriedades físico-químicas compatíveis. Os materiais comumente utilizados como agentes encapsulantes (revestimento) são polímeros (SONG *et al.*, 2008; FREITAS; MERKLE e GANDER, 2005) e materiais de base biológica (ROCHA-SELMÍ *et al.*, 2013; NAKAGAWA e NAGAO, 2012; JUN-XIA; HAI-YAM e JIAN, 2011).

2.2.1. Núcleo e revestimentos

A estrutura das microcápsulas depende dos materiais do núcleo, parede e dos métodos envolvidos na sua preparação. Existem diversos materiais de parede que podem ser utilizados para a obtenção de microcápsulas. Estes materiais podem ser de origem natural, semissintética, sintética, biodegradáveis ou não.

Bosnea, Moschakis e Biliaderis (2014) destacam que materiais de parede a base de polímeros naturais são promissores para a formação das microcápsulas devido à sua biodegradabilidade, compatibilidade com outros produtos e baixa toxicidade, e também ressaltam a ampla disponibilidade a partir de recursos renováveis. Além disso, Al-Shannaq e colaboradores (2015) ressaltam em seu trabalho, que a escolha da parede a ser utilizada, é fator primordial para se obter melhor degradação da microcápsula. A Tabela 1 mostra os principais polímeros de fontes naturais utilizados na microencapsulação.

Dentre estes materiais Wang, Adhikari e Barrow (2014) mostram que a gelatina é a proteína mais usada na indústria podendo formar microcápsulas como um único polímero (ICHIURA e KANEDA, 2013) e com outros polímeros como: a quitosana, a goma arábica, os amidos e a pectina. Krishnan, Kshirsagar e Singhal (2005) relatam em seu trabalho que a goma arábica oferece proteção ao óleo de cardamomo como material de parede e, a gelatina e goma podem interagir eletrostaticamente e formar microcápsulas.

A escolha do polímero encapsulador deve estar relacionada com sua capacidade de formar um filme que seja coesivo com o princípio ativo a ser encapsulado. De acordo com Donbrow (1992), este deve ser quimicamente compatível, não reagir com o núcleo e apresentar propriedades aplicáveis, tais como resistência, flexibilidade, impermeabilidade e estabilidade.

Tabela 1 – Polímeros utilizados na microencapsulação.

ORIGEM	POLÍMERO
Polissacarídeos Naturais	Amido, celulose, quitosana, goma arábica e alginato
Polissacarídeos Modificados	Dextrinas, carboximetilcelulose, etilcelulose, metilcelulose, acetilcelulose e nitrocelulose
Proteínas	Glúten, caseína, gelatina e albumina
Ceras e lipídios	Parafina, triestearina, ácido esteárico, monoacil e diacil

Adaptado de: BOSNEA; MOSCHAKIS e BILIADERIS, 2014; LI *et al.*, 2013; SEMYONOV *et al.*, 2010; SHALAKA; AMRUTA e PARIMAL, 2009; SUAVE *et al.*, 2006.

Além dos parâmetros inerentes à escolha do material de revestimento, Santos, Ferreira e Grosso (2000) apontam que a retenção do princípio ativo é um fator fundamental para a efetivação do processo. Wang e colaboradores (2009) e Yang e colaboradores (2014) mostram em seus trabalhos que a eficiência de encapsulação deve ser um parâmetro a se levar em consideração na escolha do núcleo.

Sharipova e colaboradores (2015) mostram que o valor da eficiência de encapsulação depende do método de encapsulamento, do material de parede e sua relação com o núcleo. Dessa forma, se deve relacionar a natureza química (massa molar, polaridade, funcionalidade, volatilidade e outros) do princípio ativo com o material de revestimento para que se consiga um alto rendimento de processo.

LV *et al.* (2014) apresentam em seu trabalho que a interface entre o revestimento e o núcleo deve ser estável. Apontam como destaque a utilização de proteínas e polissacarídeos, principalmente, na área de substâncias lipofílicas disponíveis na forma líquida. Dessa maneira, esses polímeros apresentam-se como excelentes encapsuladores de componentes ativos, tais como antioxidantes, sabores e perfumes (SHALAKA; AMRUTA e PARIMAL, 2009).

2.2.2. Técnicas de microencapsulação

Existem várias técnicas para se obter as microcápsulas, sendo que tais métodos podem ser divididos em métodos físicos (*spray drying*, *spray coating*, leito fluidizado, liofilização e outros), métodos químicos (inclusão molecular, polimerização *in situ*, polimerização interfacial e outros) e métodos físico-químicos (coacervação simples ou complexa, evaporação de solvente, dentre outros) (JAMEKHORSHID; SADRAMELI e FARID, 2014).

A seleção da técnica de microencapsulação depende, em grande parte, das propriedades do princípio ativo, da morfologia da partícula desejada, da natureza e capacidade de liberação dos componentes, reprodutibilidade, facilidade da técnica e da relação custo/eficácia (BARBOSA-CÁNOVAS *et al.*, 2005). A técnica escolhida é fator determinante nas características da microcápsula formada, como pode ser notado na Tabela 2.

Além destes citados, existem muitos outros processos de microencapsulação, que vão surgindo de acordo com a utilização de novos princípios ativos e necessidade de novas ferramentas. A técnica além de ser fundamental para a morfologia, terá influência na liberação do agente encapsulado, podendo acontecer por ações: mecânicas, temperatura, difusão, pH, dissolução e biodegradação (ULRICH e EPPINGER, 2003; THIES, 1996).

Tabela 2 – Características das microcápsulas formadas de acordo com a técnica e princípio ativo.

TÉCNICA	PRINCÍPIOS GERAIS	PRINCÍPIO ATIVO	PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS
Coacervação complexa	Precipitação de dois polímeros	Líquidos imiscíveis em água	- 20-800 µm diâmetro; - estrutura mononuclear ou polinuclear.
Polimerização Interfacial	Reação química	Líquidos	- 20 – 30 µm diâmetro; - estrutura mononuclear.
Secagem por aspersão	Pulverização de dispersão/solução seguida de evaporação de solvente	Vários	- 10 – 300 µm diâmetro; - geometria irregular; - estrutura do tipo matriz

Adaptado de: JAMEKHORSHID; SADRAMELI e FARID, 2014.

2.2.3. Microencapsulação por Coacervação

O termo coacervação é originário do latim, *acervus*, que significa acumulação (HUI *et al.*, 2013). De acordo com Bosnea, Moschakis e Biliaderis (2014) esta técnica é uma tecnologia promissora de encapsulamento, devido à sua alta capacidade de carga a ser liberada de maneira efetiva. Cerca de 80 a 90% da massa da microcápsula é constituída de princípio ativo, tornando-a de interesse para a microencapsulação de óleos, óleos essenciais e flavorizantes (SUTAPHANIT e CHITPRASERT, 2014).

A concepção da microencapsulação por coacervação refere-se à separação de fases, sendo uma fase líquida em uma fase rica em polímero (coacervato) e uma fase de polímero-pobre (WANG; ADHIKARI e BARROW, 2014), podendo ser classificada em dois grupos: Simples e Complexa. Independentemente do tipo de coacervação, sempre haverá fases de hidrocolóides (um ou mais), que irão se depositar sobre um composto ativo, que se encontra suspenso ou emulsionado no mesmo meio da reação, formando a microcápsula, com estrutura núcleo/casca, como mostra a Figura 3 (a), (SUTAPHANIT e CHITPRASERT, 2014; GOUIN, 2004; BENITA, 1996).

A escolha dos materiais utilizados deve ser conduzida de forma que a técnica empregada possa apresentar bons resultados no caso da aplicação em substratos têxteis.

2.2.3.1. Microencapsulação por Coacervação complexa

O processo de coacervação complexa baseia-se em interações específicas que envolvem pelo menos dois polímeros. Na maioria dos casos, os dois biopolímeros, solúveis em água, incluem uma molécula proteica e uma molécula de polissacarídeo (LV *et al.*, 2014; WANG; ADHIKARI e BARROW, 2014; YANG *et al.*, 2014). De acordo com De Kruif, Weinbreck e Vries (2004) o princípio fundamental da formação da microcápsula por meio de coacervação depende de interações eletrostáticas entre as cargas opostas das moléculas. Por sua vez, isto será modificado dependendo do pH, do tipo/quantidade de coloide, da razão entre as cargas dos dois coloides, da escolha do material encapsulante e das condições físicas: agitação, pressão e temperatura (LAMOUDI; CHAUMEIL e DAOUD, 2014).

Segundo Shimokawa e colaboradores (2013) a adição de substâncias como ácidos a uma mistura de várias soluções coloidais para ajuste do pH resulta na formação do coacervato e, de acordo com LV e colaboradores (2013) o valor do pH irá influenciar diretamente a distribuição média do tamanho das microcápsulas. O exemplo mais clássico da coacervação complexa é o sistema gelatina/goma arábica (GE/GA), em que GE e GA são utilizados como polieletrólitos positivos e negativos, respectivamente, a um pH abaixo do ponto isoelétrico da gelatina (LAMOUDI; CHAUMEIL e DAOUD, 2014; WANG; ADHIKARI e BARROW, 2014; JUN-XIA; HAI-YAN e JIAN, 2011; LECLERCQ; HARLANDER e REINECCIUS, 2009; VAHABZADEH; ZIVDAR e NAJAFI, 2004). Na utilização destes polímeros Piacentini e colaboradores (2013) apontam que a relação mais indicada de GE:GA é de 1:1 (w:w). A Figura 6 mostra a interação entre estes dois polímeros e apresenta o processo de obtenção das microcápsulas por coacervação complexa.

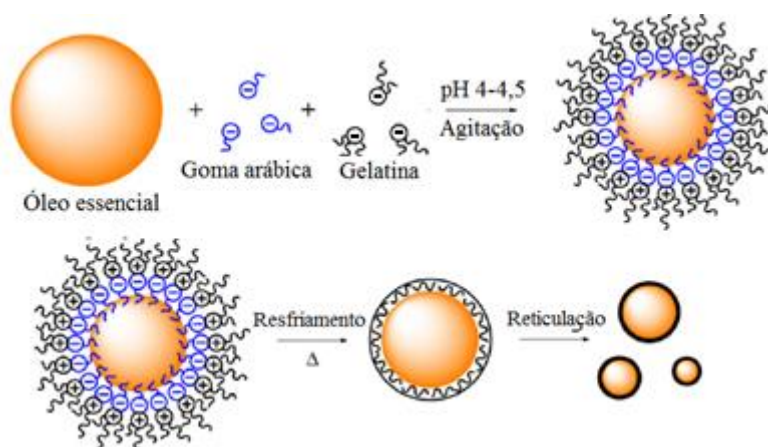


Figura 6 - Descrição do processo de microencapsulação de óleo essencial utilizando gelatina e goma arábica como material de parede (adaptado de FEI *et al.*, 2015; LV *et al.*, 2014).

Por exemplo, quando ácido acético é adicionado a uma solução de gelatina e goma arábica, como na Figura 6, carregadas negativamente, o pH do meio de dispersão diminui e, abaixo do ponto isoelétrico da gelatina (pH 4,8), esta, torna-se positivamente carregada, mas a goma arábica continua a ser carregada negativamente e, a atração elétrica entre elas resulta na formação do coacervato (SAEKI e HOSOI, 1984).

Este é um fenômeno físico-químico em que uma fase coloidal diluída coexiste com uma fase coloidal mais concentrada, permitindo a formação de microcápsulas com

espessura de revestimento controlada, biodegradável e não tóxica (LV *et al.*, 2013; QV; ZENG e JIANG, 2011), que são comumente utilizados na encapsulação de compostos aromatizantes (LECLERCQ; HARLANDER e REINECCIUS, 2009) e substâncias lipofílicas (JUNYAPRASERT *et al.*, 2001).

Desai e Park (2005) e Piacentini e colaboradores (2013), apontam três estágios para o processo de formação da microcápsula pelo processo de coacervação complexa :

- Um sistema trifásico imiscível formado por um solvente, um material de parede e um núcleo. Essa formação inicial quimicamente imiscível permitirá a existência de uma solução coloidal;
- Inserção do material de carga oposta para a formação do invólucro devido à atração eletrostática, sendo que a deposição da fase rica em polímero em volta das gotículas do material hidrófobo é induzida por resfriamento controlado abaixo da temperatura de gelificação;
- Enrijecimento da parede pela adição de um agente de reticulação para a obtenção de microcápsulas duras e em seguida separação, precipitação e centrifugação.

O último estágio, enrijecimento da parede, consiste na ligação cruzada, formação de redes não solúveis, pela reação do grupo aldeído, presente no agente reticulante, com o grupo amino do colóide (proteína). Essa interação cruzada deve ser realizada para reforçar a parede da microcápsula, melhorando assim a facilidade de secagem e aumentando a estabilidade para o armazenamento (NESTERENKO *et al.*, 2013; LECLERCQ; HARLANDER e REINECCIUS, 2009). Os agentes de reticulação mais utilizados e eficientes são: glutaraldeído e formaldeído (PIACENTINI *et al.*, 2013) e, ainda há trabalhos que utilizam enzimas (transglutaminase) como agente reticulante (WANG; ADHIKARI e BARROW, 2014).

As justificativas principais da utilização da coacervação complexa são apresentadas por Rocha-Selmi e colaboradores (2013): as microcápsulas produzidas por este método são insolúveis em água, resistentes a altas temperaturas e apresentam excelentes características para a liberação controlada de princípio ativo.

2.4. APLICAÇÃO DE MICROCÁPSULAS NA ÁREA TÊXTIL

As aplicações de microcápsulas na área têxtil partem desde a utilização em agentes retardantes de chama (NELSON, 2002), proteção em relação aos agentes atmosféricos (TEKIN; BAC e ERDOGMUS, 2013; SOUZA *et al.*, 2012; ZIMET e LIVNEY, 2009; ANNAN; BORZA e HANSEN, 2008) a acabamentos funcionais (PRATA e GROSSO, 2015; LI *et al.*, 2013; SUTHAPHOT, CHULAKUP e CHONSAKORN, 2012; RUBIO *et al.*, 2010; CHENG *et al.*, 2009; MEYER, 1992). A utilização da tecnologia de princípios ativos microencapsulados aplicados ao setor têxtil tem atraído cada vez mais a atenção. Com o desenvolvimento de tecidos funcionais que possam ter algum efeito útil ao usuário e resolver problemas que o processo tradicional não poderia alcançar (CHINTA e POOJA, 2013; LI *et al.* 2013; SANCHEZ e SANCHEZ-FERNANDES, 2010; MA; YU e BRANFOR-WHITE, 2009).

Atualmente, as microcápsulas são aplicadas em tecidos para transmitir diferentes valores agregados, desde liberação de fragrâncias e óleos até efeitos antimicrobianos e regulação térmica duradoura. Como exemplo de funcionalização, Rubio e colaboradores (2010) apresentam a aplicação de microcápsulas de cafeína em artigo têxtil tornando-o bifuncional. Outro exemplo, apresentado por Prata e Grosso (2015) é a aplicação de micropartículas de gelatina e quitosana tornando o artigo têxtil antimicrobiano, estes benefícios são considerados altamente salutares para o corpo humano (CHATTERJEE; SALAÜN e CAMPAGNE, 2014).

Frederiksen, Kristensen e Pedersen (2003) indicam que o maior interesse na microencapsulação para o setor têxtil está voltado para a aplicação de óleos essenciais duráveis em tecidos, pois estes podem ter muitos benefícios para o corpo.

Dessa forma, Nelson (2002) em seu trabalho, ressalta que a adição de perfumes aos têxteis tem sido realizada diretamente na lavagem de roupa ou durante a secagem, todos são concebidos para conferir um aroma refrescante. No entanto, independentemente da qualidade da tecnologia usada para transmitir o perfume, o efeito é de duração relativamente curta. Isso ocorre devido às fragrâncias e óleos essenciais serem substâncias voláteis; estes reagem com outros componentes e são muito sensíveis aos efeitos da luz, do oxigênio, a alta temperatura, a umidade e outros fatores (TEKIN; BAC e ERDOGMUS, 2013; FECZKÓ; KOKOL e VONČINA, 2010).

Para minimizar estes problemas, vários óleos essenciais já foram utilizados na microencapsulação, como lavanda, alecrim e jasmim, apresentando efeitos medicinais (EL ASBAHANI *et al.*, 2015; LV *et al.*, 2014; WANG; ADHIKARI E BARROW, 2014; PATRICK *et al.*, 2013; PIACENTINI *et al.*, 2013; SUTHAPHOT; CHULAKUP e CHONSAKORN, 2012; THILAGAVATHI e KANNAIAN, 2010; WANG e CHEN, 2005) e de proteção contra vetores de doenças (EL ASBAHANI *et al.*, 2015; SOLOMON *et al.*, 2012; SPECOS *et al.*, 2010; GONSALVEZ *et al.*, 2009; TAWATSIN *et al.*, 2001).

Um óleo que chama a atenção pela sua funcionalidade e contribuição é o óleo essencial de citronela (OC), *Cymbopogon citratus* (EL ASBAHANI *et al.*, 2015; WU *et al.*, 2013; SOLOMON *et al.*, 2012). Sua estrutura molecular é apresentada na Figura 7 e suas principais propriedades na Tabela 3.

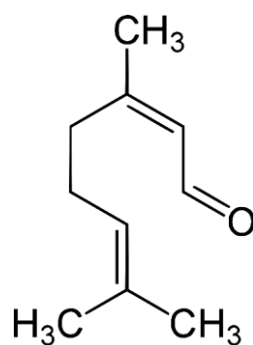


Figura 7 - Estrutura molecular do citronelal, componente do óleo essencial de citronela (*Cymbopogon citratus*) Adaptado de: CHEMSYNTHESIS, 2015.

Tabela 3 – Propriedades físico-químicas do citronela, óleo essencial de citronela.

FORMULA MOLECULAR	MASSA MOLECULAR	PONTO DE EBULIÇÃO (°C)	DENSIDADE g L ⁻¹ (20 °C)
C ₁₀ H ₁₈ O	154,25	201-207	0,851

Adaptado de: EL ASBAHANI *et al.*, 2015.

O OC de acordo com os estudos de Specos *et al.* (2010) apresenta característica repelente a mosquitos, principalmente ao *A. aegypti*. Por outro lado, alguns pesquisadores relatam que este óleo pode ser ineficaz no combate a insetos vetores por razões relacionadas com a liberação descontrolada, ou seja, deseja-se que ele seja liberado em pequena quantidade, fornecendo proteção por longo tempo, mas se for liberado em grande

quantidade, haverá proteção de menor tempo de duração. Portanto, como controlar a liberação desses óleos essenciais na área têxtil é uma área de grande interesse de investigação (HSIEH; CHANG e GAO, 2006).

A aplicação da microencapsulação envolvendo óleos em têxteis torna capaz o prolongamento da vida útil desse material, evitando sua evaporação rápida. Assim, o encapsulamento melhora o desempenho do óleo (TZHAYIK; CAVACO-PAULO e GEDANKEN, 2012; BHARGAVA *et al.*, 2010) e o núcleo é liberado por um período de tempo prolongado. A liberação pode ocorrer devido à parede ser sensível ao pH, ao calor, à pressão mecânica, à umidade entre outros fatores.

Outro fator importante, levantado por Barbosa-Cánovas e colaboradores (2005) relacionado à liberação, refere-se ao tamanho das microcápsulas, quanto menores forem as cápsulas, maior será a cobertura do têxtil e mais tempo o efeito durará, já que demorará mais tempo até as cápsulas serem rompidas por pressão física. Porém, as cápsulas maiores libertarão mais quando romperem. Assim, pelo fato da coacervação formar microcápsulas de tamanhos diferentes a sua aplicação no têxtil se torna ainda mais interessante.

Chatterjee, Salaün e Campagne (2014) apontam que depois da microcápsula ter sido aplicada no substrato têxtil, as carregadas com óleo essencial podem efetivamente interagir com a pele permitindo a funcionalização do material. Esta característica torna o produto mais atrativo para o consumidor, por apresentar um diferencial para o vestuário ou para têxteis lar, ou ainda, têxteis técnicos.

2.5. CICLODEXTRINA

Desde a primeira publicação sobre ciclodextrinas (CDs), em 1891, e a primeira patente em 1953, as ciclodextrinas têm sido de grande interesse para pesquisadores (BHASKARA-AMRIT; PRAMOD e WARMOESKERKEN, 2011). De acordo com Szejtli (1998), ao longo dos anos, estas foram empregadas nas mais diversas áreas e são apontadas, dentre todas as moléculas receptoras, como as mais importantes.

Isso deve-se ao fato das ciclodextrinas terem uma grande capacidade para formar complexos de inclusão com uma grande variedade de substâncias, proporcionando

alterações de importantes propriedades das substâncias complexadas, sendo estes complexos muito utilizados em produtos industriais (VENTURINI *et al.*, 2008).

Segundo Matioli, Moraes e Zanin (2000), as CDs são produzidas, usualmente, a partir do amido pela reação de ciclização das cadeias lineares de glucopiranosose pela enzima ciclomaltodextrina-glucoanotransferase (CGTase).

As três ciclodextrinas naturais mais conhecidas são a alfa CD (α -CD), beta CD (β -CD) e gama CD (γ -CD), compostas de seis, sete e oito unidades de D-(+)-glicopiranosose, respectivamente, unidas por ligações α -1,4. Na Tabela 4 são apresentadas as propriedades físicas e químicas das CDs mais comuns.

Tabela 4 – Propriedades físico-químicas das CDs naturais.

Propriedade	α -CD	β -CD	γ -CD
Nº de unidades de glicose	6	7	8
Fórmula empírica	C ₃₆ H ₆₀ O ₃₀	C ₄₂ H ₇₀ O ₃₅	C ₄₈ H ₈₀ O ₄₀
Solubilidade em água a 25 °C (g L ⁻¹)	145	185	232
Volume interno da cavidade (nm ³)	1740	2620	4720
Nº de moléculas de água na cavidade	6	11	17
Temperatura de decomposição (°C)	278	298	267

Adaptado de: DEL VALLE (2004); CONNORS (1997); SZEJTLI (1998).

Estes compostos possuem em sua estrutura grupos hidroxila primários e secundários orientados para o exterior. Assim, apresentam parte externa hidrofílica e uma cavidade interna hidrofóbica. Tal cavidade permite às ciclodextrinas complexarem moléculas que apresentem dimensões compatíveis com sua cavidade e alterarem suas propriedades físico-químicas, como solubilidade em água, estabilidade e biodisponibilidade (MATIOLI; MORAES e ZANIN, 2000; McCORMACK e GREGORIADIS, 1998).

As β -CDs são as ciclodextrinas mais amplamente utilizadas na complexação com várias classes de fármacos (McCORMACK e GREGORIADIS, 1998; IRIE e UEKAMA, 1997), aromas (CIOBANU *et al.*, 2013; PEILA *et al.*, 2012) e flavorizantes (LO NOSTRO *et al.*, 2003; PARTANEN *et al.*, 2002).

Segundo Szejtli (1998), as CDs possuem a forma de um tronco de cone, com uma cavidade de 7,9 Å de profundidade. Na Figura 8 tem-se a estrutura molecular da β -ciclodextrina.

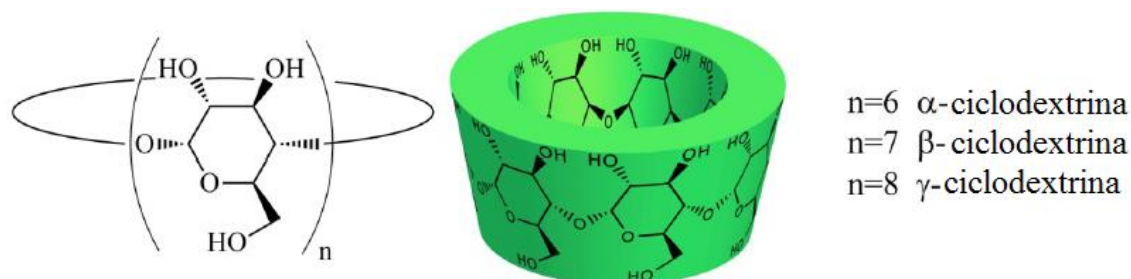


Figura 8 - Estrutura molecular ciclodextrina adaptado de: BRICOUT *et al.*, 2009.

De acordo com a Tabela 4, verifica-se que a dimensão e o tamanho da cavidade são determinados pelo número de unidades de glicose. A cavidade é delimitada por átomos de hidrogênio e ligações de oxigênio glicosídicas. Os pares de elétrons não ligantes das ligações de oxigênio glicosídicas são direcionados para o interior da cavidade, sendo responsáveis pelo efeito hidrofóbico interno e produzindo uma alta densidade de elétrons que proporciona ao interior da cavidade da CD um caráter básico de Lewis (HARATA, 1995).

As CDs possuem uma cavidade molecular rígida, que possibilita a formação de complexos de inclusão estáveis tanto em solução como em estado sólido. As condições fundamentais para que ocorra a complexação dependem da polaridade e geometria da molécula hóspede. Pode-se dizer que estes fatores limitam a formação de complexo com determinadas substâncias, sendo necessário conhecer as dimensões e características da molécula que poderá a vir ser alocada no interior da cavidade da ciclodextrina.

2.5.1. Complexação

Uma das grandes características das CDs é poder formar complexos de inclusão com uma variedade de compostos, orgânicos ou inorgânicos (PERCHYONOK e OBERHOLZER, 2012). O fator fundamental para que o substrato (molécula hóspede)

consiga formar o complexo com a CD (molécula hospedeira), é a sua acomodação no interior da cavidade, podendo ser de maneira integral ou parcial (MEDRONHO *et al.*, 2014). Vale ressaltar que moléculas muito pequenas não podem ser incluídas pela possibilidade de escaparem da cavidade, e também é impossível a formação de complexos estáveis com moléculas que não conseguem penetrar na cavidade da CD, como pode-se notar na Figura 9.

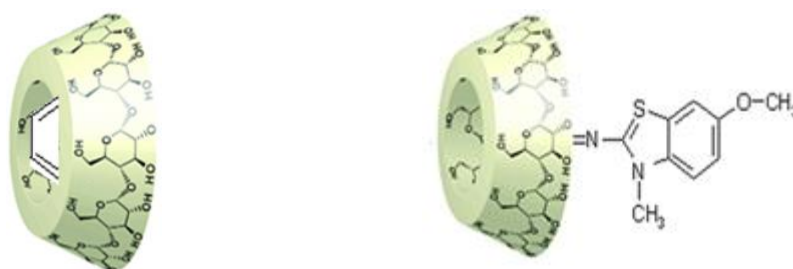


Figura 9 - Complexação integral (esquerda) e parcial (direita) de um substrato pela ciclodextrina adaptado de: VONČINA, 2010.

Desta forma, a escolha apropriada da CD a ser utilizada para a possível formação de complexo é de grande valia. Para moléculas pequenas é mais fácil formar complexos com a α - e a β -CD, devido à compatibilidade do volume do substrato e do tamanho da cavidade. Já no caso da γ -CD, se o substrato for muito pequeno o encaixe se torna desfavorável, devido ao tamanho muito maior dessa cavidade (VENTURINI *et al.*, 2008; HARATA, 1995). A verificação da complexação pode ser realizada por espectroscopia na região do infravermelho, análises termogravimétricas, espectroscopia na região do ultravioleta e outras (ÖZDEMIR e GÖKMEN, 2015; AGUIAR *et al.*, 2014; OLIVEIRA *et al.*, 2014; GONSALVES *et al.*, 2009).

O conceito do tamanho, o qual prediz a alta estabilidade do complexo para o melhor encaixe geométrico e estérico do substrato e do receptor, pode explicar a tendência geral da termodinâmica da complexação das CDs. Devido ao fato do diâmetro da cavidade da α -CD ser muito menor que o da β -CD, e das forças de van der Waals serem criticamente dependentes da distância entre as moléculas, pode-se esperar que as forças induzidas pela complexação da cadeia estendida será maior para a α -CD do que para a β -CD. Certamente, as interações de van der Waals são dependentes tanto do tamanho quanto da forma da molécula inclusa (REKHARSKY e INOUE, 1998).

Quanto à estequiometria do complexo de inclusão, podem ser formados os complexos 1:1 (CD:substrato), quando o substrato se ajusta bem à cavidade da CD, e quando uma molécula de substrato é muito longa para se acomodar em uma cavidade, e sua outra extremidade pode também ser responsável pela formação de complexo, é possível a formação dos complexos com estequiometria molar 1:2, 2:1, 2:2, 3:1, 3:2 etc. (MATIOLI; MORAES; ZANIN, 2000).

Outra característica importante das ciclodextrinas é que são capazes de formar complexos de inclusão tanto no estado líquido quanto no estado sólido (SÁ BARRETO e CUNHA-FILHO, 2008). Isso é de grande interesse para as indústrias, pois há alguns processos que necessitam da sua aplicação em meio aquoso, como o caso das indústrias têxteis.

De acordo com Venturini e colaboradores (2008), em meio aquoso, a substância a ser incluídas é envolta pelo ambiente hidrofóbico da cavidade, formado por carbono e oxigênio na forma de éteres. Isto pode alterar significativamente as características do substrato. Estes complexos têm mostrado que podem modificar a reatividade química, aumentar a estabilidade, afetando sua volatilidade e estabilização de substâncias sensíveis à luz, calor e oxidação, (ÖZDEMIR e GÖKMEN, 2015; MEDRONHO *et al.*, 2014; LOFTSSON *et al.*, 1989; ANDERSEN e BUNDGAARD, 1984) solubilidade do substrato na solução, velocidade de dissolução (LOFTSSON, 2002; BLANCO *et al.*, 1991; PITHA *et al.*, 1986) e biodisponibilidade (VILA-JATO; BLANCO e TORRES, 1988; CHOW e KARARA, 1986). Pode ocorrer, ainda, modificações nas propriedades espectrais do substrato, na reatividade do substrato incluído e este, inicialmente hidrofóbico, torna-se hidrofílico sob complexação (VENTURINI *et al.*, 2008)

2.5.2. Fatores que influenciam a complexação

Os dois fatores que mais se destacam no processo de complexação com ciclodextrina já foram citados, como a geometria da molécula-hóspede e sua polaridade. Rama e colaboradores (2005) ainda destacam que tanto a composição química do substrato, sua solubilidade, estado de ionização, massa molecular, além das condições do meio, como pH, temperatura, solvente utilizado e outros parâmetros influenciam no

processo. A escolha do meio adequado, da temperatura de trabalho, do pH e de outros fatores irão determinar as melhores condições para que ocorra a interação entre a CD e a molécula hóspede.

Outros fatores determinantes estão relacionados ao tipo de ciclodextrina empregado e o método de preparação, os quais pode ser, mistura física (HEDGES, 1998), amassamento (CIRRI *et al.*, 2005), atomização (VOZONE e MARQUES, 2003), liofilização (CAO; GUO e PING, 2005) e outros. Grande parte destes processos de complexação têm como última etapa a separação do complexo do meio, todavia, dependendo da aplicação não há essa necessidade.

A complexação é caracterizada pela ausência de formação e quebra de ligações covalentes. A força motriz do processo é a entalpia gerada pela saída de moléculas de água presentes na cavidade da ciclodextrina, que estavam impossibilitadas de fazer ligações de hidrogênio com o meio externo. Outras forças também contribuem para a manutenção do complexo, como a liberação da tensão do anel (especialmente para as α -ciclodextrinas), interações do tipo van der Waals, ligações de hidrogênio e alterações da tensão superficial do solvente utilizado como meio para a complexação (LOFTSSON e BREWSTER, 1996).

2.6. APLICAÇÕES DE CICLODEXTRINA

A vasta gama de aplicações das CDs chamou a atenção de muitas indústrias. No entanto, este processo não foi rápido. Segundo Venturi e colaboradores (2008), as iniciativas para aplicação industrial das CDs foram ponderadas, basicamente, por três motivos: quantidade escassa destas, a preços elevados; estudos toxicológicos incompletos alertavam para uma toxicidade adversa; o conhecimento alcançado sobre as CDs não era ainda suficientemente amplo para se vislumbrar seu aproveitamento pela indústria. As décadas de 70 e 80 foram de fundamental importância para a difusão das CDs na indústria. Várias pesquisas obtiveram êxito na produção de CDs e seus derivados e ensaios confiáveis diminuíram dúvidas sobre a sua toxicidade (SZEJTLI *et al.*, 1984).

As CDs são usadas nos mais diversos ramos industriais, tais como alimentos, fármacos, cosméticos, produtos domésticos, agroquímicos, indústria têxtil, indústria de papel, tecnologia química e outras (SZEJTLI, 1998; DUCHÊNE, 1987; BENDER, 1986).

É evidente a grande aplicabilidade das CDs. Isso se torna mais claro quando se compara sua utilização com produtos sintéticos comerciais. Assim, seus benefícios vão desde o maior rendimento, inovação tecnológica, produção a partir de fontes renováveis, até o fato de serem produtos que não agredem o ambiente, sendo que este é sem dúvida um dos maiores desafios das indústrias.

2.6.1. Aplicações na área Têxtil

Nos têxteis as CDs podem ser aplicadas de diversas formas, e com vários fins. Na Tabela 5 podem-se notar as interações possíveis (+) e aquelas não possíveis (-) com os artigos têxteis.

Tabela 5 – Possíveis interações entre a ciclodextrinas e o material têxtil.

PARÂMETRO	ALGODÃO	LÃ	POLIÉSTER	POLIAMIDA
Interação Iônica	-	+	-	+
Ligação covalente	+	+	-	+
Forças de Van der Waals	-	-	+	+

Adaptado de: BHASKARA-AMRIT; PRAMOD e WARMOESKERKEN, 2011.

Bhaskara-Amrit, Pramod e Warmoeskerken (2011), destacam que a β -CD tem um papel muito importante no processamento e inovação têxtil. Seu uso propicia oportunidades imediatas para o desenvolvimento de produtos que agredem menos o ambiente, além de ter um grande potencial em várias aplicações. Ainda destacam que a β -CD é a mais interessante das ciclodextrinas disponíveis devido à sua facilidade de produção, preço, facilidade de fixação em superfícies têxteis e do tamanho da cavidade que a torna adequada para hospedar uma variedade de moléculas. Para Zhang e Cai (2012), a utilização de β -CD em têxteis deve ser estudada levando-se em consideração as condições de tempo, temperatura e concentração de β -CD.

A maior empregabilidade de CDs na área têxtil está relacionada com a área de beneficiamento, apresentando excelente potencial para serem aplicadas em tingimento (ANDREAÛS *et al.*, 2010; CARPIGNANO *et al.*, 2010; VONČINA; VIVOD e JAUŠOVEC, 2007; SAVARINO *et al.*, 1999; BUSCHMANN *et al.*, 1998) e acabamento (BHASKARA-AMRIT; PRAMOD e WARMOESKERKEN, 2011; BENDAK; ALLAM e GABRY, 2010; SRICHARUSSIN, *et al.*, 2009; WANG e CHEN, 2005; LO NOSTRO *et al.*, 2003), como pode ser visto na Figura 10.

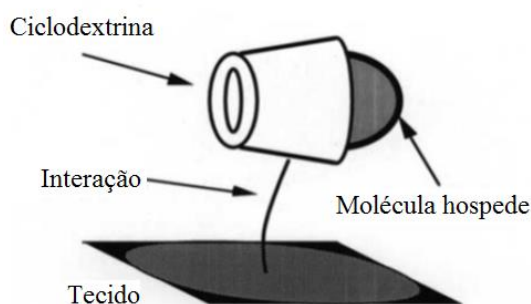


Figura 10 - Estrutura e esquema de interação entre a superfície do tecido e a ciclodextrina adaptado de: LO NOSTRO, FRATONI, BAGLIONI, 2002.

Na área de acabamento têxtil as ciclodextrinas podem ter muitas aplicações, podendo absorver odores desagradáveis, liberar óleo essencial, vitaminas, cafeína, mentol e biocidas (CIOBANU *et al.*, 2013; BOUTELLIEZ *et al.*, 2010; HEBEISH *et al.*, 2008). O grande interesse da aplicação dos óleos essenciais também se vê na encapsulação destes compostos em oligossacarídeos cíclicos tais como ciclodextrinas (CDs), sendo que estas podem formar complexos de inclusão com óleos essenciais voláteis protegendo-os contra a oxidação, melhorando a estabilidade química e reduzindo ou eliminando eventuais perdas por evaporação (PEILA *et al.*, 2012; WANG e CHEN, 2005).

As ciclodextrinas nos têxteis podem criar interações de acordo com dois mecanismos diferentes: ligação física sem fortes interações químicas ou ligação covalente (PEILA *et al.*, 2012; BHASKARA-AMRIT; PRAMOD e WARMOESKERKEN, 2011). No primeiro caso, a ciclodextrina está fisicamente ligada ao substrato têxtil, por meio de uma resina; já no segundo caso, as CDs fixam permanente no substrato por meio da ligação covalente (CIOBANU *et al.*, 2013; DEHABADI; BUSCHMANN, GUTMAN, 2013).

2.7. LIBERAÇÃO CONTROLADA

Para que se consiga prolongar a durabilidade de determinadas substâncias há a necessidade de protegê-las, como já apresentado nas seções 2.1 e 2.2. Por outro lado, após o processo de inclusão ou microencapsulação há a necessidade de liberação do princípio ativo aprisionado. Costa e Lobo (2001) apontam que a liberação dessas substâncias encapsuladas obedece, de forma geral, a três mecanismos: difusão, liberação por ativação e desagregação/erosão polimérica.

A predominância de um destes mecanismos depende invariavelmente das propriedades do polímero empregado no sistema, da geometria da matriz e do princípio ativo (MASTROMATTEO *et al.*, 2009). Passino, Bazzoni e Moretti (2004) ainda apontam que no caso do núcleo ser um óleo, a quantidade deste e sua polaridade também influenciam no mecanismo de liberação.

De modo geral, quando as estruturas matriciais entram em contato com o meio de dissolução (ou fluído biológico) podem comportar-se de duas formas. A primeira, manter a sua estrutura mais ou menos constante ao longo de todo o processo de dissolução ou podem sofrer um fenômeno de intumescimento (“swelling”) e, posteriormente, de erosão (LOPES; LOBO e COSTA, 2005). A quantificação, como apresentada no trabalho de Jain e colaboradores (2015), pode ser realizada *in vitro*, utilizando parâmetros fixos e que sejam correlatos com o meio a ser empregado a microcápsula, neste caso foi utilizado a temperatura de 37 °C e pH 5,5, devido ao contato com a pele.

2.7.1. Liberação controlada por difusão

Neste tipo de liberação tem-se o princípio ativo disperso na matriz polimérica ou envolto por uma membrana que pode, ou não, ser porosa. A Figura 11 representa este tipo de liberação.

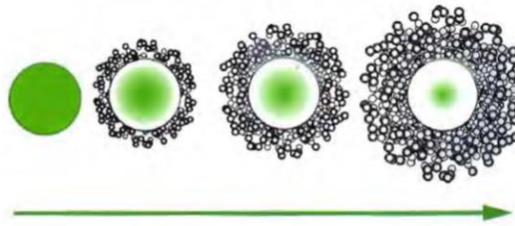


Figura 11 - Representação esquemática da difusão de um ativo em sistema com membrana polimérica, adaptado de: BEZERRA, *et al.*, 2011.

No processo de difusão a matéria é transportada no interior do próprio sistema resultando em movimentos moleculares aleatórios, que ocorrem em pequenas distâncias. Adolf Fick, em 1855 (BIRD, STEWART e LIGHTFOOT, 2004), quantificou o processo de difusão adotando a equação matemática proposta por Fourier (fenômeno de transferência de calor) (MANADAS; PINA e VEIGA, 2002). A equação (1) proposta é a seguinte:

$$\frac{dQ}{dt} = -D \frac{dC}{dx}$$

Sendo:

$\frac{dQ}{dt}$ = A velocidade de difusão do ativo transportado em determinado tempo;

D = coeficiente de difusão;

$\frac{dC}{dx}$ = concentração da substância que se difunde na coordenada espacial normal à seção.

2.7.2. Liberação controlada por ativação

Uma variedade de ativos recorrem aos sistemas de liberação controlada por ativação e, de acordo com Manadas, Pina e Veiga (2002) o mais comum é a utilização da bomba osmótica, como pode ser visto na Figura 12. Dentro da membrana há uma alta concentração de um agente osmótico, que permitirá a entrada de água através da membrana, fazendo com que o ativo seja obrigado a sair devido ao aumento da pressão osmótica.

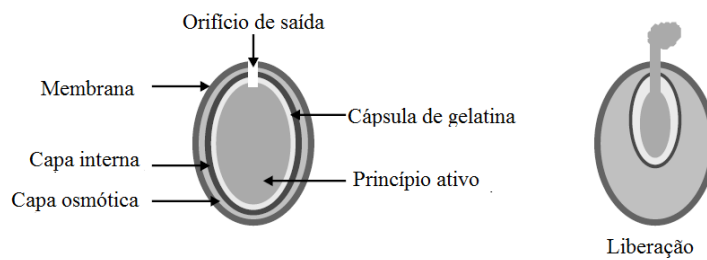


Figura 12 - Representação esquemática do sistema de liberação por ativação de um princípio ativo, adaptado de: BAENA *et al.*, 2006.

2.7.3. Liberação controlada por erosão

Neste sistema tem-se o princípio ativo envolto por uma membrana ou contido no interior de um recipiente, assim como na difusão. No entanto, diferentemente deste, o polímero vai desintegra-se e liberar o ativo.

De acordo com Lopes, Lobo e Costa (2005) existem dois processos importantes que envolvem este sistema, dependentes do tempo, primeiramente ocorre a difusão do meio para o interior do polímero, fazendo com que o núcleo seco fique hidratado (dilatação) e a camada exterior gelifica e sofre a erosão, como pode ser visto na Figura 13.

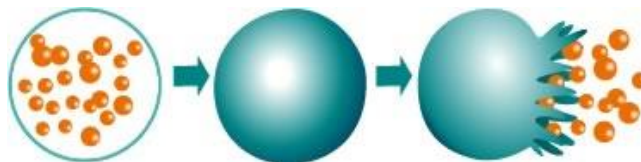


Figura 13 - Representação esquemática da erosão de um ativo em sistema com membrana polimérica, adaptado de: SILK, 2013.

Manadas, Pina e Veiga (2002) apontam que a maneira diferente como a erosão se realiza condiciona o perfil de liberação do princípio ativo. Se este for muito solúvel, a liberação é determinada principalmente pela difusão através da camada gelificada. Entretanto, para princípios ativos pouco ou muito pouco solúveis a liberação será controlada pelo processo de erosão.

2.7.4. Modelos de liberação controlada

A análise da liberação controlada *in vitro* de substâncias ativas aprisionadas em polímeros podem fornecer informações importantes, Manadas, Pina e Veiga (2002) apontam que há a necessidade de análise quantitativa dos valores obtidos nos ensaios de dissolução. Logo, para isso, utiliza-se equações genéricas, que apresentam uma relação da dissolução em função de alguns parâmetros relacionados com a forma polimérica.

Costa e Lobo (2001) apresentam em seu trabalho que essas equações podem ser deduzidas por uma análise teórica, como por exemplo na cinética de ordem zero. Entretanto, na maioria dos casos esse fundamento teórico deixa de existir e surgem, por vezes, equações empíricas mais adequadas. A Tabela 6 apresenta um resumo de alguns modelos. Como pode se verificar na Tabela 6 há muitos modelos matemáticos que foram desenvolvidos com o objetivo de descrever a liberação de princípio ativo, embora, os mais frequentemente usados são os de Higuchi (1963) e Korsmeyer *et al.* (1985), pois descrevem a liberação por difusão (MANADAS; PINA e VEIGA, 2002).

Tabela 6 - Modelos matemáticos usados para descrever os perfis de dissolução.

MODELO	No da EQUAÇÃO	EQUAÇÃO	APLICAÇÃO	REFERÊNCIA
Ordem zero	(2)	$\frac{M_t}{M_\infty} = K_0 t$	Sistemas erodíveis, difusão controlada com gradiente de concentração constante ao longo da membrana da superfície constante.	MANADAS; PINA e VEIGA, 2002
Primeira ordem	(3)	$\frac{M_t}{M_\infty} = 100(1 - e^{-Kt})$	A quantidade de princípio ativo liberada depende da difusão e/ou da dissolução.	COSTA e LOBO, 2001
Weibull	(4)	$\frac{M_t}{M_\infty} = 100 \left(1 - e^{-\left(\frac{t-t_0}{\beta}\right)^\alpha} \right)$	Descreve curvas exponenciais de dissolução/liberação e formas sigmoidais.	WEIBULL e SWEDEN, 1951
Higuchi	(5)	$\frac{M_t}{M_\infty} = Kt^{0,5}$	Liberação a partir de sistemas matriciais homogêneos esféricos, sistemas matriciais granulosos planos e sistemas matriciais granulosos esféricos.	HIGUCHI, 1963
Hixson-Crowell	(6)	$1 - \left(1 - \frac{M_t}{M_\infty} \right)^{1/3} = Kt$	Modelo cinético de dissolução, é usado para descrever a liberação a partir das matrizes isométricas erodíveis.	HIXSON e CROWELL, 1931
Korsmeyer-Peppas	(7)	$\frac{M_t}{M_\infty} = Kt^n$	Liberação de um sistema com relaxamento, em que K é uma constante que incorpora características estruturais e geométricas, n é o expoente de liberação, indicativo do mecanismo de liberação.	KORSMEYER <i>et al.</i> , 1985
Baker-Londsdale	(8)	$\frac{3}{2} \left[1 - \left(1 - \frac{M_t}{M_\infty} \right)^{2/3} \right] - \frac{M_t}{M_\infty} = Kt$	Descreve a liberação controlada a partir de matriz esférica.	BAKER e LONDSDALE, 1974
Hopfenberg	(9)	$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - [1 - Kt(t - l)]^n$	Liberação a partir de sistemas de erosão com diversas geometrias a partir de placas, esferas e cilindros infinitos, que sofrem erosão heterogênea.	HOPFENBERG, 1976
Higuchi-ordem zero	(10)	$\frac{M_t}{M_\infty} = Kt + K_H t^{0,5}$	Indicativo de liberação controlada por difusão de membrana e que atua como uma barreira para si.	COSTA e LOBO, 2001

2.7.4.1. Modelo de Higuchi

O primeiro exemplo de um modelo matemático que objetivava descrever a liberação de um fármaco a partir de um sistema de matriz foi proposto por Higuchi em 1961. Inicialmente concebido para sistemas planares, que em seguida, foi estendido para diferentes geometrias e sistemas porosos.

De acordo com Dash e colaboradores (2010) este modelo é baseado nas hipóteses de que: (i) a concentração inicial do princípio ativo na matriz é muito maior do que a sua solubilidade; (ii) a difusão do princípio ativo leva apenas a uma dimensão (efeito de borda deve ser insignificante); (iii) as partículas do princípio ativo são muito menores do que a espessura do sistema; (iv) o intumescimento e a dissolução da matriz são desprezíveis; (v) a difusividade do princípio ativo é constante; e (vi) condições de imersão perfeita são sempre alcançadas no meio. Por conseguinte, a expressão do modelo é dada pela seguinte equação (11):

$$f = \frac{M_t}{M_\infty} = A\sqrt{D(2C - C_s)C_s t} \quad (11)$$

Sendo $\frac{M_t}{M_\infty}$ a relação entre a quantidade de princípio ativo liberado no tempo t por unidade de área A e a liberação no equilíbrio; C é a concentração inicial do princípio ativo, C_s é a solubilidade do princípio ativo no meio da matriz e D é o coeficiente de difusão (MANADAS; PINA e VEIGA, 2002; HIGUCHI, 1963).

Costa (2002) mostra em seu trabalho que Higuchi desenvolveu outros modelos para a liberação a partir de sistemas matriciais homogêneos esféricos, sistemas matriciais granulosos planos e sistemas matriciais granulosos esféricos, sendo que esses modelos assumem que a matriz não é alterada pela presença de água. De forma geral, se pode resumir o modelo de Higuchi à expressão:

:

$$f = \frac{M_t}{M_\infty} = K_H t^{1/2} \quad (12)$$

Sendo K_H a constante de dissolução de Higuchi.

Dessa forma, todo sistema de liberação de princípio ativo dito de Higuchi é baseado na Lei de Fick, sendo, por isso, denominado de mecanismo Fickiano dependente da raiz quadrada do tempo (COSTA e LOBO 2011; COSTA, 2002).

2.7.4.2. Modelo de Korsmeyer-Peppas

Korsmeyer e colaboradores (1985) criaram um modelo semi-empírico simples, que relaciona exponencialmente a liberação do princípio ativo e o tempo decorrido. Essa equação pode ser escrita da seguinte forma:

$$f = \frac{M_t}{M_\infty} = K_{KP}t^n \quad (13)$$

Sendo $\frac{M_t}{M_\infty}$ a relação entre a quantidade de princípio ativo liberado no tempo t e a liberação no equilíbrio, K_{KP} é a constante cinética de Korsmeyer-Peppas que incorpora características estruturais e geométricas, n é o expoente de liberação, indicativo do mecanismo, que de acordo com a Tabela 7 está relacionado com a geometria de liberação (MANADAS; PINA e VEIGA, 2002).

Surathi e Karbhari (2006) mostram quais são as relações do mecanismo de difusão, Tabela 7, com a matriz polimérica:

- mecanismo Fickiano: a velocidade de difusão do princípio ativo é inferior à mobilidade do segmento da cadeia polimérica;
- mecanismo anômalo: a velocidade de difusão e a mobilidade do segmento da cadeia polimérica são comparáveis e é dependente da cinética de intumescimento da matriz.
- mecanismo não-Fickiano: a velocidade de difusão é superior à mobilidade do segmento da cadeia polimérica, favorecendo o processo de erosão.

Tabela 7 – Sistema de liberação relacionado com o expoente n de Korsmeyer-Peppas baseado na geometria do recipiente.

SUPERFÍCIE PLANA	CILINDRO	ESFERA	MECANISMO DE DIFUSÃO
0,5	0,45	0,43	Fickiana
$0,5 < n < 1,0$	$0,45 < n < 0,89$	$0,43 < n < 0,85$	Anômala
1,0	0,89	0,85	Não-Fickiana

(CARRERAS *et al.*, 2013; DASH *et al.*, 2010; STEINGRÄBER; SHTOLTZ e RODRIGUES, 2008)

Dessa forma o modelo proposto por Korsmeyer-Peppas é geralmente aplicado para analisar a liberação de formas poliméricas de dosagem, quando não se conhece o mecanismo de liberação, ou, ainda, quando se envolve mais de um tipo de liberação (COSTA, 2002).

2.8. INDICE DE BRANCURA

A brancura pode ser definida como um aspecto da cor que corresponde à alta luminosidade e uma ausência de tom (ZARUBICA *et al.*, 2005). Quanto maior e mais uniforme a reflectância, mais branco é a aparência do objeto (AKGUN, 2014). Para Zollinger (1991) o branco é chamado uma cor acromática e é caracterizado pela absorção constante entre 400 e 700 nm, com baixo coeficiente de absorção e alto coeficiente de reflexão.

Para medir o branco, existem várias equações e índices de brancura, que de acordo com Lin, Shamey e Hinks (2012), os principais fatores utilizados para a proposição das equações foram:

1. os dados experimentais visuais observados;
2. a exatidão e precisão dos espectrofotômetros usados na medição de materiais branqueados opticamente;
3. a uniformidade da distribuição de energia espectral (SPD) das fontes de luz utilizadas para avaliações visuais em visualização de cabines; e
4. a precisão do modelo de correlação entre a medida e os dados visuais.

Os modelos propostos apresentavam problemas por não relacionarem as coordenadas cromáticas, L (luminosidade), C (saturação) e H (tom), juntamente com os eixos a* (vermelho-verde) e b* (amarelo-azul) (HE e ZHOU, 2007), como pode ser visto na Figura 14.

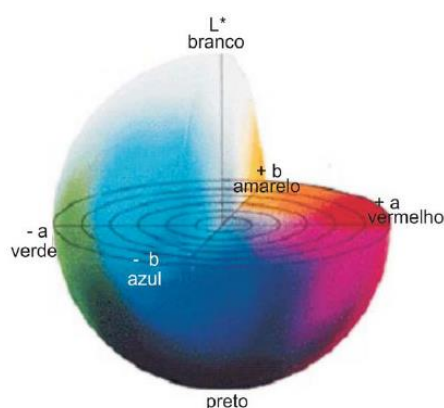


Figura 14 - Espaço de Cor CIE $L^*a^*b^*$ (LADCHUMANANANDASIVAN, 2002)

Assim, de acordo com Chalco-Sandoval e colaboradores (2015) a CIE desenvolveu e recomenda a fórmula, conhecida como o Índice de Brancura CIE WI, com observador 10° e iluminante D_{65} , equação (14)

$$WI = 100 - ([100 - L]^2 + a^2 + b^2)^{1/2} \quad (14)$$

Sendo WI a brancura; os valores positivos de a^* indicam cores vermelhas, enquanto valores negativos representam cores verdes. Da mesma forma, valores positivos de b^* são associados às cores amarelas e valores negativos às cores azuis. L^* é uma medida da escala de cinza, apresentado como valor máximo 100 e mínimo 0, preto. O encontro dos três valores define uma cor (OTÁLORA *et al.*, 2015; SILVA *et al.*, 2003). Dessa forma uma cor é considerada branca com a coordenada 0,0,100.

Na área têxtil para que se consiga atingir a brancura, muitas vezes, há a necessidade da fibra têxtil passar por processos de branqueamento (CEGARRA, 1997). As fibras têxteis naturais, por exemplo, algodão ou lã, tendem a produzir tonalidade amarelada, por isso, a indústria busca modificações nos materiais para compensar este efeito (SONAJE e CHOUGULE, 2013). Já as fibras sintéticas, de acordo com Lin, Shamey e Hinks (2012) apresentam alta brancura, podendo até dificultar o tingimento e estamparia, como é o caso do poliéster.

Assim sendo, para as indústrias têxteis, os requisitos cromáticos devem ser sempre analisados para que se possa ter uma perspectiva estética adequada para sua aplicação e reprodutibilidade.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

O material utilizado no procedimento de preparação das microcápsulas e complexos incluindo os principais reagentes e equipamentos são descritos a seguir. Para garantir a reprodutibilidade do processo foram utilizados substratos e produtos do mesmo lote.

3.1.1. Substratos

Os substratos têxteis usados foram tecidos padrões: tecido de lã (WO) (ISO 105-F06), tecido de algodão alvejado (CO) (ISO 105-F02) e tecido de poliéster (PES) (ISO 105-F04), provenientes da TEST Fabrics Inc, West Pittston, PA, Estados Unidos.

3.1.2. Produtos

Os materiais utilizados no procedimento de preparação das microcápsulas e complexos foram Gelatina (GE) tipo A (*Sigma Chemical*, Alemanha), goma arábica (GA) (*Sigma Chemical*, Alemanha) como materiais de parede para a microcápsula e β -ciclodextrina, CAVAMAX W7 (Wacker Chemical Co, Alemanha) como agente complexante. Óleo essencial de citronela (WNF, Brasil) foi usado como material de núcleo e ainda outros materiais de grau analítico.

3.2. MÉTODOS

A escolha do óleo essencial de citronela se deve ao fato deste óleo ser um agente natural repelente de insetos, *eco-friendly* e, biodegradável, utilizado no combate a vetores, principalmente ao *A. aegypti* (WU *et al.*, 2013; SPECOS *et al.*, 2010; TAWATSIN *et al.*,

2001). Nesta óptica, os polímeros utilizados como material complexante ou parede, também devem ser de fontes renováveis e biodegradável, como é o caso da β -ciclodextrina (MATIOLI, MORAES E ZANIN, 2000), da goma arábica e gelatina (BOSNEA, MOSCHAKIS E BILIADERIS, 2014; LI *et al.*, 2013; SEMYONOV *et al.*, 2010; SHALAKA; AMRUTA e PARIMAL, 2009; SUAVERE *et al.*, 2006).

As etapas de preparação dos complexos e microcápsulas, assim como a caracterização e aplicação nos substratos têxteis serão descritas nas próximas etapas:

- Preparação de microcápsulas por coacervação complexa (Seção 3.2.1);
- complexação do óleo essencial utilizando β -CD (Seção 3.2.2);
- avaliação da morfologia por MEV e microscopia óptica (Seção 3.2.3.1 e 3.2.3.2);
- espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) (Seção 3.2.3.3);
- análises termogravimétrica (TGA) (Seção 3.2.3.4);
- rendimento do processo de encapsulação do OC (UV-VIS) (Seção 3.2.3.5);
- estimativa do diâmetro por espalhamento dinâmico de luz (DLS) (Seção 3.2.3.6);
- aplicação das microcápsulas e complexos em substratos têxteis (Seção 3.2.4);
- avaliação dos acabamentos em substratos têxteis por espectroscopia na região do infravermelho atenuada FTIR-ATR (Seção 3.2.5);
- quantificação e ajuste matemático da liberação controlada do OC (Seção 3.2.6);
- determinação do índice de brancura CIE WI e da cor (Seção 3.2.7);

3.2.1. Preparação de microcápsulas por coacervação complexa

A coacervação complexa foi realizada utilizando-se como base a técnica apresentada nos trabalhos de Wang, Adhikari e Barrow (2014), Piacentini e colaboradores (2013), LV e colaboradores (2013), Patrick e colaboradores (2013), Leclerq, Harlander e Reineccius (2008) e Desai e Park (2005), os quais são caracterizados pela inserção dos dois biopolímeros, correção de pH e inserção de agente reticulante. A Figura 15 representa o esquema de obtenção das microcápsulas por meio da coacervação complexa.

Como se observa na Figura 15, em princípio, há a formação de três emulsões em água. A primeira emulsão é formada por 3 g de gelatina em 50 mL de água, sob agitação de 300 rpm, durante 20 minutos, temperatura de 50 °C. Temperatura necessária para que a gelatina fique acima do ponto de gelificação (WANG, ADHIKARI e BARROW, 2014). Já a segunda emulsão foi preparada inserindo 5 mL de óleo essencial de citronela e 0,3 g de Lauril sulfato de sódio (LSS), tensoativo utilizado para aumentar a dispersão do óleo em 50 mL de água, a 50 °C sob agitação de 300 rpm durante 20 minutos. A terceira emulsão foi preparada em 100 mL de água e 3 g de goma arábica a 50 °C sob agitação de 300 rpm durante 20 minutos. Vale ressaltar que a razão gelatina e goma foi mantida 1:1 (m:m) visto que no trabalho de Piacentini e colaboradores (2013) esta relação é a mais indicada.

Após a preparação das emulsões fez-se a união da primeira e segunda emulsão, formando um sistema de emulsão coloidal com o princípio ativo, como visto nos trabalhos de Desai e Park (2005) e Piacentini e colaboradores (2013).

A inserção da terceira emulsão foi realizada a uma velocidade de 10 mL min⁻¹. Esta velocidade foi adotada porque o pH da solução estava próximo ao ponto isoelétrico da gelatina. A inserção direta da goma arábica reagiria muito rápido com a gelatina, formando microcápsulas/aglomerados desordenados. Esta etapa foi realizada a 50 °C e rotação de 700 rpm.

Após, ajustou-se o pH com ácido cítrico 5 M, até o pH de 4-4,5, garantindo a reação entre o polieletrólito positivo e o negativo, gelatina e goma arábica respectivamente. A solução permaneceu por 1 hora e 30 minutos no reator para que toda a reação de interação entre goma arábica e gelatina pudesse ocorrer, seguindo adaptação do trabalho de LV e colaboradores (2013).

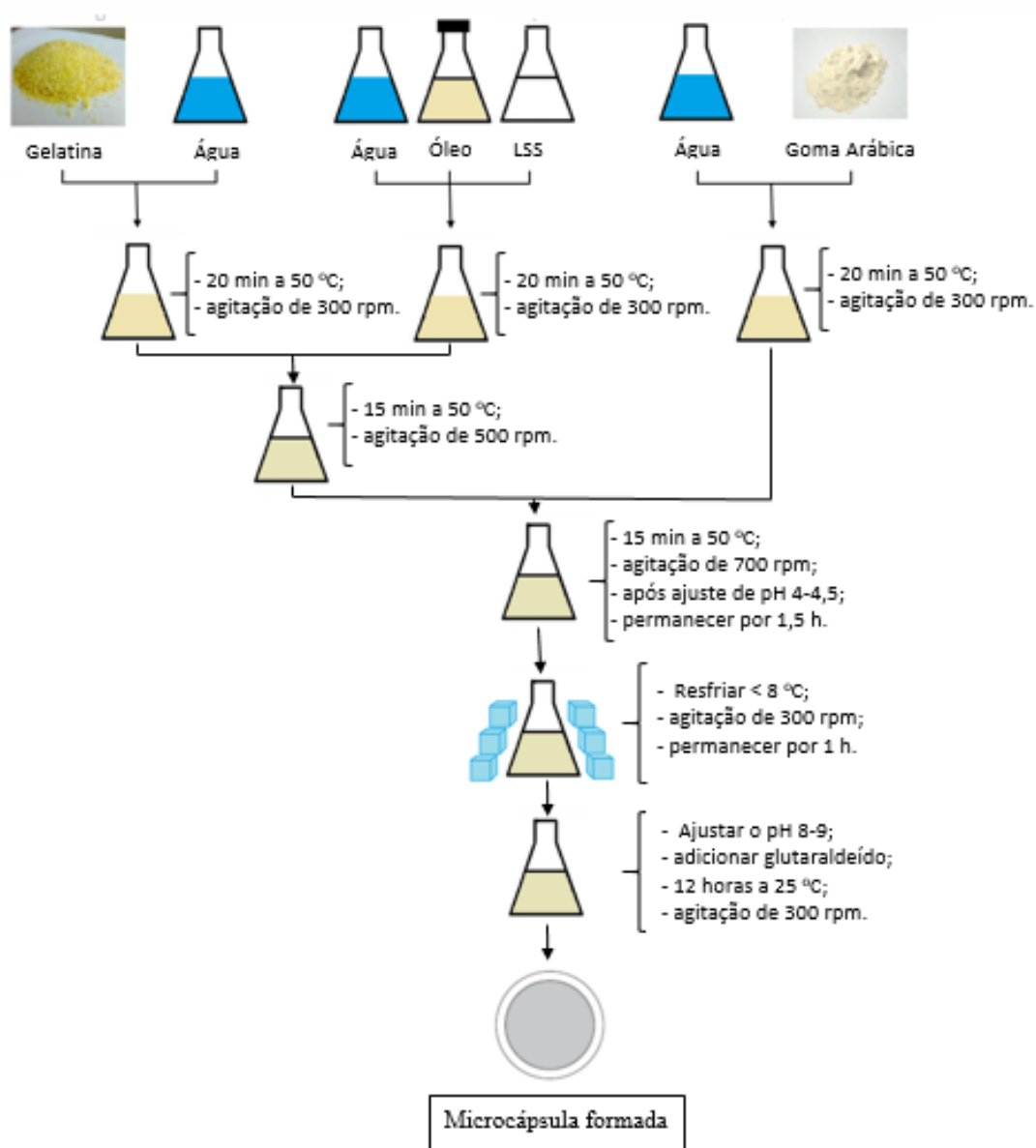


Figura 15 - Diagrama para obtenção de microcápsulas em solução de óleo essencial de citronela utilizando gelatina e goma arábica como materiais de parede.

Dessa forma, após a formação das microcápsulas faz-se necessário tornar a parede destas mais rígidas. Resfriou-se a solução à temperatura $< 8\text{ }^{\circ}\text{C}$ deixando-a por 1 hora a 300 rpm. Em seguida, ajustou-se o pH com NaOH 1 M, pH de 8-9. O ajuste de pH se faz necessário para que a inserção de 1 g de glutaraldeído (50%) possa tornar a parede mais rígida. Em outras palavras, o mecanismo de reação do grupo aldeído e o grupo amino (ligações cruzadas) sugere que a reação seja realizada em um pH elevado para que esta seja otimizada (LECLERQ; HARLANDER e REINECCIUS, 2008). Para a eliminação

do glutaraldeído o sistema foi deixado por 12 horas sob agitação e temperatura ambiente, procedimento ajustado de Patrick e colaboradores (2013).

Por sua vez, após esse tempo, não foi realizada a filtração e separação das microcápsulas. Objetivando ter uma solução com parte do óleo essencial de citronela livre e microencapsulado, com isso, ao aplicar o acabamento sobre o tecido seria possível ter dois estágios de liberação do óleo.

3.2.2. Preparação de complexos em β -ciclodextrina

A metodologia utilizada para preparar os complexos de β -ciclodextrina e óleo essencial de citronela foi uma adaptação da metodologia descrita por Medronho e colaboradores (2014), Oliveira e colaboradores (2014), Wang e Chen (2005) e Partanen e colaboradores (2002). A Figura 16 mostra o diagrama esquemático para a obtenção dos complexos em solução.

Preparou-se uma solução de 50 mL de etanol e água (1:3) (v:v) e 3 g de β -CD, emulsionada a 18.000 rpm em Ultraturrax (T-25) durante 5 min à temperatura de 60 °C, adaptação dos trabalhos de Wang e Cheng (2005) e Oliveira e colaboradores (2014). A alta temperatura, juntamente com a alta agitação, permite que a ciclodextrina fique totalmente solúvel, tornando-a apta para a complexação.

Em seguida, adicionou-se o óleo essencial de citronela a uma velocidade de 9 mL h⁻¹, perfazendo 20 minutos, mantendo a relação de 1:1 (v:m) do óleo e da ciclodextrina, como no trabalho de Partanen e colaboradores (2002). Em seguida manteve-se a temperatura de 40 °C, sob agitação de 10.000 rpm por 2 horas, como no trabalho de Medronho e colaboradores (2014).

Ao fim, tem-se complexos formados em solução e parte do óleo essencial de citronela livre, que serão aplicados juntamente sobre artigos têxteis permitindo a dupla liberação do óleo. A dupla liberação permite a maior durabilidade do acabamento.

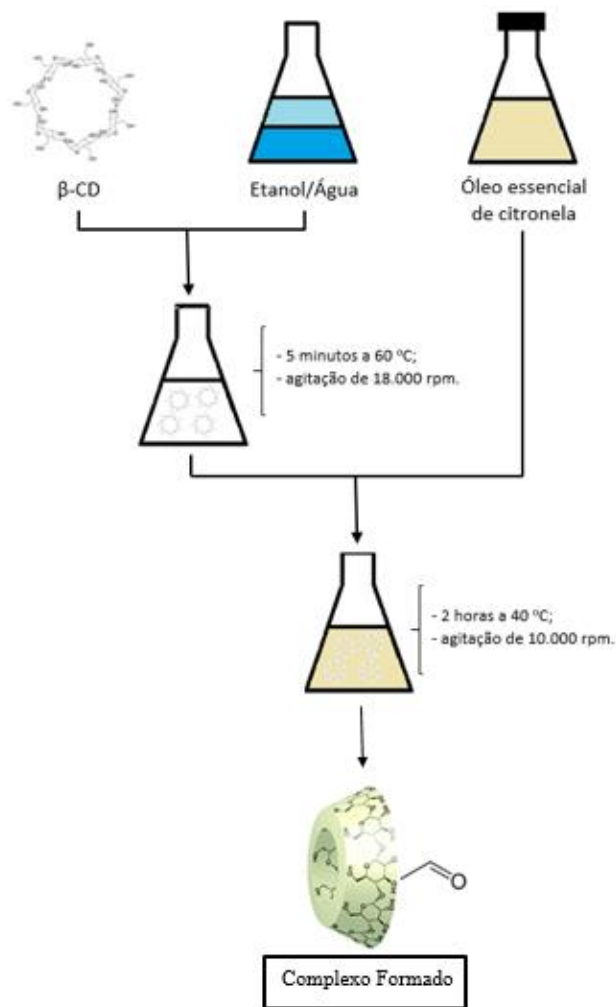


Figura 16 - Diagrama para obtenção de complexos em solução de óleo essencial de citronela utilizando β-ciclodextrina.

3.2.3. Caracterização

Para a caracterização das microcápsulas e complexos, realizou-se as seguintes caracterizações: Microscopia eletrônica de varredora (MEV), microscopia óptica, eficiência de encapsulação, espectroscopia com transformada de Fourier na região do infravermelho (FTIR), Termometria (TG), distribuição do tamanho da micropartícula por DLS.

3.2.3.1. Avaliação da morfologia

A morfologia das microcápsulas foi avaliada com microscópio eletrônico de

varredura, JEOL-JSM 5610, *Institut d'Investigació Tèxtil i Cooperació Industrial de Terrassa* (INTEXTER) da Universidade Politécnic da Catalunya, com aumento de $\approx 1.820 - 6.850\times$ para as amostras de microcápsulas e de $\approx 1.280 - 8.350\times$ para as amostras de β -ciclodextrina. Foram realizadas varreduras sobre as microcápsulas e complexos sem aplicação em tecido e aplicadas sobre o tecido.

As amostras foram presas por fitas adesivas duplas, de carbono recobertas com ouro, e levadas até o campo de leitura. As imagens obtidas foram usadas para determinar o formato da microcápsula e a sua formação, de acordo com o método utilizado.

3.2.3.2. Microscopia óptica

A microscopia óptica foi realizada para verificar a regularidade e geometria das microcápsulas e complexos, a fim de que se possa notar a homogeneidade das soluções assim como a regularidade das paredes das microcápsulas. Para isso utilizou-se o equipamento BX43-OLYMPUS, no Laboratório de pesquisa de polímeros e meio ambiente, Departamento de Engenharia Química, Universidade Politécnic da Catalunya (UPC). A realização desta caracterização se deu por alíquotas colocadas sobre lâminas de petri e colocadas no campo de análise do equipamento. A magnitude de ampliação das imagens foi de: $500\times$, $1.000\times$ e $2.500\times$.

3.2.3.3. Espectroscopia na região do IV

A espectroscopia no infravermelho (IV) com transformada de Fourier, na região $4.000 - 600\text{ cm}^{-1}$, foi realizada utilizando o aparelho Nicollete Avatar, *software* OMNIC (Versão 6.2), no Laboratório de pesquisa de polímeros e meio ambiente, Departamento de Engenharia Química, Universidade Politécnic da Catalunya (UPC). As amostras caracterizadas foram: gelatina, goma arábica, óleo essencial de citronela, microcápsulas (secas), β -ciclodextrina e complexos (secos). Com exceção do óleo, para os outros componentes foi necessário prepará-los juntamente com brometo de potássio em uma relação de 1:300, respectivamente, formando pastilhas que foram levadas até o equipamento. Já no caso do óleo, este foi levado diretamente ao equipamento.

3.2.3.4. Análises termogravimétricas

A análise da estabilidade térmica das microcápsulas e complexos foi realizada com o equipamento de Análise Termogravimétrica, TGA.SDTA851 – Mettler Toledo, *Software STARe* (Versão SW 9.01), no Laboratório de pesquisa de polímeros e meio ambiente, Departamento de Engenharia Química, Universidade Politécnica da Cataluña (UPC). Verificou-se o comportamento térmico dos seguintes produtos: gelatina, goma arábica, óleo essencial de citronela, microcápsulas (secas), β -ciclodextrina e complexos (secos).

O método utilizado apresentava velocidade de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, faixa de temperatura de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosfera de nitrogênio. Em princípio as amostras foram pesadas na balança Kern PLE e depois levadas à balança de alta precisão do equipamento.

3.2.3.5. Rendimento do processo de encapsulação

A eficiência de encapsulação foi obtida seguindo metodologia adaptada de Wang e colaboradores (2009), indiretamente na fase líquida por UV/VIS, equipamento UV-240 LPC, Shimadzu com *Software UVProbe [photometric]* 2.43, no Laboratório de pesquisa de polímeros e meio ambiente, Departamento de Engenharia Química, Universidade Politécnica da Cataluña (UPC). Em princípio realizou-se a varredura, $500 - 250\text{ nm}$, para verificação do pico de absorvância do óleo essencial de citronela em solução (1:3) de acetona (v:v), respectivamente. Em seguida, fez-se a curva de calibração utilizando 10 concentrações distintas de óleo essencial de citronela solubilizado em acetona.

As alíquotas para verificação da eficiência do processo foram retiradas das soluções obtidas, descritas nas seções 3.2.1. (microcápsulas em solução) e 3.2.2. (complexos em soluções). Estas foram levadas para uma centrifuga (S-Invester), por 5 minutos a 9.000 rpm e depois filtradas. Assim, fez-se a leitura de absorvância da solução livre das microcápsulas e complexos, onde havia o óleo livre. Para o cálculo da eficiência do processo foi utilizada a equação (15), obtida dos trabalhos de Hsieh, Chang e Gao (2006) e Yang e colaboradores (2014):

$$E(\%) = \frac{C_t - C_d}{C_t} \times 100 \quad (15)$$

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

3.2.3.6. Estimativa do diâmetro por espalhamento dinâmico de luz

A análise do tamanho das microcápsulas e complexos foi realizada usando o método de Espalhamento dinâmico de luz (DLS) pelo equipamento Nanoplus (EDS) *Software* nanoplus common, método *coxtin*, no Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá (UEM). Foram realizadas 70 acumulações para cada uma das amostras. Os experimentos foram realizados em um único ângulo de 90°, medida estática.

3.2.4. Aplicação das microcápsulas e complexos em substratos têxteis

A aplicação de microcápsulas e complexos sobre os tecidos foi realizada pelo processo de *foulard* usando a técnica *pad-dry* adaptação da técnica apresentada por Dehabadi, Buschman e Gutmann (2013), seguido por um processo de secagem à temperatura ambiente (RUBIO *et al.*, 2010), no Laboratório de Tecnologia Têxtil da Coordenação de Engenharia Têxtil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Os artigos têxteis, lã, algodão e poliéster foram impregnados por 1 minuto em soluções de microcápsulas (30 g L⁻¹) e complexos (6 g L⁻¹) ambas a 25 °C e pH 6, após passaram por *foulard*. A pressão utilizada foi de 2 – 6 bar para a obtenção de um *pick-up* de 130 a 179%, de acordo com o substrato têxtil.

3.2.5. Avaliação dos acabamentos sobre os substratos por FTIR-ATR

Para a investigação dos grupos funcionais, utilizou-se da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). O equipamento empregado nesta análise foi FT-IR (Frontier - Perkin Elmer), com resolução de 1 cm⁻¹ e 64 acumulações,

e a técnica selecionada foi de refletância total atenuada (ATR) na faixa do infravermelho médio compreendida entre 650 e 4.000 cm^{-1} , realizado no Departamento de Química da Universidade do Oeste do Paraná (UNIOESTE).

3.2.6. Quantificação e ajuste matemático da liberação controlada de óleo essencial de citronela

Os perfis de liberação do óleo essencial de citronela a partir dos substratos têxteis foram determinados pela técnica apresentada por Beck, Haas e Guterres (2006) e Carreras e colaboradores (2013) com modificações. Os tecidos de lã, algodão e poliéster após a aplicação do tratamento, microcápsula e complexos, foram levados a um banho termostaticado a $37 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$, sob agitação em Shaker, WNB14 Memmert, como no trabalho de Jain e colaboradores (2015). Alíquotas de 2 mL foram retiradas em tempos pré-determinados e filtradas (1,5 μm) e suas absorvâncias foram determinadas por espectroscopia na região do ultravioleta, UV-240LPC – Shimadzu, em 333 nm (OC), no Laboratório de pesquisa de polímeros e meio ambiente, Departamento de Engenharia Química, Universidade Politécnica da Cataluña (UPC).

O mesmo procedimento foi realizado para cada tipo de artigo têxtil em triplicata. Os ajustes matemáticos foram realizados utilizando as equações de Higuchi-ordem zero, Higuchi e Korsmeyer-Peppas. Estes modelos foram escolhidos porque explicam a liberação de microcápsulas e complexos em superfícies planas, como é o caso de substratos têxteis.

3.2.7. Brancura CIE WI e determinação da cor

A análise do índice de brancura CIE WI foi realizada no espectrofotômetro de remissão Spectrum 550, Datacolor, sob três iluminantes diferentes D_{65} , A_{10} e F_{02} . Em princípio fez-se 3 leituras dos artigos sem tratamento, os quais foram chamados de padrão WO, CO e PES, no Departamento de Engenharia Têxtil da Universidade Estadual de Maringá (UEM). Em seguida realizou-se a leitura nos artigos tratados, com acabamento, com microcápsulas e complexos, em ambos os casos foram realizadas 3 leituras para cada

amostra. Os documentos de saída foram em CIE WI juntamente com a análise de desvio de tom, como no trabalho de Chalco-Sandoval e colaboradores (2015)

Além disso, realizou-se a determinação da cor utilizando o modelo CIElab sob os iluminantes D_{65} , A_{10} e F_{02} , como no trabalho de Otálora e colaboradores (2015). Assim sendo, pode-se ter uma ideia geral do comportamento do acabamento frente à brancura e o desvio de tom.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. MORFOLOGIA

A microscopia óptica e a microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram utilizadas para estudar a morfologia dos coacervados e dos complexos. Sendo que o primeiro foi obtido pela coacervação complexa da gelatina e goma arábica e, o segundo pela complexação realizada pela ciclodextrina. Em ambos os processos, utilizou-se óleo essencial de citronela como agente ativo.

4.1.1. Microcápsulas

Na Figura 17 é possível observar a formação das microcápsulas, tendo estas uma distribuição polidispersa e, sendo em grande parte, esféricas. Este formato fica mais evidente após as microcápsulas serem secas, Figura 17 (c), apresentando-se bem definidas sem a formação de aglomerados. Também observa-se, Figura 17 (b) que as microcápsulas formadas são polinucleares, com núcleos separados por coacervados, como visto no trabalho de Prata e Grosso (2015) e Wang, Adhikari e Barrow (2014).

Por apresentarem este formato, polinucleares ou *multi-core*, estas microcápsulas são geralmente possuidoras de propriedades de liberação controlada melhor do que as de único núcleo, também chamadas de *single-core*. Isto ocorre devido às microcápsulas polinucleares serem capazes de liberar o princípio ativo encapsulado lentamente ao longo do tempo, enquanto as *single-core* normalmente liberam seus ingredientes fundamentais em um *burst*, ou seja, em um único instante.

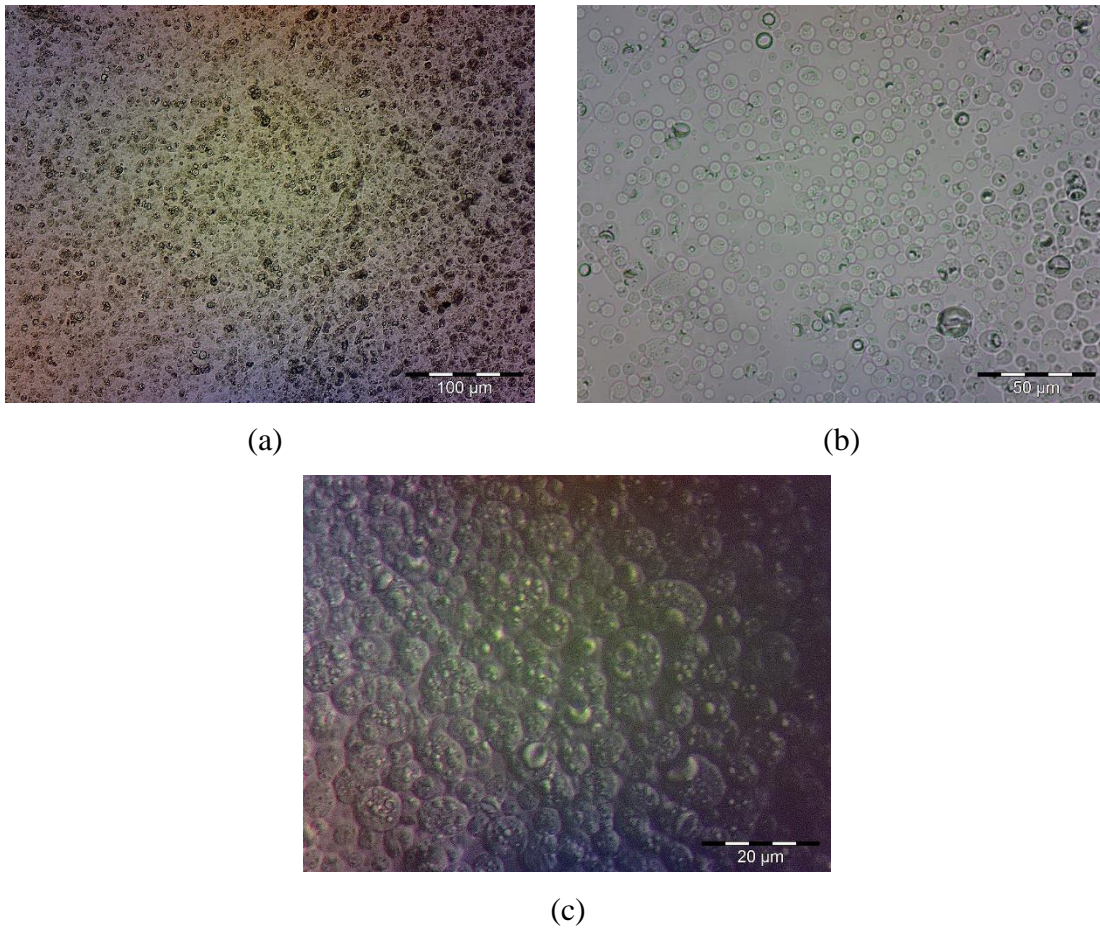


Figura 17 - Microscopia óptica das microcápsulas formadas por coacervação complexa: (a) magnitude 500×; (b) 1.000× e (c) 2.500×.

Na Figura 18 é apresentada a microscopia eletrônica de varredura das microcápsulas livres (a) e aplicadas em lã (b), algodão (c) e poliéster (d). Nestas micrografias é possível verificar a distribuição de material polidisperso, tamanho reduzido e a dispersão das microcápsulas. Resultados também observados no trabalho de Vahabzadeh, Zivdar e Najafi (2004) e, são relacionados com a inserção do glutaraldeído, para a reticulação, e a realização de todas as fases da coacervação complexa. Em outras palavras, ajuste de pH, agitação constante, controle de temperatura e a inserção do agente reticulante.

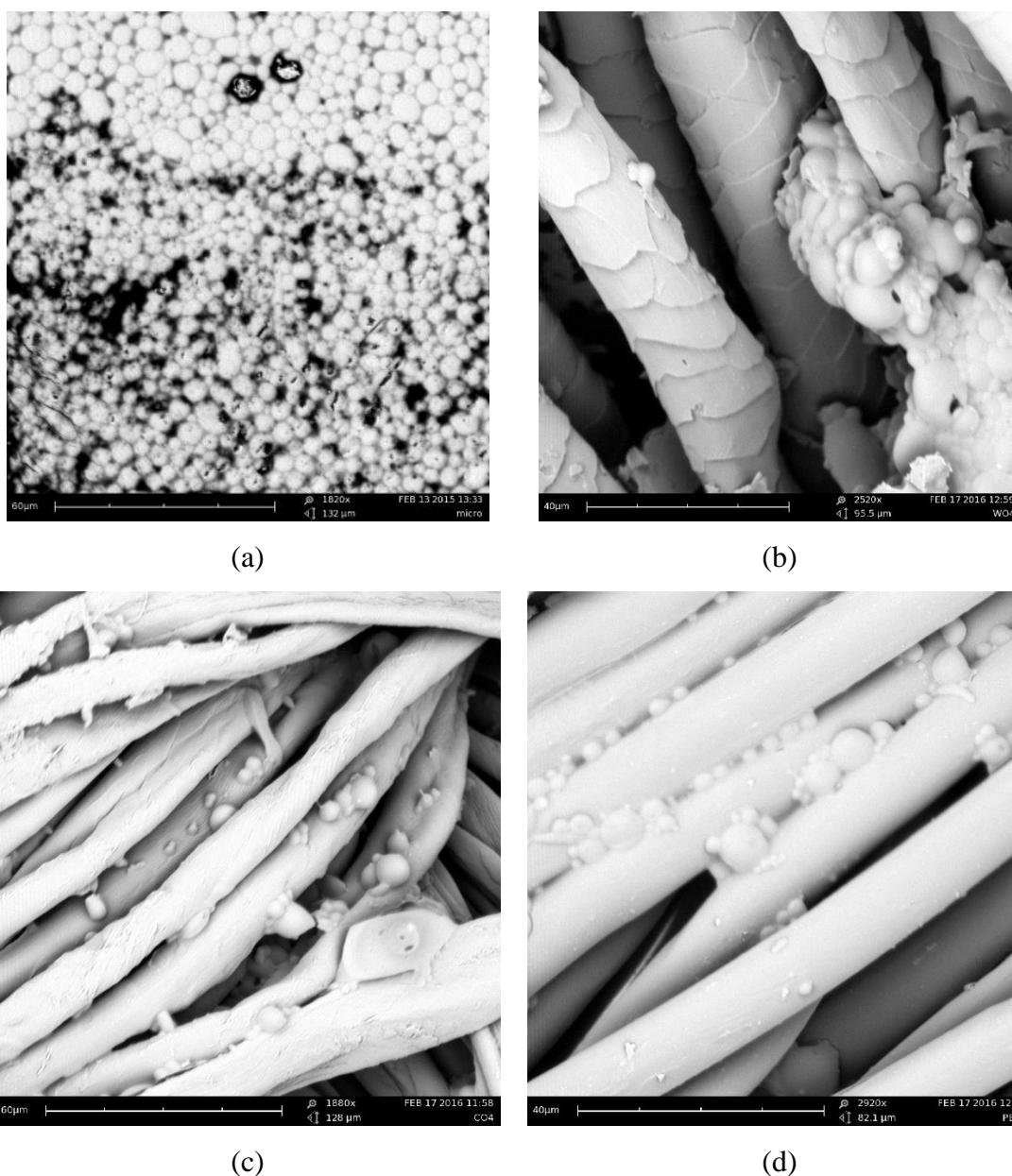


Figura 18 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das microcápsulas formadas por coacervação complexa: (a) ampliação de 1.820×; aplicadas em substrato têxtil lã (WO) (b) ampliação de 2.520×; aplicadas em substrato têxtil algodão (CO) (c) ampliação de 1.880× e aplicadas em substrato têxtil poliéster (PES) (d) ampliação de 2.920×.

Ainda nota-se na Figura 18, que há uma pequena quantidade de microcápsulas que apresentam geometria não perfeitamente esférica, são esferas alongadas, imagens semelhantes às microcápsulas encontradas por de Krishnan, Kshirsagar e Singhal (2005). Segundo Leclercq, Harlander e Reineccius (2009), isso ocorre pela alta agitação, durante

a fase de coacervação, e pela limitação na concentração de coloide com carga negativa, neste caso a goma arábica.

Outro fator que se pode apontar é o pequeno tamanho das microcápsulas, que será explorado na seção 4.5, que facilita a absorção e penetração na superfície do tecido devido à ocupação dos interstícios do artigo têxtil. Li e colaboradores (2013) também relacionam a esse pequeno tamanho a vantagem com relação à dosagem controlada e aumento da durabilidade do acabamento têxtil.

Também, fica evidente, que as microcápsulas garantem a proteção efetiva do material encapsulado. Em suma, pode ser notado que o material encapsulado não fica exposto às intempéries, o que é apontado como o grande problema da aplicação de óleos em têxteis, como aponta Chinta e Pooja (2013), Tekin, Bac e Erdogmus (2013), Suthaphot e colaboradores (2012) e Nelson (2002).

4.1.2. Ciclodextrina

A microscopia óptica dos complexos formados pela β -CD e o OC mostram o formato e a distribuição destas (Figura 19). Nota-se, na Figura 19 (a), pontos esféricos envoltos de pontos mais escuros, estes são formados de OC livre, que não foi complexado. Contrariamente, também se observa pequenos cilindros, cones e formatos alongados em maior número.

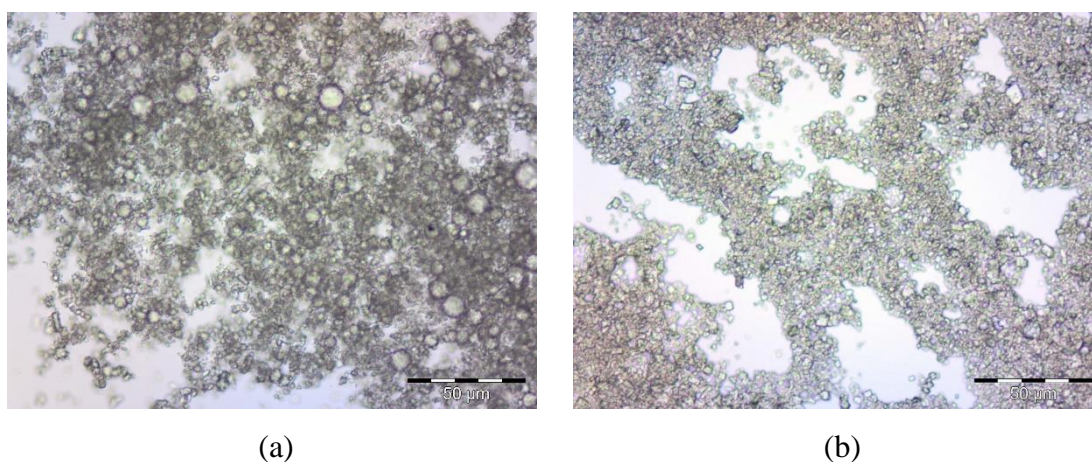


Figura 19 - Microscopia óptica dos complexos: (a) magnitude 500×; (b) complexos secos, magnitude 500×.

Na Figura 20 é apresentada-se a microscopia eletrônica de varredura dos complexos. Estas imagens sugerem a formação de microestruturas com dimensões entre 1 e 2 μm , com geometria irregular. Em outras palavras, é possível observar um novo rearranjo que gerou uma nova estrutura cristalina, resultados que também foram notados por Oliveira e colaboradores (2014).

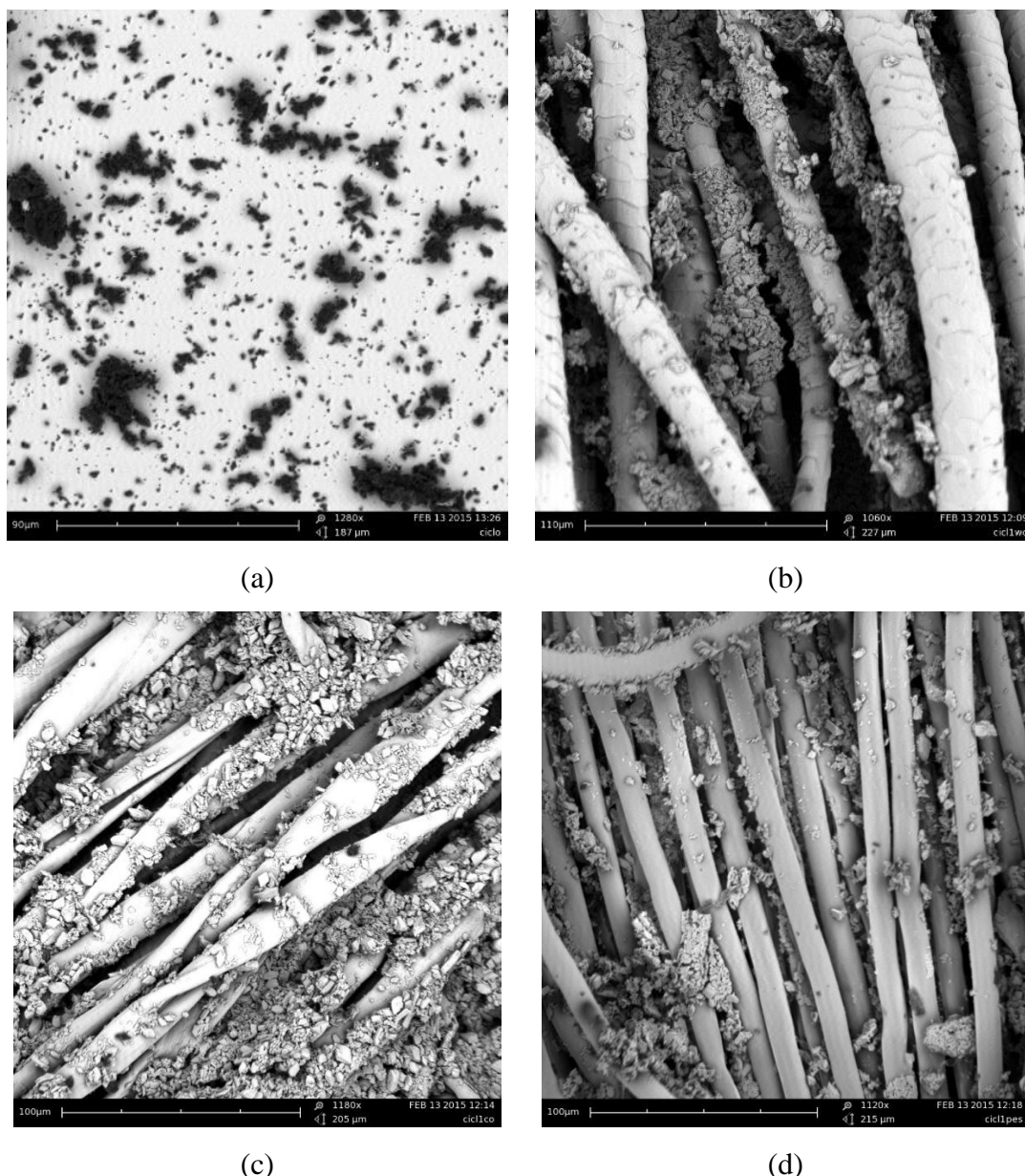


Figura 20 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos complexos formados: (a) ampliação de 1.280 \times ; aplicadas em substrato têxtil lã (WO) (b) ampliação de 1.060 \times ; aplicadas em substrato têxtil algodão (CO) (c) ampliação de 1.180 \times e aplicadas em substrato têxtil poliéster (PES) (d) ampliação de 1.120 \times .

Na Figura 20 (a) nota-se a formação de aglomerados de ciclodextrina, que depois de aplicados no têxtil (lã), recobrem sua superfície possibilitando a formação do acabamento. Em suma, os complexos se alinham, produzindo um núcleo no qual a molécula do princípio ativo se hospeda.

4.2. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

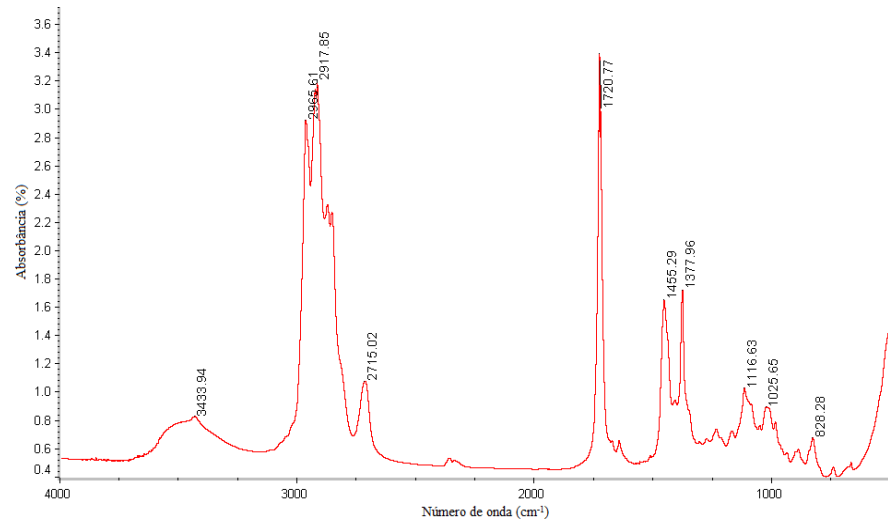
4.2.1. Avaliação das microcápsulas por FTIR

As medições de espectros na região do infravermelho do óleo essencial de citronela, gelatina, goma arábica e das microcápsulas formadas são apresentadas na Figura 21 (a, b, c e d respectivamente). É possível notar que há interações complexas que podem ser observadas na região de aproximadamente 500 – 4.000 cm^{-1} .

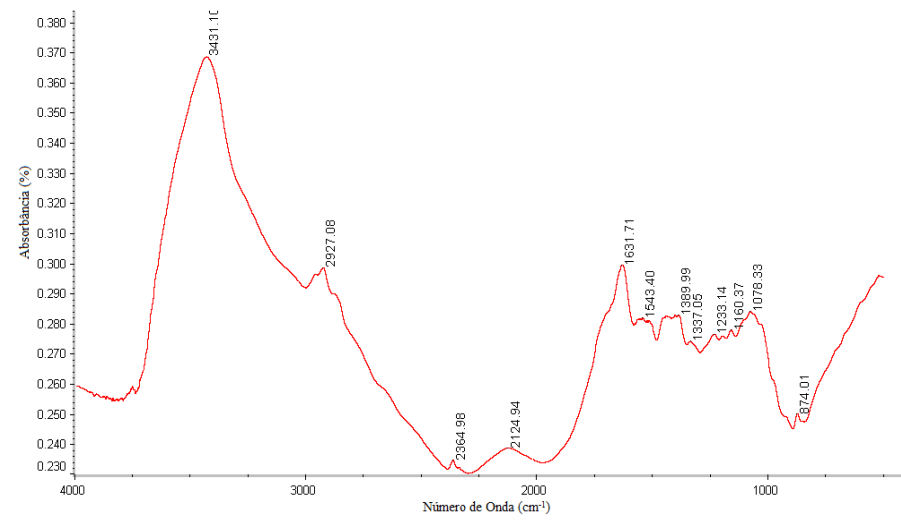
Na Figura 21 (a) é possível observar o espectro do óleo essencial de citronela (3,7- dimetil 2,6- octadienal), monoterpênóide acíclico. As principais bandas são: 2.965,61; 2.917,85; 2.715,02; 1.720,77; 1.641; 1.455,29; 1.377,96 cm^{-1} .

A presença do grupo CH_2 e CH_3 alifático é representada pelas bandas 2.965,61 e 2.917,85 cm^{-1} , assim como o pico 1.455,29 cm^{-1} que é característico da deformação angular $(\text{CH}_2)_n$, para $n < 3$. Ainda se observa o pico 1.377,96 cm^{-1} característico de deformação angular dimetil (CH_3) geminal. Outra ligação presente no esqueleto é o estiramento alceno $(-\text{C}=\text{C}-)$ indicado pela banda 1.641 cm^{-1} (SILVESTRIN e ALECASTRO, 2007). Tais grupos podem ser observados na cadeia molecular do óleo essencial de citronela (Figura 7).

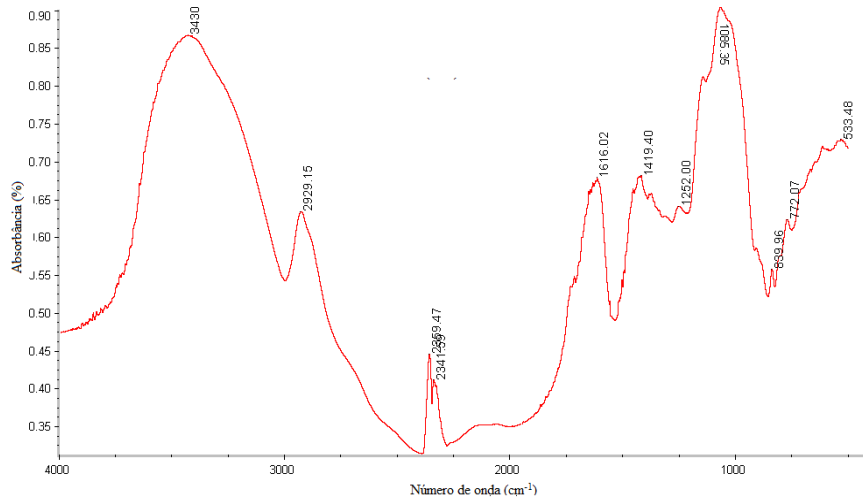
O OC por ser um aldeído também apresenta picos característicos deste grupo funcional em 2.715,02 cm^{-1} se tem o estiramento CH de aldeído e, em 1.720,77 cm^{-1} a banda do grupamento carbonila $(\text{C}=\text{O})$ de aldeído, como observado por em Silvestrin e Alecastro (2007) e Lopes e Fascio (2004). Esses picos apresentados são os principais grupos na caracterização do OC.



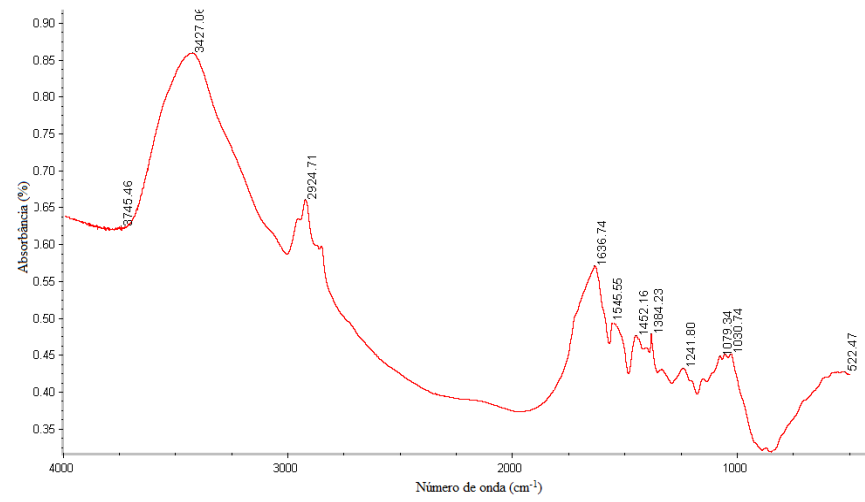
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 21 - Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) dos compostos: (a) óleo essencial de citronela; (b) gelatina; (c) goma arábica e (d) microcápsulas.

Na Figura 21 (b) é mostrado o espectro na região do infravermelho da gelatina, proteína caracterizada por grupos amida e amina em sua estrutura química (QV, ZENG e JIANG, 2011). Tais grupos são notadas pela presença das bandas 3.431,10 cm^{-1} característica do grupamento amida e da banda 1.631,71 cm^{-1} , referente à vibração C=O da amida primária (CONH_2), conforme apresentado por Ichiura e Kaneda (2013). Outra vibração a se destacar é a de 1.543,40 cm^{-1} pertencente à amida aromática secundária (WANG *et al.*, 2015).

Outro grupamento característico é apresentado pelas vibrações de 2.927,08; 1.337,05 e 1.078,33 cm^{-1} referentes aos grupos amina. A primeira banda é relativa à vibração no plano C-N da amina (CH_2NH_2), a banda 1.337,05 cm^{-1} é alusiva à deformação C-N e a banda 1.078,33 cm^{-1} refere-se à deformação axial C-N da amina alifática (SILVESTRIN e ALECASTRO, 2007).

O espectro na região do infravermelho da estrutura da goma arábica é apresentado na Figura 21 (c). As principais bandas de vibração que caracterizam um polissacarídeo estão relacionadas com o grupo carboxílico. As bandas a se destacar são: 3.430; 2.929,15; 1.616,02; 1.419,40; 1.252,00; 839,06; 772,07 e 668,59 cm^{-1} .

A vibração 3.430 cm^{-1} é associada ao estiramento da hidroxila (OH) do grupo funcional álcool, assim como apresentado por Yang e colaboradores (2014). Já a banda 2.929,15 cm^{-1} é tipicamente recorrente ao grupo metil (CH), assim como as bandas 839,06; 772,07 e 668,59 cm^{-1} , essas últimas, também, são referentes ao grupamento metil presente em aromáticos.

Os picos que aparecem por volta de 1.616,02 cm^{-1} são característicos da vibração axial do grupamento carbonila (C=O) aromático. Os picos 1.419,40 e 1.252 cm^{-1} são duas bandas de deformação axial referentes ao ácido carboxílico (-COOH) residual dos aminoácidos ácidos, como o ácido glutâmico e aspártico, presentes em toda a fração da goma arábica que corresponde a um polissacarídeo ácido.

Por fim, se tem a microcápsula, que pode ser observada na Figura 21 (d), os picos mostrados evidenciam que são semelhantes aos presentes nos espectros da gelatina e goma arábica, 3.427,06; 2.924,72; 1.079,34 cm^{-1} . Essa semelhança é explicada por Qv, Zeng e Jiang (2011) e Patrick e colaboradores (2013) devido à formação das microcápsulas ser promovida, principalmente, por interações físicas, tais como interações eletrostática ao invés de reações químicas.

No entanto, os novos picos 1.636,74, 1.545,55 e 1.241,60 cm^{-1} são característicos do grupamento amida primária, secundária e terciária (WANG *et al.*, 2015) que confirmam a formação do coacervato, uma vez que, durante o processo de coacervação, os grupos carboxílicos do polissacarídeo (goma arábica) interagem com os grupos amina da proteína (gelatina). Este mesmo resultado foi apresentado por Rocha-Selmi e colaboradores (2013) na microencapsulação de aspartame com gelatina e goma arábica.

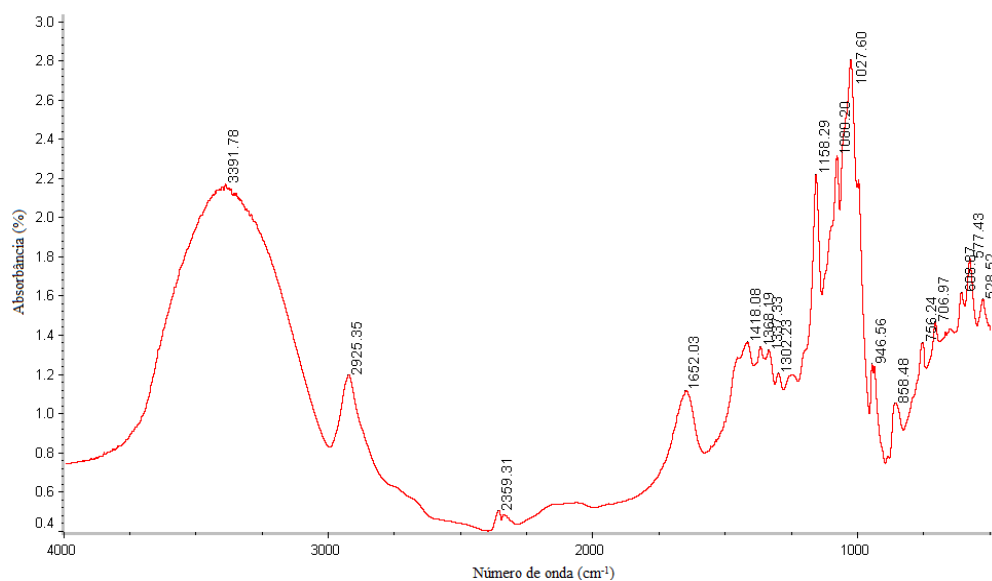
A banda 1.239 cm^{-1} , característica de amida terciária (R_2NCO) deveria estar em aproximadamente 1.210 cm^{-1} de acordo com Yakimets e colaboradores (2005), mas está deslocada, o que de acordo com Wang e colaboradores (2015) indica mudanças químicas na gelatina durante o processo de coacervação complexa, mostrando que houve a formação da microcápsula.

4.2.2. Avaliação dos complexos por FTIR

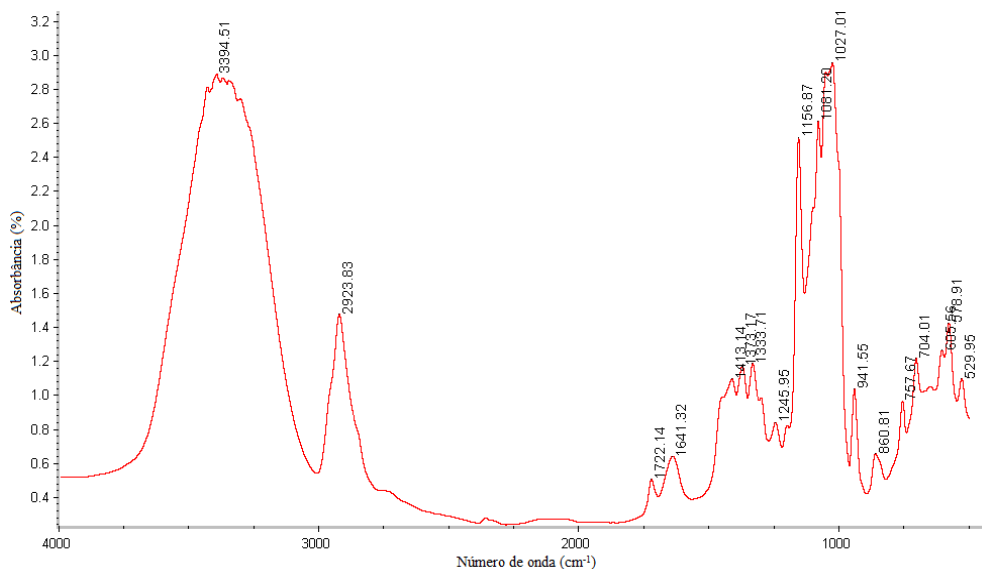
Os espectros na região do infravermelho da ciclodextrina e do complexo formado CD:OC são apresentados na Figura 22 (a e b respectivamente). É possível notar que há interações complexas que podem ser observadas na região de aproximadamente 500 – 4.000 cm^{-1} .

Na Figura 22 (a) é mostrada a espectroscopia na região do infravermelho da β -ciclodextrina pura, na qual se pode destacar os seguintes picos: 3.391,78; 2.925,35; 1.652,03; 1410 – 1300; 1150 – 1020; 950 – 700 cm^{-1} .

Neste espectro é possível verificar o pico característico da ligação OH, 3.391,78 cm^{-1} uma banda larga, que de acordo com Baptista, Borges e Ferreira (2010) indicam que este grupo faz parte de ligações de hidrogênio, encontrando-se desviado para um comprimento de onda menor. Essa banda estendida surge, nesta configuração, devido à presença de água no interior da cavidade da ciclodextrina, o que é reforçado pelo pico na região de 1.652,03 cm^{-1} que é relativo à deformação H-O-H, como observado por Oliveira e colaboradores (2014).



(a)



(b)

Figura 22 - Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) dos compostos: (a) β -ciclodextrina e (b) β -ciclodextrina:OC.

Já o pico na região de $2.925,53 \text{ cm}^{-1}$ mostra a presença de CH_2 (carbono secundário) alifático e, em $1.080,20 \text{ cm}^{-1}$ um estiramento de álcool secundário presentes na molécula de CD, como mostrado na Figura 8. Com relação aos picos situados na região de $1.150 - 1.020 \text{ cm}^{-1}$ são atribuídos às vibrações do alongamento C-O-C, das ligações entre os grupos éter e hidroxila, ligações glicosídicas (MARTIN *et al.*, 2013). E por fim, os picos pertencentes à região de $950 - 700$ são relativos às vibrações CH e às vibrações

do esqueleto C-C do anel glicopiranosose presente nas ciclodextrinas, assim como relatado por Aguiar e colaboradores (2014).

A Figura 22 (b) mostra o espectro do complexo de inclusão β -CD e OC. Observa-se uma forte semelhança deste espectro com o da β -CD pura, isso ocorre pelo fato da encapsulação do óleo no interior da ciclodextrina por interações intermoleculares. Assim, não ocorre a formação de novas ligações químicas, e, portanto, não há grandes mudanças efetivas nos espectros (SZEJTLI, 1998).

A teoria da formação de complexo pode ser confirmada pela redução da largura da banda encontrada na região de $3.391,78\text{ cm}^{-1}$, que de acordo com Aguiar e colaboradores (2014), as moléculas encapsuladas reduzem esta banda, modificando-a.

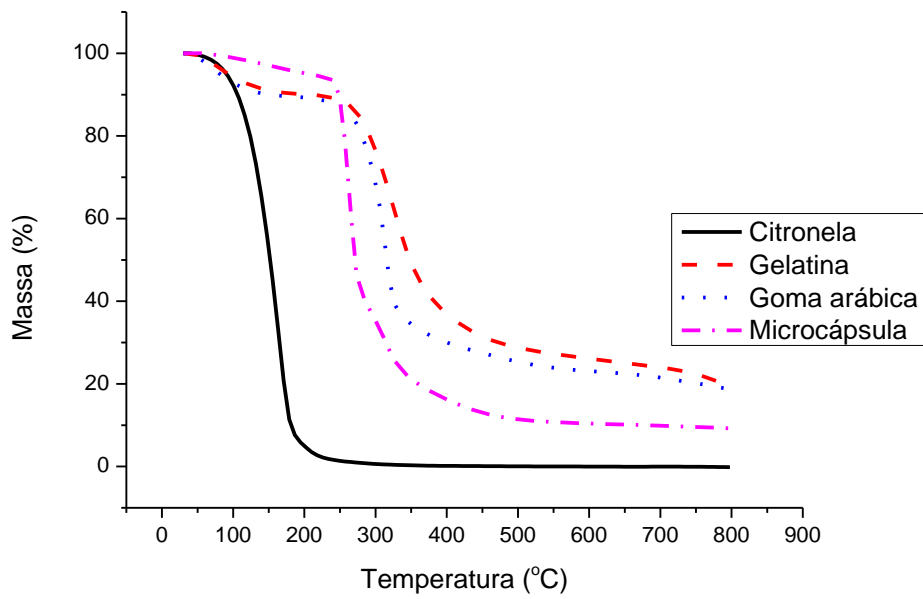
Todavia, observa-se, também, no espectro do complexo de inclusão o surgimento dos picos $1.722,14\text{ cm}^{-1}$ e 1.641 cm^{-1} , sendo o primeiro caracterizado pela banda do grupamento carbonila de aldeído C=O e o segundo o estiramento de alceno C=C, grupos estes presentes na molécula de citronela, Figura 7 e descrição do espectro seção 4.2.1. A acentuada redução de intensidade deste pico, quando comparado ao espectro isolado da citronela, é um indício da presença deste composto na cavidade da ciclodextrina.

4.3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)

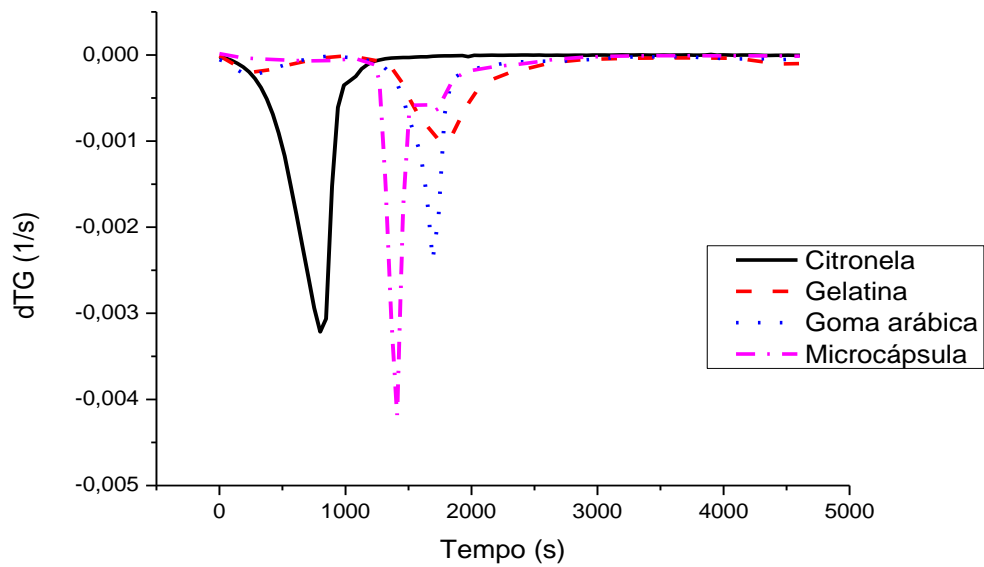
A análise termogravimétrica foi utilizada para avaliar a estabilidade e as propriedades térmicas dos polímeros. O parâmetro medido por essa técnica foi a variação da massa da amostra em função da temperatura ou do tempo. Tal análise permite estabelecer as faixas de temperatura que provocam a decomposição do material.

4.3.1. Termogravimetria aplicada à técnica de coacervação complexa

Os termogramas são essenciais para a análise da formação de microcápsulas, com eles é possível obter informações de cada constituinte formador da microcápsula e compará-los e verificar sua efetivação. A Figura 23 apresenta as curvas termogravimétricas (a) e as curvas da primeira derivada da curva termogravimétrica em função do tempo (b) e a Tabela 8 mostra cada estágio de perda de massa.



(a)



(b)

Figura 23 - Curvas termogravimétricas (a) TG da citronela, da gelatina, da goma arábica e da microencápsula; (b) dTG da citronela, da gelatina, da goma arábica e da microcápsula.

Tabela 8 – Dados termogravimétricos das amostras de óleo essencial de citronela, gelatina, goma arábica e das microcápsulas

		CITRONELA	GELATINA	GOMA	MICROCÁPSULA
Estágio 1	ΔT_{dec}	30 – 192,5 °C	30 – 124 °C	30 – 116,2 °C	30 – 131,8 °C
	T_{max}	192,5 °C	92,7 °C	92,7 °C	124 °C
	% _{pm}	97,8 %	7,7 %	8,5 %	2,4 %
Estágio 2	ΔT_{dec}	-	241 – 460 °C	233 – 398 °C	233 – 272 °C
	T_{max}	-	296 °C	280 °C	260 °C
	% _{pm}	-	61,7 %	61,4 %	53,1 %
Estágio 3	ΔT_{dec}	-	-	-	280 – 429 °C
	T_{max}	-	-	-	288,5 °C
	% _{pm}	-	-	-	32,8 %
Residual		0 %	19,6 %	18,7 %	9,2 %

ΔT_{dec} Variação da temperatura de decomposição

T_{max} Temperatura máxima

%_{pm} Porcentagem de perda de massa

Como se pode ver no perfil das curvas termogravimétricas, Figura 23, e expresso na Tabela 8, nota-se zonas distintas de perda de massa em cada componente. Estas regiões foram chamadas de estágios de decomposição.

No caso da análise do óleo essencial de citronela, verifica-se apenas a pirólise, num único estágio, enquanto a gelatina e goma arábica apresentam dois estágios e as microcápsulas três estágios, com a mesma quantidade de eventos térmicos apresentados no trabalho de Otálora e colaboradores (2015), quando realizaram a microencapsulação de um componente da fruta do cacto por coacervação complexa.

O termograma do óleo essencial de citronela apresenta apenas um estágio de perda de massa, que se inicia em aproximadamente 50 °C e finaliza entorno de 200 °C, o que de acordo com El Asbahani e colaboradores (2015) está próximo da faixa da temperatura de evaporação do óleo essencial de citronela que é de 201-207 °C. Da análise das curvas termogravimétrica e da primeira derivada, pode-se constatar que o óleo decompõe-se na totalidade, por pirólise completa, e antes disso observa-se a sua alta

volatilidade e necessidade de proteção para o prolongamento da sua durabilidade quando aplicado em superfícies. LV e colaboradores (2014) realizaram análise térmica no óleo de Jasmim e obtiveram uma única curva do tipo parabólica, que significou que a maioria da massa da amostra desapareceu antes de 150 °C, não apresentando, assim, resistência ao calor.

Já no caso da gelatina e goma arábica, o primeiro estágio de decomposição, é um indicativo da evaporação de toda a água residual presente nestes compostos (TORINI; ARGILLIER e ZYDOWICZ, 2005). De forma geral, a liberação de umidade é notada na Figura 23, nas curvas de TGA e dTGA como perda de massa que ocorre na temperatura inicial da análise até aproximadamente a temperatura de ebulição da água. Neste caso, a perda de massa se estende até 124 °C para a gelatina e até 116,2 °C para a goma arábica. De forma quantitativa perdeu-se 7,7% (m/m) e 8,5% (m/m), respectivamente.

Em suma, a pirólise da gelatina e da goma ocorre na mesma faixa de decomposição, 200 – 500 °C, denominado estágio dois. A perda de massa é de 61,7% (GE) e 61,4% (GA). Em síntese, ambos compostos apresentam comportamentos similares, tanto na região de decomposição (Tabela 8), quanto na porcentagem residual, 19,6% (GE) e 18,7% (GA).

Com relação ao termograma da microcápsula, percebe-se três eventos térmicos gerais: um primeiro estágio de perda de água muito pequeno, cerca de 2,4%, valor próximo ao encontrado no trabalho de Yang e colaboradores (2014), que foi de 2,2%, quando as microcápsulas foram preparadas usando quitosana e goma arábica como material de parede.

Já o segundo estágio de perda de massa ocorre em temperatura superior à de ebulição da água, iniciando em 233 °C e estendendo até 272 °C. Neste estágio, perderam cerca de 53,1% de massa, valor próximo ao apresentado no trabalho de Fei e colaboradores (2015) quando microencapsularam o óleo essencial de rosas e, perdeu-se 56% de massa. Este valor refere-se à quantidade de princípio ativo microencapsulado, liberado devido à degradação inicial das cadeias constituintes dos materiais de parede.

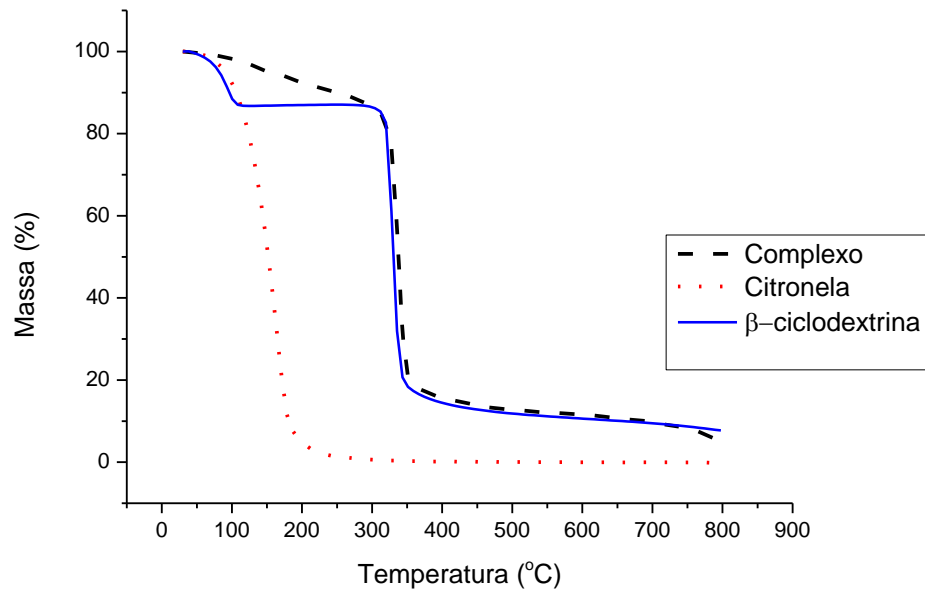
Dentro desta ótica, ainda se pode verificar na Figura 23, que a curva do segundo estágio de perda de massa das microcápsulas ocorre em poucos segundos, devido ao óleo essencial de citronela ser extremamente volátil. Isto também é observado na curva da primeira derivada deste composto. Resultado similar foi obtido no trabalho de Yang e

colaboradores (2014) que apontam a rápida liberação do material de núcleo, acompanhada pela decomposição dos materiais de parede, o que causou a alta perda de massa.

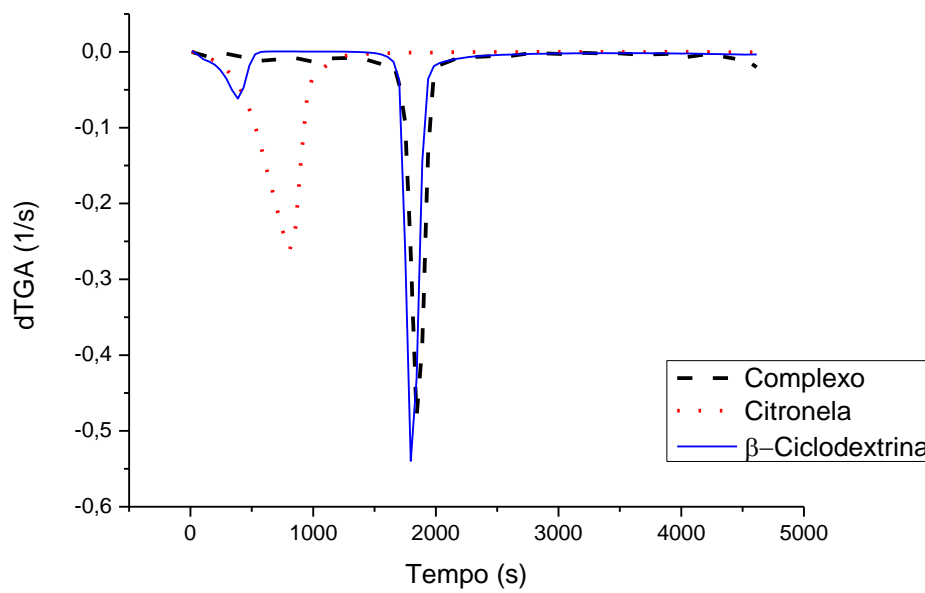
Dessa forma, no estágio três, ocorre a pirólise das microcápsulas, com faixa de decomposição de 280 – 429 °C. Coincidindo com as temperaturas de pirólise da gelatina e goma arábica, evidenciando que apenas neste estágio ambas foram decompostas, como apresentado por Al-Shannaq e colaboradores (2015) que apontam a degradação do material de parede após a pirólise do núcleo. Dessa forma, essas premissas apontam que a incorporação do OC pelo sistema de microencapsulação forma um complexo com alta estabilidade térmica quando comparado ao óleo livre, tornando-o mais resistente à temperatura.

4.3.2. Termogravimétrica técnica de complexação

Na Figura 24 encontram-se as curvas termogravimétricas (TG) e a derivada primeira desta curva (dTG) dos compostos puros (β -CD e OC) e do complexo formado com eles.



(a)



(b)

Figura 24- Curvas termogravimétricas (a) TG da citronela, β-ciclodextrina e complexo; (b) dTG da citronela, β-ciclodextrina e complexo.

A Tabela 9 apresenta os principais estágios de perda de massa, juntamente com o percentual residual após o processo.

Tabela 9 – Dados termogravimétricos das amostras de ciclodextrina e do complexo formado.

		CITRONELA	CICLODEXTRINA	COMPLEXO
Estágio 1	ΔT_{dec}	30 – 192,5 °C	53,5 – 116,3 °C	61,3 – 108,3 °C
	T_{max}	114,5 °C	92,7 °C	100,5 °C
	% _{pm}	97,8 %	13,2 %	2,13 %
Estágio 2	ΔT_{dec}	-	280 – 382 °C	319,8 – 374,7 °C
	T_{max}	-	296,3 °C	327,7 °C
	% _{pm}	-	71,6 %	68,8 %
Residual		0%	7,7 %	4,7 %

ΔT_{dec} Variação da temperatura de decomposição

T_{max} Temperatura máxima

%_{pm} Porcentagem de perda de massa

Como se pode verificar pelo perfil dos termogramas, Figura 24, observa-se duas regiões distintas de perda de massa para a β -ciclodextrina, sendo a primeira devido à perda de água e a segunda a pirólise. A primeira estende até a temperatura de 116,3 °C, temperatura acima do ponto de ebulição da água, entretanto, isso ocorre devido ao fato de parte da água residual estar dentro da cavidade da β -CD. Isto indica o percentual de umidade da β -ciclodextrina, 13,2% (m/m). Valor este comumente encontrado nos trabalhos que utilizam ciclodextrinas, como é reportado por Aguiar e colaboradores (2014) e Karathanos e colaboradores (2007).

A segunda região de decomposição, estágio 2, para a β -CD é decorrente da decomposição de sua estrutura, Tabela 9, que apresenta como início da temperatura de pirólise 280 °C e finaliza em 382 °C. Sendo a mesma faixa de decomposição encontrada nos trabalhos de Del Valle (2004), Connors (1997) e Szejtli (1998).

Já com relação ao complexo formado, Figura 24, nota-se o comportamento distinto nas curvas termogravimétricas, sendo que o complexo apresenta maior estabilidade térmica e menor presença de água, passando de 13,2% de perda de massa da

ciclodextrina pura para 2,13% do complexo. Isso ocorreu devido à encapsulação da citronela, que ocupa o lugar na cavidade que outrora era ocupado pelas moléculas de água, como descrito por Venturini e colaboradores (2008).

Por sua vez, a estabilidade térmica do óleo foi melhorada, pois sua volatilização em condições normais passou de aproximadamente 192,5 °C, Tabela 5, para aproximadamente 327 °C, Tabela 9, essa mudança também foi verificada por Özdemir e Gökmen (2015) quando utilizaram a β -ciclodextrina para complexar baunilha, tendo um deslocamento de 83 para 130 °C. Ao passo que a partir dessas evidências é possível afirmar que a β -ciclodextrina pôde formar o complexo de inclusão com o óleo essencial de citronela.

4.4. RENDIMENTO DO PROCESSO DE ENCAPSULAÇÃO

Para avaliar o rendimento do processo de microencapsulação e complexação foi realizado a espectroscopia na região do ultra violeta da solução após a realização do processo. Em princípio, fez-se a varredura do OC para que pudesse ser encontrado o pico máximo de absorvância em solução de acetona, varredura de 250 a 550 nm, Figura 25 e Tabela 10.

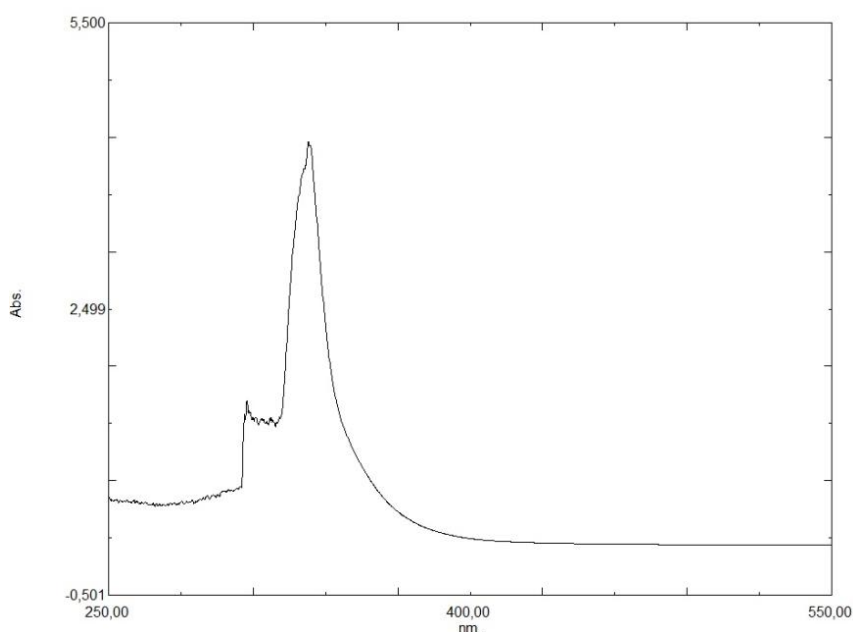


Figura 25 - Espectro de varredura do óleo essencial de citronela.

Tabela 10 – Dados referentes à varredura espectrofotométrica visando detectar o comprimento de onda de maior absorvância do óleo essencial de citronela.

COMPRIMENTO DE ONDA (nm)	ABSORVÂNCIA
333,00	4,246
317,20	1,358
303,00	1,539
290,80	0,620
284,60	0,545
265,20	0,496
319,20	1,269
303,80	0,611
292,00	0,499
285,40	0,461
264,40	0,453
254,20	0,471

Como se pôde notar há um pico máximo de absorvância em 333 nm, Figura 25. Este foi o comprimento de onda a partir do qual foi construída a curva de calibração, tomando-se 10 concentrações conhecidas de OC, Figura 26.

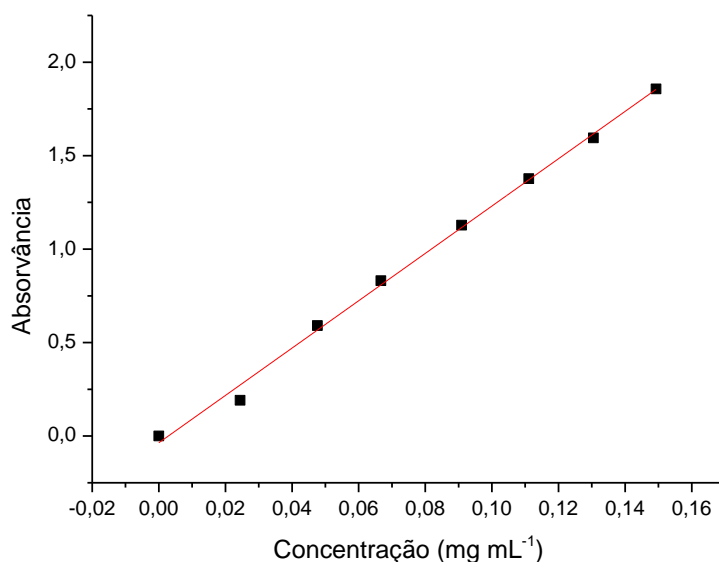


Figura 26 - Curva padrão de calibração de análise do óleo essencial de citronela por absorção espectrofotométrica a 333 nm.

Na Tabela 11 é possível observar os valores dos coeficientes angular e linear encontrados para a reta ajustada e o valor do coeficiente de determinação $R^2=0,9968$.

Tabela 11 – Valores correspondentes à equação gerada para o cálculo da concentração do óleo essencial de citronela.

		ERRO
Coefficiente angular (a)	-0,0359	0,0267
Coefficiente linear (b)	12,66	0,2920
Ajuste R^2	0,9968	

Dessa forma a equação obtida é a seguinte:

$$abs_{333} = 12,66 \times C_{oil} - 0,0359 \quad (16)$$

Sendo,

C_{oil} a concentração de óleo essencial de citronela, em $mg mL^{-1}$;

abs a absorvância em comprimento de onda de 333 nm, em %.

4.4.1. Rendimento das microcápsulas

Utilizando a equação (16), foi possível verificar o rendimento do processo de microencapsulação, Tabela 12.

Tabela 12 – Rendimento do processo de microencapsulação do óleo essencial de citronela.

Processo	Concentração inicial de citronela ($mL mg^{-1}$)	Concentração final de citronela livre ($mL mg^{-1}$)	Rendimento (%)
1	0,0025	0,001051	57,97
2	0,0025	0,001134	54,64
3	0,0025	0,000968	61,29
	Média		57,97
	Desvio Padrão		3,33

Com a microencapsulação do OC utilizando GE e GA, obteve-se como rendimento de óleo microencapsulado médio $57,97 \pm 3,33\%$, valor este superior ao rendimento médio apresentado por Gonsalves e colaboradores (2009) que realizaram a microencapsulação do óleo essencial de *Citrus sinensis* (L) Osbeck pelo método da coacervação simples e obtiveram 31,16% de rendimento. Ainda, é um rendimento que está dentro da faixa de resultados apresentada por Yang e colaboradores (2014), que microencapsulou óleo de baunilha por coacervação complexa.

4.4.2. Rendimento dos complexos

Na Tabela 13 são apresentados os resultados do rendimento do processo de complexação do óleo de citronela por β -ciclodextrina, que foram obtidos utilizando a equação (16).

Tabela 13 – Rendimento do processo de complexação do óleo essencial de citronela por β -ciclodextrina

Processo	Concentração inicial de citronela (mL mg ⁻¹)	Concentração final livre de citronela (mL mg ⁻¹)	Rendimento (%)
1	0,0588	0,02151	63,43
2	0,0600	0,02149	64,18
3	0,0588	0,02172	63,75
	Média		63,79
	Desvio Padrão		0,38

O valor médio de rendimento da complexação por β -ciclodextrina do OC foi de $63,79 \pm 0,38\%$ resultado superior ao encontrado por Oliveira e colaboradores (2014) quando complexaram poli(D,L-ácido láctico) com α -ciclodextrina, 23-42%. Indicando a alta efetivação do processo.

4.5. ESTIMATIVA DO DIÂMETRO DAS MICROPARTÍCULAS POR ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ

Foram analisadas micropartículas produzidas pelo método de coacervação complexa e os complexos formados com β -ciclodextrina, conforme apresentado na seção de metodologia (3.2.1. e 3.2.2.)

4.5.1. Distribuição do tamanho das microcápsulas

Na Figura 27, é possível verificar o histograma das microcápsulas e a distribuição acumulada.

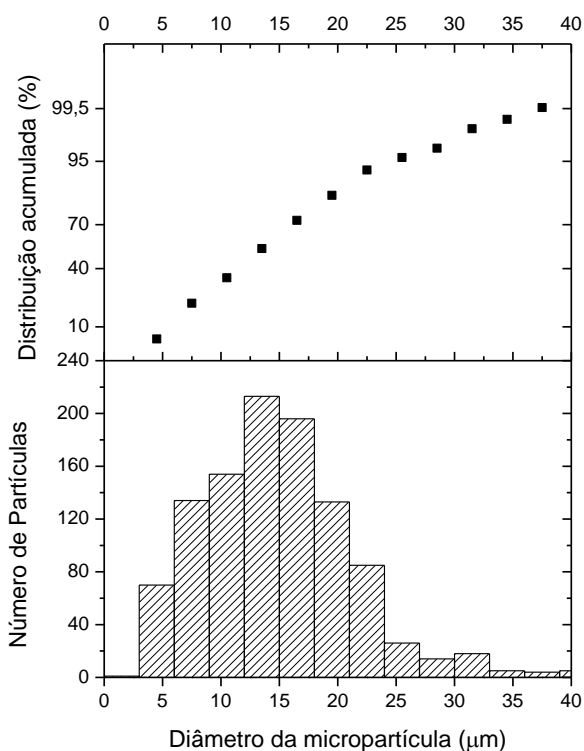


Figura 27 - Histograma de distribuição do tamanho das microcápsulas do óleo essencial de citronela e acúmulo da distribuição.

Os resultados mostrados na Figura 27 demonstram que as microcápsulas do OC apresentam uma restrita distribuição do diâmetro na gama de 1,5 a 40,5 μm , sendo que a maior proporção de distribuição está na faixa de 5,0-22,5 μm . Na Tabela 14 é possível verificar que cerca de 90% das microcápsulas estão nesta faixa de diâmetro, comprovando o que foi mencionado na seção 4.1. sobre a alta regularidade das microcápsulas.

Essa distribuição homogênea é confirmada pela Figura 27 ao analisar o acúmulo da distribuição, nota-se que há poucas microcápsulas com pequeno e grande diâmetro.

Tabela 14 – Distribuição do diâmetro das microcápsulas.

Diâmetro da microcápsula (μm)	Número de partículas	Número de partículas acumuladas	Probabilidade acumulada (%)
1,5	1	1	0,09452
4,5	70	71	6,71078
7,5	134	205	19,37618
10,5	154	359	33,93195
13,5	213	572	54,06427
16,5	196	768	72,58979
19,5	133	901	85,16068
22,5	85	986	93,19471
25,5	26	1012	95,65217
28,5	14	1026	96,97543
31,5	18	1044	98,67675
34,5	5	1049	99,14934
37,5	4	1053	99,52741
40,5	5	1058	100

A Tabela 15 apresenta os dados estatísticos deste ensaio.

Tabela 15 – Dados estatísticos referentes ao diâmetro das microcápsulas formadas.

N total	Média (μm)	Desvio Padrão
1.058	15,515	9,2632

O diâmetro médio das microcápsulas é 15,515 μm , resultado este que está de acordo com o apresentado por Jamekhorshid, Sadrameli e Farid (2014) que apontam como faixa do diâmetro médio das microcápsulas feitas por coacervação 2 – 1.200 μm e, ainda, de acordo com Prata e Grosso (2015) para aplicação em artigos têxteis o diâmetro

máximo de uma micropartícula deve ser de 100 μm , o que indica que as microcápsulas formadas são aplicáveis, mostrando diâmetro semelhante ao apresentado por QV, Zeng e Jiang (2011), que microencapsularam luteína por coacervação complexa obtendo diâmetro médio das microcápsulas de 14,98 μm . Este pequeno diâmetro se torna importante para que as microcápsulas possam recobrir os interstícios de todo o tecido.

4.5.2. Distribuição do tamanho dos complexos

Já o tamanho dos complexos formados pela complexação com β -CD é apresentado na Figura 28. Nota-se que a distribuição de tamanho ocorre em uma gama mais reduzida, 1 a 10 μm , quando comparada com a gama de diâmetro das microcápsulas. Por outro lado, observa-se que o percentual de acúmulo atinge 90% em torno de 7 μm , como é mostrado na Tabela 16.

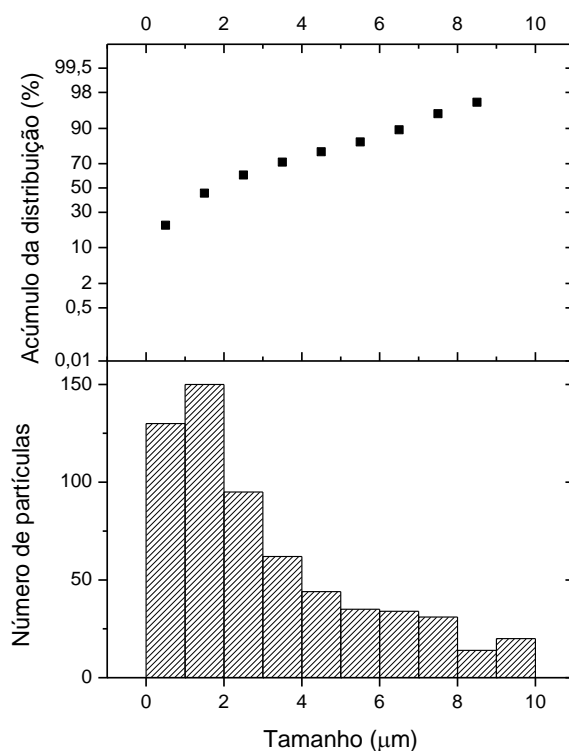


Figura 28 - Histograma de distribuição do tamanho dos complexos do óleo essencial de citronela e acúmulo da distribuição.

Tabela 16 – Distribuição do tamanho dos complexos.

Tamanho (µm)	Número de partículas	Número de partículas acumuladas	Probabilidade acumulada (%)
0,5	130	130	21,128
1,5	150	280	45,528
2,5	95	375	60,976
3,5	62	437	71,057
4,5	44	481	78,211
5,5	35	516	83,902
6,5	34	550	89,431
7,5	31	581	94,471
8,5	14	595	96,748
9,5	20	615	100

Na Tabela 17 encontram-se os dados estatísticos referentes à amostra de complexos em solução.

Tabela 17 – Dados estatísticos referentes ao tamanho dos complexos formadas.

N total	Média (µm)	Desvio Padrão
615	3,014	2,558

O tamanho médio dos complexos formados é de 3,014 µm, como pode ser notado também nas fotomicrografias, Figura 19 e 20. Valor inferior ao encontrado por Özdemir e Gökmen (2015) que foi de 29 µm. Esses autores apontam que o tamanho é determinado pela relação entre material de núcleo e parede, quanto maior a relação menor será o diâmetro, estes autores utilizaram 1:20 e neste trabalho utilizou-se 1:1. O menor tamanho é importante para a maior penetração nos interstícios do tecido.

Deve-se ressaltar o alto valor do desvio padrão, tornando-se nítido a falta de homogeneidade do tamanho dos complexos formados. O menor tamanho de complexo foi de $1,791 \times 10^{-7}$ µm e o maior tamanho de 10 µm, tendo uma alta variação.

4.6. APLICAÇÃO DAS MICROCÁPSULAS E COMPLEXOS EM SUBSTRATOS TÊXTEIS

Os acabamentos, microcápsulas e complexos, foram realizados utilizando a técnica *Pad-dry*, descrita na seção 3.2.4. As condições requeridas serão descritas de acordo com o tipo de substrato têxtil e acabamento.

4.6.1. Aplicação de microcápsulas

Os resultados das aplicações das microcápsulas nos substratos têxteis podem ser observados na Tabela 18.

Tabela 18 – Acabamento com microcápsulas em diferentes substratos têxteis: lã (WO), algodão (CO) e poliéster (PES).

	WO	CO	PES
Massa (g)	0,209 ± 0,005	0,213 ± 0,005	0,221 ± 0,017
% de Massa úmida impregnada – Pick-up (%)*	147 ± 1	174 ± 5	128 ± 2
% de Massa seca enxertada – o.w.f. (%)**	5,91 ± 0,35	7,10 ± 0,22	5,35 ± 0,09

* pick-up (%) porcentagem teórica de produto presente após a impregnação, tecido úmido, com relação ao tecido seco.

** o.w.f. (%) (*on weight of fibres*) quantidade de produto aplicado, calculado pela diferença de massa entre o tecido seco sem tratamento e o tecido seco após o acabamento.

Os resultados apresentados indicam que ao final do processo é constatada a presença de microcápsulas na superfície dos artigos têxteis, variando de acordo com o tipo de substrato têxtil. De acordo com Araújo e Castro (1984) a fibra de algodão apresenta características hidrofílicas, o que permite maior adsorção de soluções e, isto é notado no seu maior pick-up $174 \pm 5\%$ quando comparada com os outros, $147 \pm 1\%$ (WO) e $128 \pm 2\%$ (PES).

Com relação à quantidade retida de microcápsulas (o.w.f. %), observa-se o mesmo comportamento, destacando o substrato algodão com $7,10 \pm 0,22\%$ de retenção. No trabalho de Martí e colaboradores (2014) dentre as fibras de poliamida e algodão, o segundo foi o que apresentou melhor resultado, este desempenho do algodão está relacionado com a biocompatibilidade entre os grupos funcionais disponíveis, bioestabilidade e a biodegradabilidade das microcápsulas.

Por outro lado, verifica-se que todos os artigos têxteis apresentam alta absorção das microcápsulas indicando a possibilidade de integração no sistema de liberação controlada, tecido/microcápsula.

4.6.2. Aplicação de complexos

Os resultados das aplicações dos complexos nos substratos têxteis podem ser observados na Tabela 19.

Tabela 19 – Acabamento com complexos em diferentes substratos têxteis: lã (WO), algodão (CO) e poliéster (PES).

	WO	CO	PES
Massa (g)	0,189 ± 0,005	0,212 ± 0,005	0,210 ± 0,017
% de Massa úmida impregnada – Pick-up (%)*	124 ± 1	147 ± 0,5	122 ± 0,90
% de Massa seca enxertada – o.w.f. (%)**	8,18 ± 1,12	11,32 ± 0,71	6,19 ± 0,91

* pick-up (%) porcentagem teórica de produto presente após a impregnação, tecido úmido, com relação ao tecido seco.

** o.w.f. (%) (*on weight of fibres*) quantidade de produto aplicado, calculado pela diferença de massa entre o tecido seco sem tratamento e o tecido seco após o acabamento.

Os resultados apresentados indicam que ao final do processo observa-se a presença de complexos nos têxteis, variando de acordo com o tipo de substrato têxtil. Nota-se o maior percentual de retenção de produto para os três substratos têxteis, quando comparados com a aplicação de microcápsulas de $5,91 \pm 0,35\%$ para $8,18 \pm 1,12\%$ (WO), de $7,10 \pm 0,22\%$ para $11,32 \pm 0,71\%$ (CO) e de $5,35 \pm 0,09\%$ para $6,19 \pm 0,35\%$ (PES). Isso pode ser explicado pelo menor tamanho dos complexos, como visto nos resultados apresentados nas Figuras 19 e 20, referente à morfologia e na Figura 28 referente à estimativa do diâmetro de cada um destes, o que possibilitou melhor penetração nos interstícios das fibras têxteis.

Assim como no caso da aplicação das microcápsulas nos substratos têxteis, o artigo que apresentou maior retenção de complexos foi o tecido de algodão, $11,32 \pm 0,71\%$, valor este, superior ao encontrado por Martin e colaboradores (2013) que aplicaram β -CD em não-tecidos CO. Martí e colaboradores (2012) mostram que essas diferenças entre os percentuais de retenção dos artigos têxteis (WO, CO e PES) está relacionada com as possíveis interações entre o substrato têxtil e o acabamento.

4.7. AVALIAÇÃO DOS ACABAMENTOS EM SUBSTRATOS TÊXTEIS POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO ATENUADA (FTIR-ATR)

A espectroscopia na região do infravermelho foi realizada nos artigos sem nenhum tratamento superficial, tecidos com microcápsulas, Figuras 29 – 31 e tecidos com complexos, Figuras 32 – 34.

4.7.1. Substrato têxtil lã (WO)

A Figura 29 mostra as bandas dos principais grupos funcionais obtidos por FTIR-ATR do tecido 100% WO.

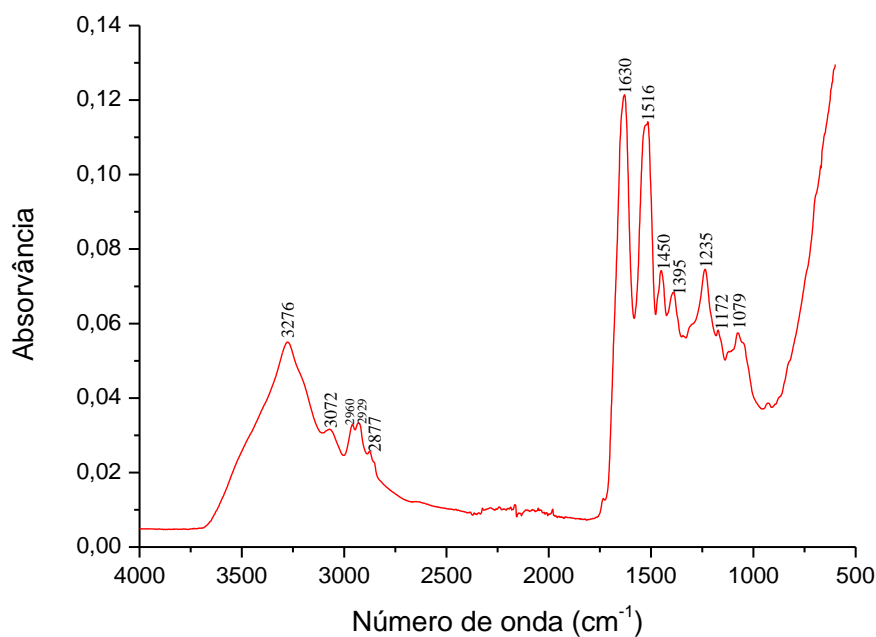


Figura 29 - Espectro na região do infravermelho atenuada (FTIR-ATR) do substrato têxtil 100% WO.

As bandas apresentadas na Figura 29 são descritas na Tabela 20.

Tabela 20 – Identificação dos grupos funcionais do substrato têxtil WO.

NÚMERO DE ONDA (cm⁻¹)	ATRIBUIÇÕES
1.079	Vibração do grupo funcional S=O da ligação Cistina-S-monóxido, C-SO-S-C
1.172	Estiramento forte de C-O de álcoois primário e fenóis
1.235	Vibração do grupo C=O de amida terciária
1.395	Deformação axial do grupo carbonila C=O de ácido carboxílico
1.450	Vibrações de núcleos aromáticos C=C
1.516	Deformação angular simétrica das ligações NH ₂ de amida secundária
1.630	Vibração do grupo funcional carbonila C=O de amida primária
2.929 – 2.960	Estiramento, médio-forte, CH alifático (CH ₃ e CH ₂) ligados a carbono primário e secundário
3.072	Estiramento, médio, NH ₂ associado a aminas primárias alifáticas
3.276	Vibração de deformação axial da ligação OH

(CARDAMONE *et al.*, 2009; LOPES e FASCIO, 2004)

4.7.1.1. Microcápsulas aplicadas em substrato têxtil lã

A Figura 30 apresenta o espectrograma na região do infravermelho, do artigo têxtil tratado com a solução contendo OC livre e microencapsulado.

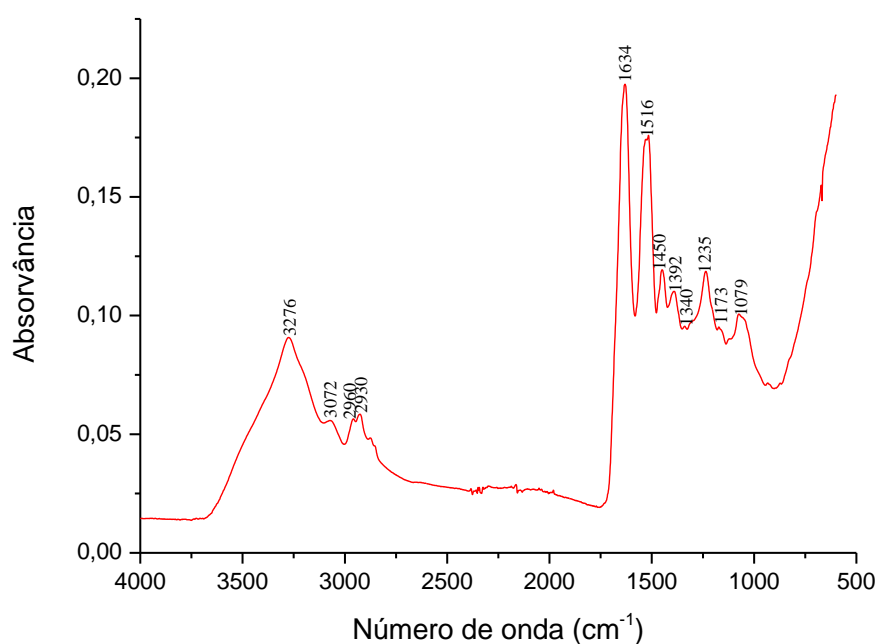


Figura 30 - Espectro na região do infravermelho atenuada (FTIR-ATR) do substrato têxtil 100% WO com acabamento de microcápsulas.

Ao analisar a Figura 30 é possível notar algumas mudanças no espectro quando comparada à Figura 29, tecido de WO sem acabamento. Há o surgimento das bandas 873 e 976 cm^{-1} apontando a presença do grupamento CH, mesmo pico presente na goma arábica, outro pico que se pode observar é na região de 1.340 cm^{-1} caracterizado pela deformação CN do grupamento amina, um dos grupos típicos das microcápsulas, indicando seu depósito sobre o artigo, dessa forma, pode-se afirmar que ocorreu a efetivação do acabamento.

4.7.1.2. Complexos aplicados em substrato têxtil lã

Após a aplicação do complexo no substrato de lã, técnica *Pad-dry*, fez-se o FTIR-ATR do artigo. A Figura 31 representa o espectro na região do infravermelho do artigo têxtil WO tratado com a solução contendo OC livre e complexado.

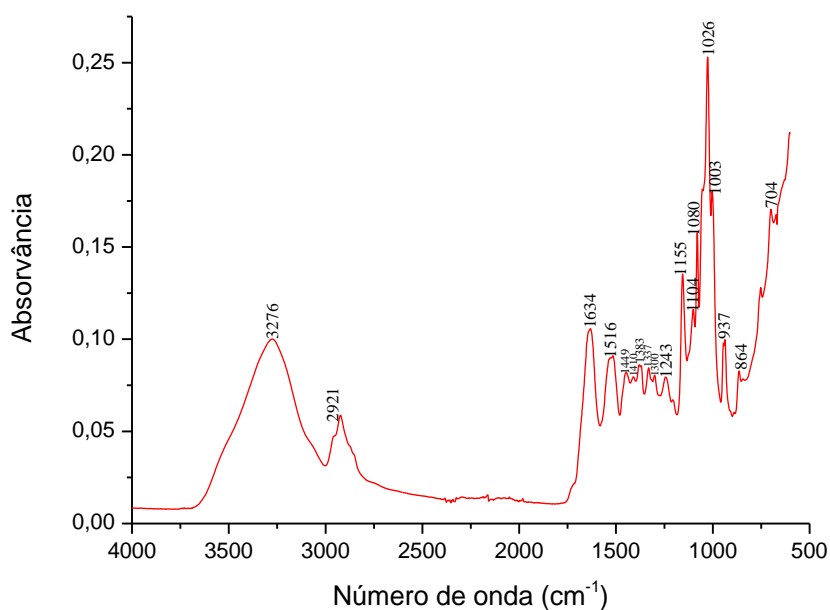


Figura 31 - Espectro na região do infravermelho atenuada (FTIR-ATR) do substrato têxtil 100% WO com acabamento de complexos.

O espectrograma do substrato WO sem tratamento foi apresentado na seção 4.7.1, Tabela 17. Nesta seção serão destacadas as diferenças entre esses dois espectrogramas.

Os novos picos surgem na região de 700 – 950 cm^{-1} , sendo estes relativos às vibrações CH e às vibrações do esqueleto C-C do anel glicopiranosose presente nas ciclodextrinas, como observado por Aguiar e colaboradores (2014) e, apresentados na Figura 22. Isso evidencia a retenção dos complexos (β -CD:OC) sobre o substrato têxtil apresentado na Tabela 18.

Outros picos que podem ser notados na Figura 22 estão na região de 1.150 – 1.020 cm^{-1} atribuídos as vibrações do alongamento C-O-C, das ligações entre os grupos éter e hidroxila, ligações glicosídicas (SILVESTRIN e ALECASTRO, 2007), que de

acordo com Matioli, Moraes e Zanin (2000) são referentes às ligações glicosídicas presentes na cavidade da ciclodextrina.

O que também chama a atenção é o desaparecimento do pico 3.072 cm^{-1} , estiramento NH_2 associado a amins primárias alifáticas, essa quebra e o surgimento dos novos picos estão relacionados com interações entre a $\beta\text{-CD}$ e o artigo de WO. Além da mudança na intensidade da vibração na região de $2.921 - 2.960\text{ cm}^{-1}$ indicando perturbação na vizinhança da cadeia molecular.

4.7.2. Substrato têxtil algodão (CO)

A Figura 32 mostra as bandas dos principais grupos funcionais obtidos por FTIR-ATR do tecido 100% CO.

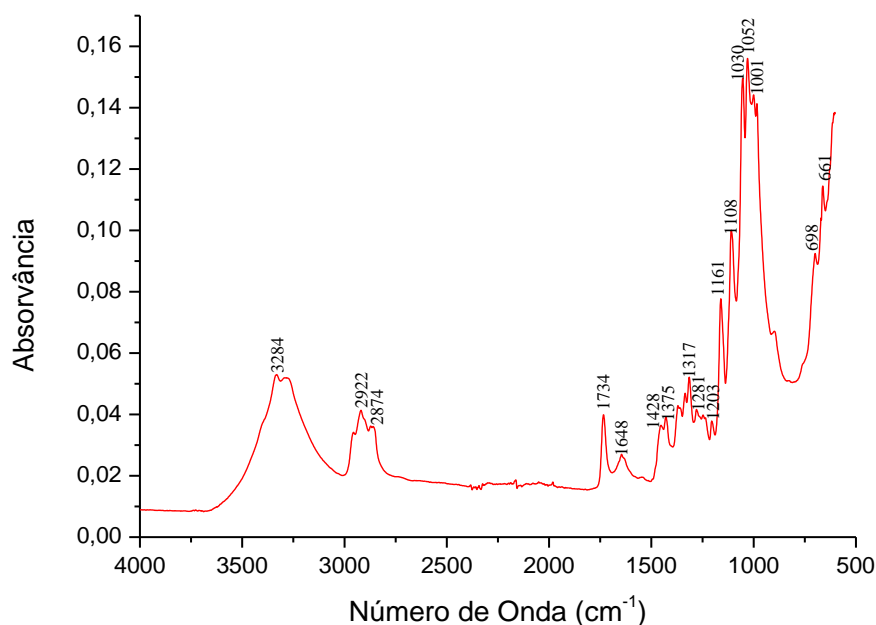


Figura 32 - Espectro na região do infravermelho atenuada (FTIR-ATR) do substrato têxtil 100% CO.

Na Tabela 21 é mostrado cada um dos grupos funcionais identificados pelo FTIR-ATR.

Tabela 21 – Identificação dos grupos funcionais do substrato têxtil CO.

NÚMERO DE ONDA (cm⁻¹)	ATRIBUIÇÕES
896 – 662	Deformação axial fora do plano referente as ligações C-H
1.001 – 1.052	Vibração da ligação 1,4 β-glicosídica
1.108	Estiramento C-O assimétrico do anel pirano
1.203	Estiramento C-O de álcool no plano
1.281	Deformação CH
1.375	Deformação angular CH ₂
1.428	Deformação da ligação C-OH de álcoois no plano
1.648	Estiramento axial do anel aromático
1.734	Deformação axial C-O-C
2.874 – 2.922	Estiramento axial do grupo alifático CH ₂ e CHO ₂ H
3.284	Banda larga e forte de deformação axial de O-H

(BAPTISTA; BORGES e FERREIRA, 2010; SILVESTRIN e ALECASTRO, 2007; SCHWANNINGER *et al.*, 2004)

4.7.2.1. Microcápsulas aplicadas em substrato têxtil algodão

A Figura 33 apresenta o espectrograma na região do infravermelho atenuado (FTIR-ATR) do artigo de algodão após o tratamento utilizando OC livre e microencapsulado pelo método de foulardagem. Verifica-se a presença de bandas que caracterizam o algodão, como de 1.001 – 1,056 cm⁻¹, 1.205 – 1.431 cm⁻¹ e ainda percebe-

se, o deslocamento do pico 2.922 (vibrações do grupo CH₂ e CH₂OH) para 2.900, o que caracteriza uma mudança na vizinhança destes radicais e interações intermoleculares.

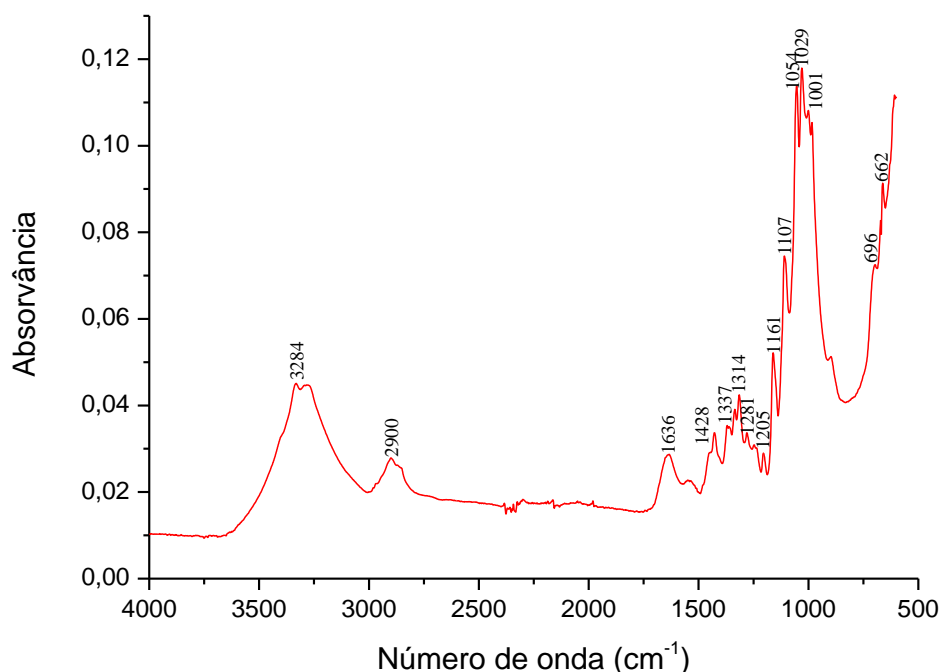


Figura 33 - Espectro na região do infravermelho atenuada (FTIR-ATR) do substrato têxtil 100% CO com acabamento de microcápsulas.

No entanto, o que se deve evidenciar, é o desaparecimento do pico 1.734 cm⁻¹ e o surgimento do pico 1.540 cm⁻¹ característico de amida secundária, grupo funcional presente nas microcápsulas, após o tratamento com microcápsulas, o que sugere uma nova interação molecular. Com isso é possível verificar a efetivação do acabamento.

4.7.2.2. Complexos aplicados em substrato têxtil algodão

Após a aplicação do complexo no substrato de CO, técnica *Pad-dry*, fez-se o FTIR-ATR do artigo, procedimentos já citados. A Figura 34 representa o espectrograma

na região do infravermelho do artigo têxtil CO tratado com a solução contendo óleo essencial de citronela livre e complexado.

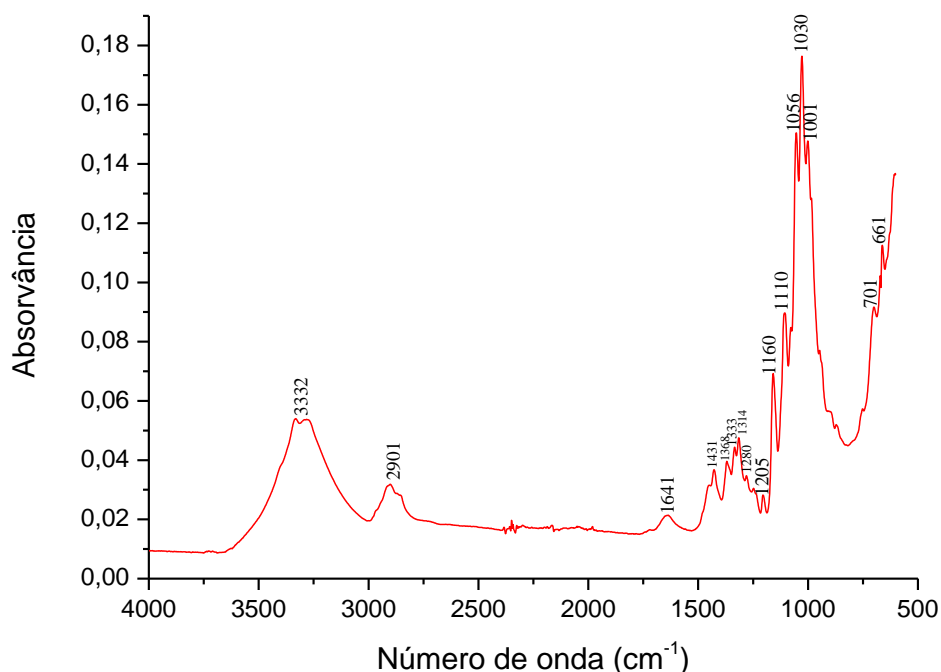


Figura 34 - Espectroscopia na região do infravermelho atenuada (FTIR-ATR) do substrato têxtil 100% CO com acabamento de complexos.

O espectro do substrato CO sem tratamento foi apresentado na seção 4.7.2, Tabela 18. Nesta seção serão destacadas as diferenças entre dois espectros, tecido algodão com tratamento, complexos formados por β -CD e OC, e o tecido sem tratamento.

Assim como no acabamento realizado com microcápsulas, verifica-se a presença de bandas que caracterizam o algodão, como de 1.001 – 1.056 cm^{-1} , 1.205 – 1.431 cm^{-1} , diferentemente do acabamento com microcápsulas, neste percebe-se, o deslocamento de dois picos 2.922 e 3.282 cm^{-1} (vibrações do grupo CH_2 e CH_2OH e estiramento do grupo OH) para 2.901 e 3.332 cm^{-1} , respectivamente, o que caracteriza uma mudança na vizinhança destes radicais e interações intermoleculares.

Também se verifica o desaparecimento do pico 1.734 cm^{-1} , deformação axial C-O-C após o tratamento com complexos indicando novas interações, no entanto, não há o surgimento de novos picos. Bhaskara-Amrit, Pramod e Warmoeskerken (2011) apontam

que o CO e a β -CD fazem interações covalentes, podendo o grupo ter sido mascarado pela ciclodextrina, estando este dentro da sua cavidade.

4.7.3. Substrato têxtil poliéster (PES)

A Figura 35 mostra as bandas dos principais grupos funcionais obtidos por FTIR-ATR do tecido 100% PES.

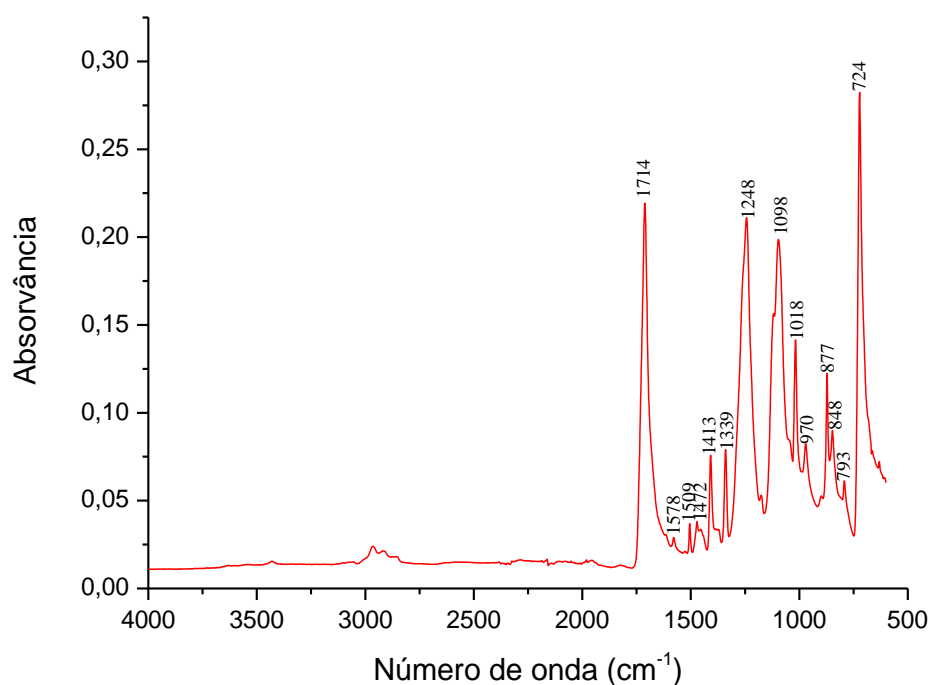


Figura 35 - Espectro na região do infravermelho atenuada (FTIR-ATR) do substrato têxtil 100% PES.

A Tabela 22 mostra as principais bandas do espectro do artigo e suas respectivas atribuições.

Tabela 22 – Identificação dos grupos funcionais do substrato têxtil PES.

NÚMERO DE ONDA (cm⁻¹)	ATRIBUIÇÕES
724	Deformação angular de (CH ₂) _n
793 – 848	Vibrações dos hidrogênios aromáticos adjacentes
877	Vibração de anel aromático grupo funcional benzeno
1.098 e 1.248	Estiramento forte do grupo C-O de éster insaturado e aromático
1.339	Deformação angular tipo flexão CH ₂
1.413 – 1.472	Estiramento do grupo C-O e deformação do grupo OH
1.509 – 1.578	Vibração de esqueleto aromático com estiramento C=C
1.714	Estiramento do grupo carbonila C=O de grupos ácidos carboxílicos

(FECHINE; RABELLO e SOUTO-MAIOR, 2002; EDGE *et al.*, 1996)

4.7.3.1. Microcápsulas aplicadas em substrato têxtil poliéster

Após a impregnação por foulardagem das microcápsulas no tecido foi realizado o FTIR-ATR nas amostras, sendo que na Figura 36 mostra-se a caracterização após o tecido seco.

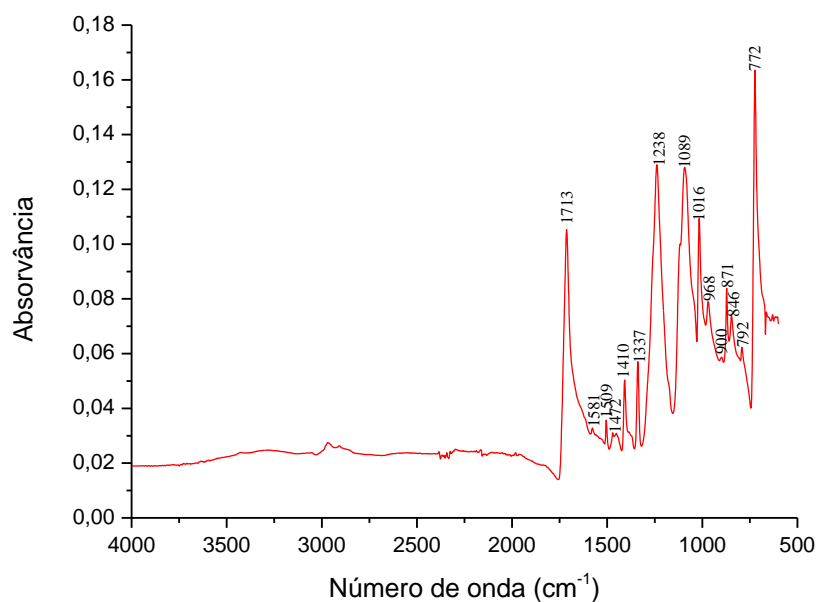


Figura 36 - Espectro na região do infravermelho atenuada (FTIR-ATR) do substrato têxtil 100% PES com acabamento de microcápsulas.

Ao analisar o espectro na região do infravermelho do tecido 100% poliéster com tratamento, Figura 36, e compará-lo com a Figura 35, artigo sem acabamento, verifica-se a presença de novas bandas nas regiões de: 661 e 900 cm^{-1} que são características da ligação CH de grupos aromáticos, presentes na goma arábica. Também observa-se a presença da banda 1.450 cm^{-1} , referente a alcenos aromáticos C=C, presentes na gelatina, mostrando que houve tratamento, apenas superficial sem nenhuma interação.

4.7.3.2. Complexos aplicados em substrato têxtil poliéster

O espectro do tecido de poliéster com acabamento utilizando complexos (β -CD:OC) é mostrado na Figura 37. Este caracteriza-se pelo surgimento da banda 3.286 cm^{-1} característica da ligação OH, banda larga, presente na ciclodextrina.

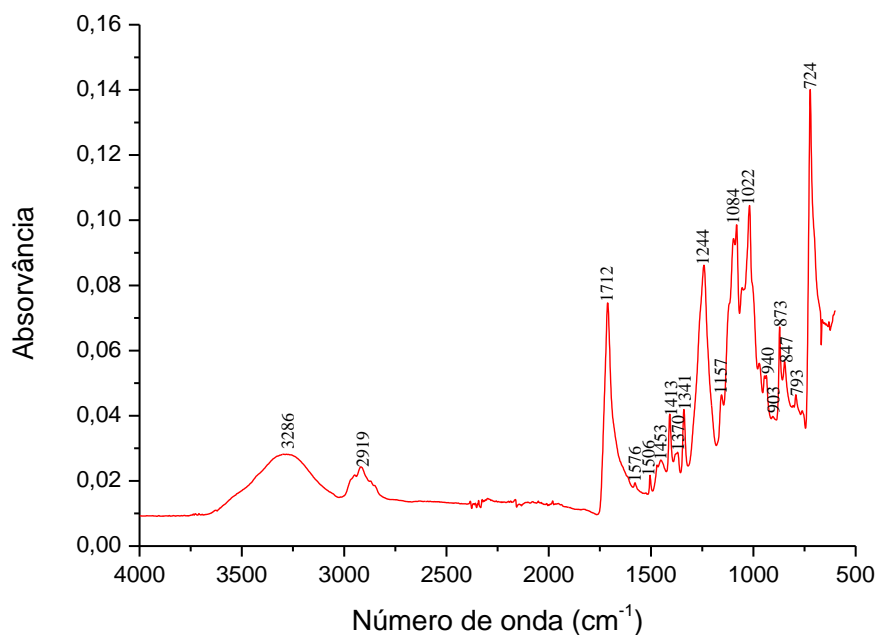


Figura 37 - Espectro na região do infravermelho atenuada (FTIR-ATR) do substrato têxtil 100% PES com acabamento de complexos.

Verifica-se também uma perturbação na vizinhança do esqueleto da molécula, resultando na mudança de intensidade das vibrações das ligações 1.472 e 1.248 cm^{-1} , que têm as intensidades diminuídas e, os picos 1.453 e 1.098 cm^{-1} , que têm as intensidades aumentadas, quando compara-se a Figura 35. Essa mudança ocorre na vibração do estiramento do grupo C-O; deformação do grupo OH e no estiramento do grupo C-O de éster insaturado e aromático. Essa perturbação caracteriza-se como pequenas mudanças superficiais.

4.8. QUANTIFICAÇÃO E AJUSTE MATEMÁTICO DA LIBERAÇÃO CONTROLADA DO OC

Nesta subsecção serão descritos e analisados os ajustes dos sistemas de liberação a partir dos substratos têxteis lã, algodão e poliéster nas condições experimentais água a 37 °C , pH 7,4 sob agitação. Muitos modelos matemáticos foram desenvolvidos com o objetivo de descrever a liberação de princípio ativo, embora, os mais frequentemente

usados são os de Higuchi (1963) e Korsmeyer-Peppas (1985) (MANADAS; PINA e VEIGA, 2002). Neste trabalho, também, foi aplicado o modelo de Higuchi-ordem zero (Tabela 6) para verificar se havia uma liberação inicial.

Para que se possa analisar quantitativamente as cinéticas de liberação do óleo de citronela, procedeu-se ao ajuste dos dados experimentais à função de Higuchi-ordem zero (Equação 12), Higuchi (Equação 5) e Korsmeyer-Peppas (Equação 7). Os ajustes foram realizados com o *software* OriginPro 8.5.1.

De forma geral, em todos os casos, quando se utilizou o modelo Higuchi-ordem zero, ficou claro que o baixo valor de K_0 , da ordem de 10^{-2} indica a tendência a zero do valor, não influenciando na liberação. Além disso, o valor negativo não condiz com a liberação, e o ajuste realizado tem apenas significado matemático, não aplicável. Assim que, apenas os modelos de Higuchi e Korsmeyer-Peppas serão analisados.

4.8.1. Acabamento com microcápsulas

4.8.1.1. Substrato têxtil lã

Ao analisar a Figura 38 pode-se observar que o processo de liberação do óleo essencial de citronela em WO ocorre em dois passos distintos, com um intervalo de tempo em que não há qualquer tipo de liberação, de 90 a 230 minutos. No primeiro estágio de liberação ocorre a liberação do óleo que está livre na superfície do tecido e parcialmente o óleo contido nas microcápsulas, dessa forma, neste primeiro momento se tem a liberação realizada em uma superfície plana. Já o segundo passo de liberação corresponde apenas ao óleo microencapsulado, assim sendo, liberação por esferas.

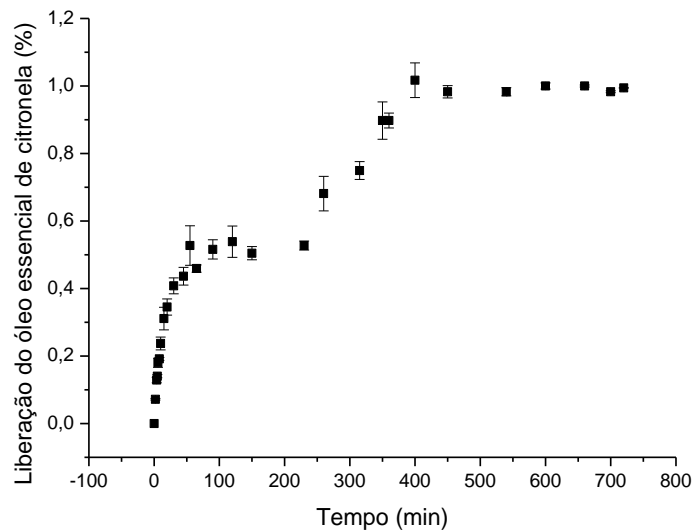
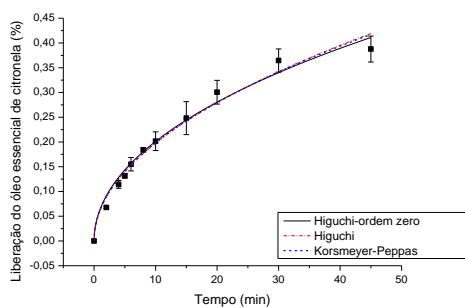
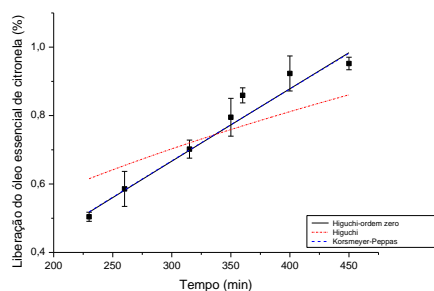


Figura 38 - Perfil de liberação *in vitro* do óleo essencial de citronela livre e microencapsulado em água, à temperatura de 37 °C aplicado em substrato têxtil WO.

Devido ao perfil ter apresentado duas regiões distintas de liberação fez-se os ajustes em cada uma destas. A primeira etapa é mostrada na Figura 39(a) e a segunda etapa na Figura 39(b). Já na Tabela 23 são apresentados os parâmetros resultantes dos ajustes de Higuchi-ordem zero (Equação 12), Higuchi (Equação 5) e Korsmeyer-Peppas (Equação 7)



(a)



(b)

Figura 39 - Modelagem do perfil de liberação do óleo essencial de citronela aplicado em substrato têxtil WO utilizando o modelo de Higuchi-ordem zero, Higuchi e Korsmeyer-Peppas: (a) primeira etapa e (b) segunda etapa de liberação.

Da análise dos referidos dados pode-se verificar que na primeira etapa ocorre a liberação de cerca de 40% do óleo essencial com constante cinética de, aproximadamente, $0,06 \text{ min}^{-1}$, Tabela 23, independente do modelo ajustado.

Tabela 23 – Parâmetros de modelagem da liberação controlada do óleo essencial de citronela aplicado em WO.

MODELO	VARIÁVEIS	PRIMEIRA ETAPA	SEGUNDA ETAPA
Higuchi-ordem zero	R²	0,9812	0,9661
	K₀(10⁻²)	-0,065±0,0862	0,0020±0,0003
	K_{H0}	0,0657±0,0044	0,0034±0,0061
Higuchi	R²	0,9820	0,7558
	K_H	0,0625±0,0013	0,0406±0,0022
	D_f(10⁻²)	0,0767±0,0032	0,0324±0,0022
Korsmeyer-Peppas	R²	0,9800	0,9667
	K_{KP}	0,06367±0,0058	0,0029±0,0001
	n	0,4930±0,0291	0,9516±0,07326

Verifica-se, ainda, na Tabelas 23, que as respectivas funções utilizadas são adequadas para o ajuste dos resultados experimentais do artigo de lã, pois todas apresentam coeficientes de determinação $\geq 0,9800$ na primeira etapa. Dentre os ajustes o que apresenta maior correlação é o modelo de Higuchi com $R=0,9820$, indicando que nesta primeira etapa a liberação ocorre seguindo o mecanismo Fickiano.

Ghasemnejad e colaboradores (2015) mostram em seu trabalho, estudo da liberação controlada de nanopartículas de sílica, no qual a liberação apresenta mecanismo Fickiano. Estes autores apontam que este mecanismo depende puramente da difusão, que de acordo com Surathi e Karbhari (2006) neste tipo de mecanismo se tem a velocidade de difusão do princípio ativo inferior à mobilidade do segmento da cadeia polimérica, por isso o mecanismo depende apenas da difusão. O que ocorreu neste caso, pois a fibra de lã, por ser com características hidrofóbica, não tem alta afinidade com a água, não havendo mobilidade das suas cadeias.

Com relação à segunda etapa de liberação, o modelo que apresenta o melhor ajuste matemático é o de Korsmeyer-Peppas com $R^2= 0,9667$ e ao analisar o expoente n ,

da equação de Korsmeyer-Peppas, verifica-se que há uma mudança de mecanismo quando comparado à primeira etapa. Indicando mecanismo de difusão não-Fickiana, que de acordo com Surathi e Karbhari (2006) este mecanismo mostra que a velocidade de difusão é superior à mobilidade do segmento da cadeia polimérica, favorecendo o processo de erosão.

4.8.1.2. Substrato têxtil algodão

O perfil de liberação do OC em substrato têxtil algodão é mostrado na Figura 40. Neste caso, a análise da liberação foi realizada em uma única etapa.

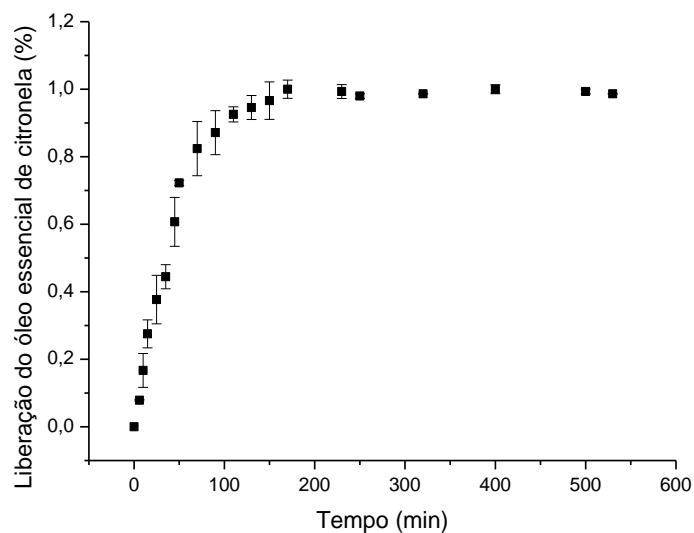


Figura 40 - Perfil de liberação *in vitro* do óleo essencial de citronela livre e microencapsulado em água, à temperatura de 37 °C aplicado em substrato têxtil CO.

Na Figura 41 realizou-se o ajuste cinético de liberação controlada para apenas uma etapa.

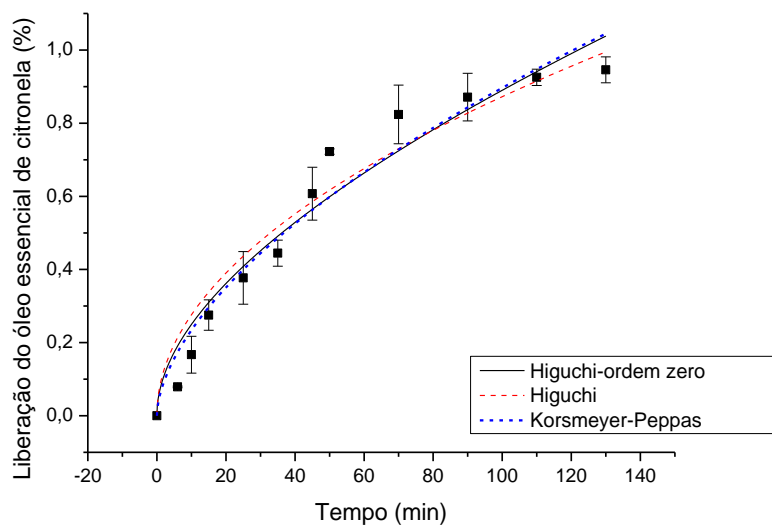


Figura 41 - Modelagem do perfil de liberação do óleo essencial de citronela livre e microencapsulado aplicado em substrato têxtil CO utilizando o modelo de Higuchi-ordem zero, Higuchi e Korsmeier-Peppas.

Na Tabela 24 são apresentados os resultados dos ajustes para os modelos de Higuchi-ordem zero, Higuchi e Korsmeier-Peppas.

Tabela 24 - Parâmetros de modelagem da liberação controlada do óleo essencial de citronela livre e microencapsulado aplicado em CO em única etapa.

MODELO	VARIÁVEIS	ETAPA ÚNICA
Higuchi-ordem zero	R^2	0,9482
	$K_0(10^{-2})$	$0,1500 \pm 0,1400$
	K_{H0}	$0,0743 \pm 0,0126$
Higuchi	R^2	0,9476
	K_H	$0,0873 \pm 0,0032$
	$D_f(10^{-2})$	$0,1496 \pm 0,0110$
Korsmeier-Peppas	R^2	0,9540
	K_{KP}	$0,0611 \pm 0,0015$
	N	$0,5833 \pm 0,0573$

De forma geral, o melhor ajuste da cinético continua sendo realizado pelo modelo de Korsmeier-Peppas, com $R^2=0,9540$. O valor do expoente n , $0,5833 \pm 0,0573$,

indicando difusão anômala para superfície plana ($0,5 < n < 1,0$), que de acordo com Manadas, Pina e Veigas (2002) este mecanismo envolve mais de um tipo de liberação, sendo influenciado pelo relaxamento polimérico da matriz.

Isso fica evidente, pois a fibra de algodão é uma fibra hidrofílica que ao entrar em contato com a água intumescce (SALEM, 2010), provocando o relaxamento das cadeias e fazendo com que a água não fique disponível tão facilmente para a liberação, ou seja, a matriz têxtil tem mais afinidade pela água e, intumescce.

4.8.1.3. Substrato têxtil poliéster

O perfil de liberação do óleo essencial aplicado no tecido 100% poliéster é mostrado na Figura 42. Como no caso da análise feita na matriz têxtil algodão, em uma única liberação.

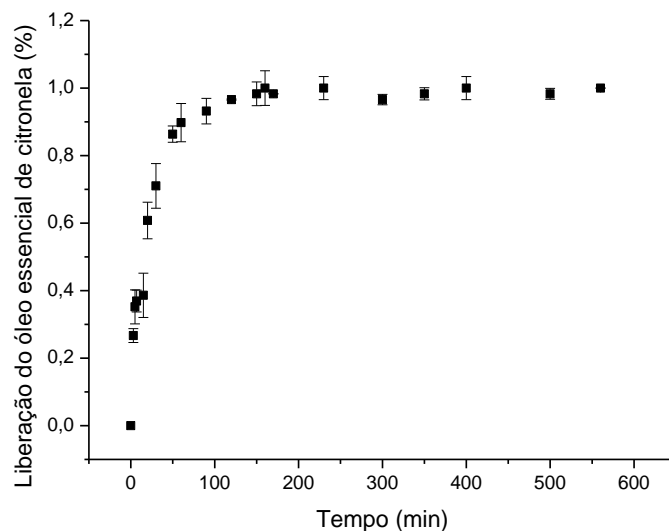


Figura 42 - Perfil de liberação *in vitro* do óleo essencial de citronela livre e microencapsulado em água, à temperatura de 37 °C aplicado em substrato têxtil PES.

Verifica-se que nos primeiros 15 minutos, ocorre a liberação de cerca de 40% do princípio ativo, assim como no caso das outras matrizes têxteis, no entanto em tempo mais curto. A Figura 43 apresenta a etapa de liberação e os ajustes cinéticos utilizando os modelos de Higuchi-ordem zero, Higuchi e Korsmeyer-peppas.

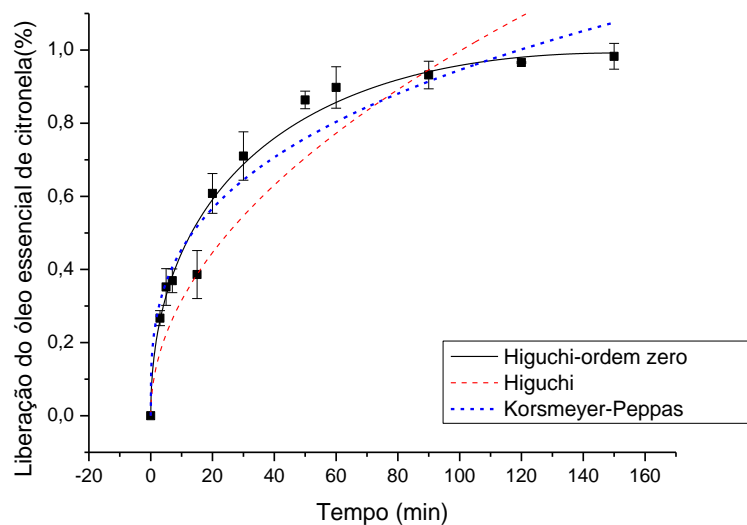


Figura 43 - Modelagem do perfil de liberação do óleo essencial de citronela livre e microencapsulado aplicado em substrato têxtil PES utilizando o modelo de Higuchi-ordem zero, Higuchi e Korsmeyer-Peppas.

A Tabela 25 apresenta os resultados dos ajustes propostos utilizando os modelos de Higuchi-ordem zero, Higuchi e Korsmeyer-Peppas.

Tabela 25 – Parâmetros de modelagem da liberação controlada do óleo essencial de citronela livre e microencapsulado aplicado em PES, em única etapa.

MODELO	VARIÁVEIS	ETAPA ÚNICA
Higuchi-ordem zero	R^2	0,9760
	K_0	$-0,0066 \pm 0,0008$
	K_{H0}	$0,1616 \pm 0,0078$
Higuchi	R^2	0,8291
	K_H	$0,0997 \pm 0,0058$
	$D_f(10^{-2})$	$0,1952 \pm 0,0227$
Korsmeyer-Peppas	R^2	0,9477
	K_{KP}	$0,2189 \pm 0,0304$
	N	$0,3177 \pm 0,0329$

Dos modelos utilizados o ajuste realizado por Higuchi-ordem zero apresenta-se com o melhor coeficiente de determinação, 0,9760, no entanto, a constante negativa

impede sua empregabilidade. Dessa forma o modelo de Korsmeyer-Peppas é o que apresenta melhor $R^2=0,9477$.

O mecanismo apresentado ao analisar o valor do expoente n , $0,3177 \pm 0,0329$, mostrando que o mecanismo de liberação é Fickiano, dependendo apenas da difusão.

A fibra de poliéster é uma das fibras mais hidrófobas (FITÉ, 1995), o contato com a água não provoca o inchamento e deslizamento intercadeias. Sóti e colaboradores (2015) mostram em seu trabalho que a hidrofobicidade da matriz pode mudar os mecanismos de liberação, além de influenciar na constante de liberação.

Dentro desta ótica, a constante cinética de liberação de aproximadamente $0,22 \text{ min}^{-1}$, mostra a falta de interação entre acabamento e têxtil, que pode ser explicada por Salem (2010) devido ao fato da fibra de poliéster não realizar nenhum tipo de interação com a microcápsula, ocorrendo, assim, a repulsão destas o que facilita sua saída.

Carreras e colaboradores (2013) mostram em seu trabalho que as microcápsulas aplicadas em poliéster apresentam a maior constante cinética de $2,90 \text{ min}^{-1}$, enquanto para o algodão a constante cinética foi de $0,09 \text{ min}^{-1}$, mostrando a baixa interação do poliéster e do acabamento, assim como observado neste trabalho.

4.8.2. Acabamento com complexos

4.8.2.1. Substrato têxtil lã

O perfil de liberação do OC em substrato têxtil lã com acabamento de complexos formados por β -CD e OC é mostrado na Figura 44.

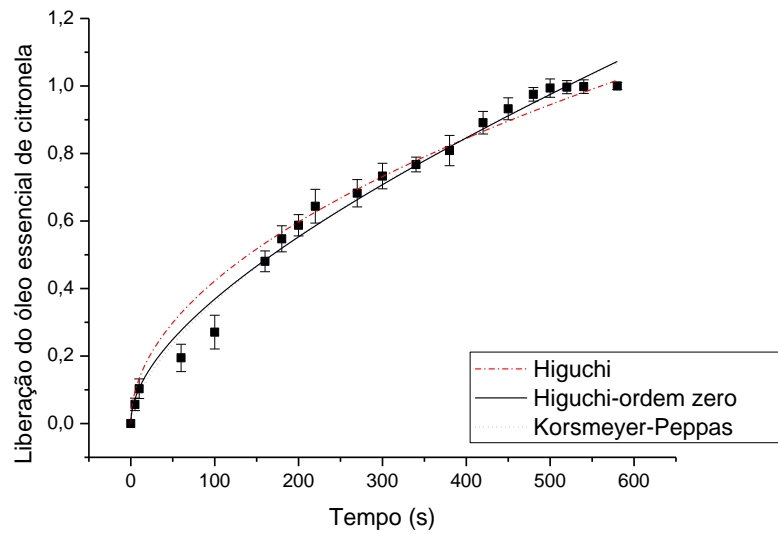


Figura 44 - Modelagem do perfil de liberação do óleo essencial de citronela livre e complexado aplicado em substrato têxtil WO utilizando o modelo de Higuchi-ordem zero, Higuchi e Korsmeier-Peppas.

A Tabela 26 apresenta os resultados dos ajustes cinéticos utilizando os modelos de Higuchi-ordem zero, Higuchi e Korsmeier-Peppas.

Tabela 26 – Parâmetros de modelagem da liberação controlada do óleo essencial de citronela livre e complexado aplicado em WO.

MODELO	VARIÁVEIS	ETAPA ÚNICA
Higuchi-ordem zero	R^2	0,9855
	K_0	$0,0006 \pm 0,0001$
	K_{H0}	$0,02314 \pm 0,0029$
Higuchi	R^2	0,9751
	K_H	$0,0422 \pm 0,0007$
	$D_f(10^{-3})$	$0,3500 \pm 0,0116$
Korsmeier-Peppas	R^2	0,9877
	K_{KP}	$0,0213 \pm 0,0035$
	n	$0,6166 \pm 0,0275$

D é o coeficiente de transporte mássico com relação a espessura do tecido (D/δ^2) , expresso em s^{-1} .

Dentre os ajustes realizados o que apresenta melhor coeficiente de determinação é o modelo de Korsmeyer-Peppas, 0,9877. Observa-se que o valor do expoente n , $0,6166 \pm 0,0275$, indica mecanismo de difusão anômalo ($0,45 < n < 0,89$) para a geometria cilíndrica, formato este das ciclodextrinas visto na Figura 19. O mecanismo anômalo é explicado pelo fato da ciclodextrina em água intumescer, o que de acordo com Surathi e Karbhari (2006) é visto como mecanismo anômalo devido à difusão e à mobilidade da cadeia apresentarem mesma velocidade.

Outro ponto a se destacar é que as ciclodextrinas em meio aquoso aumentam a solubilidade do agente hospedeiro (MATIOLI, MORAES e ZANIN, 2000) o que facilitou a saída do óleo da superfície do têxtil, como pode ser observado na Figura 46 a alta liberação em um tempo curto.

4.8.2.2. Substrato têxtil algodão

O perfil de liberação do OC em substrato têxtil algodão com acabamento de complexos formados por β -CD e OC é mostrado na Figura 45.

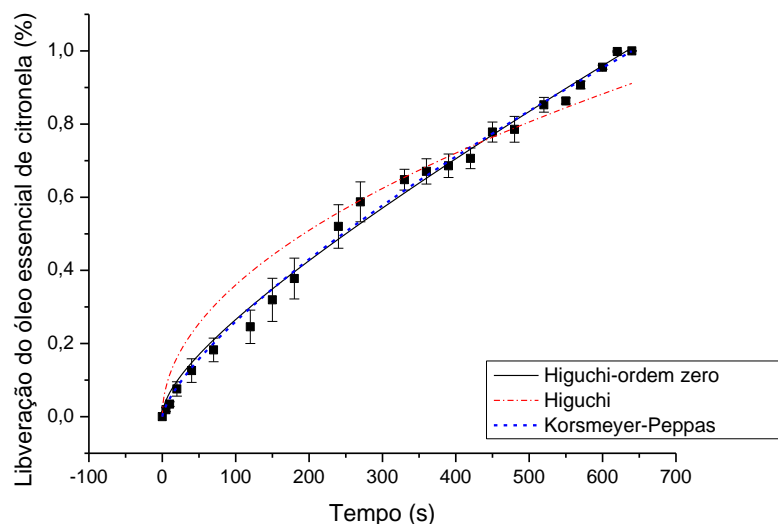


Figura 45 - Modelagem do perfil de liberação do óleo essencial de citronela livre e microencapsulado aplicado em substrato têxtil CO utilizando o modelo de Higuchi-ordem zero, Higuchi e Korsmeyer-Peppas

A Tabela 27 apresenta os resultados dos ajustes cinéticos utilizando os modelos de Higuchi-ordem zero, Higuchi e Korsmeyer-Peppas.

Tabela 27 – Parâmetros de modelagem da liberação controlada do óleo essencial de citronela livre e complexado aplicado em CO.

MODELO	VARIÁVEIS	ETAPA ÚNICA
Higuchi-ordem zero	R²	0,9936
	K₀(10⁻⁴)	8,810±0,7806
	K_{H0}	0,0163±0,0017
Higuchi	R²	0,9540
	K_H	0,0360±0,0009
	D_f(10⁻³)	0,2540±0,0127
Korsmeyer-Peppas	R²	0,9951
	K_{KP}	0,0083±0,0001
	n	0,7414±0,0202

D é o coeficiente de transporte mássico com relação a espessura do tecido (D/δ^2), expresso em s⁻¹.

Assim como no caso da aplicação de complexos em lã, o melhor ajuste foi realizado pelo modelo proposto por Korsmeyer-Peppas, com R²=0,9951. Neste caso também se tem como mecanismo difusão anômala, 0,7414±0,0202. No entanto, o que se pode destacar, quando se compara a cinética de liberação do óleo essencial livre e complexado aplicado à lã e ao algodão, é que a constante cinética deste último é de 0,0083 s⁻¹, Tabela 27, e do algodão de 0,0213 s⁻¹ (Tabela26), indicando a maior interação entre CD e o tecido de algodão, assim como apresentado na seção 4.7.

4.8.2.3. Substrato têxtil poliéster

O perfil de liberação do substrato têxtil poliéster com acabamento de complexos formados por β-CD e OC é mostrado na Figura 46.

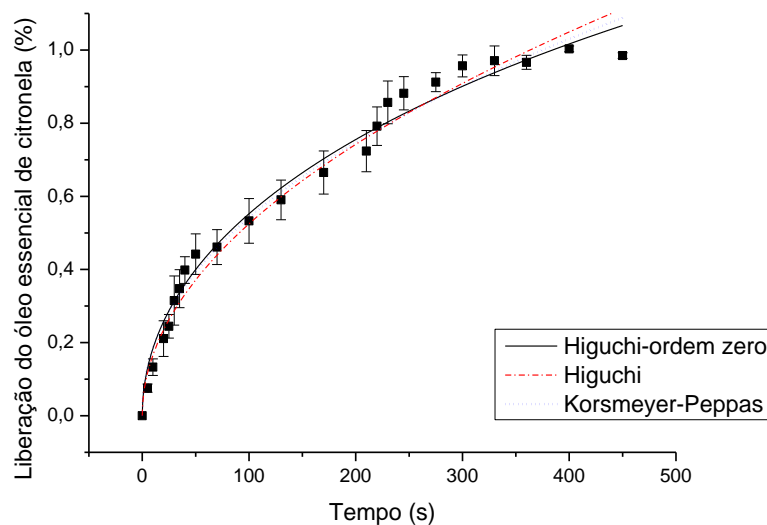


Figura 46 - Modelagem do perfil de liberação do óleo essencial de citronela livre e microencapsulado aplicado em substrato têxtil PES utilizando o modelo de Higuchi-ordem zero, Higuchi e Korsmeier-Peppas.

A Tabela 28 apresenta os resultados dos ajustes cinéticos utilizando os modelos de Higuchi-ordem zero, Higuchi e Korsmeier-Peppas.

Tabela 28 – Parâmetros de modelagem da liberação controlada do óleo essencial de citronela livre e complexado aplicado em PES.

MODELO	VARIÁVEIS	ETAPA ÚNICA
Higuchi-ordem zero	R²	0,9834
	K₀(10⁻⁴)	-4,397±1,733
	K_{H0}	0,0596±0,0029
Higuchi	R²	0,9793
	K_H	0,0523±0,0008
	D_f(10⁻³)	0,5370±0,0164
Korsmeier-Peppas	R²	0,9811
	K_{KP}	0,0640±0,0072
	n	0,4639±0,0202

D é o coeficiente de transporte mássico com relação a espessura do tecido (D/δ^2), expresso em s⁻¹.

O ajuste que apresenta melhor coeficiente de determinação é o modelo de Higuchi-ordem zero, 0,9834, no entanto este apresenta alto desvio associado e valor de constante cinética negativa. Assim sendo, o modelo de Korsmeyer-Peppas apresentou $R^2=0,9811$, sendo o melhor. O valor do expoente n , $0,4639 \pm 0,0202$, indica mecanismo de difusão anômalo ($0,45 < n < 0,89$), mesmo mecanismo apresentado quando se utilizou lã e algodão como matriz têxteis.

Entretanto, pode-se perceber que o grau de hidrofobicidade (PES>WO>CO) influenciou, em termos absolutos, o valor do expoente n , $n_{PES}= 0,4639 \pm 0,0202$, $n_{WO}= 0,6166 \pm 0,0275$ e $n_{CO}=0,7414 \pm 0,0202$, mostrando, mais uma vez, que a hidrofobicidade apontada por Sóti e colaboradores (2015) influencia no mecanismo de liberação.

4.9. ÍNDICE DE BRANCURA CIE WI E DETERMINAÇÃO DA COR

Nesta seção será apresentado o índice de brancura das amostras antes do processo de acabamento e após, utilizando a metodologia descrita na seção 3.2.7. Vale ressaltar que os acabamentos, microcápsulas e complexos, foram realizados com a máxima concentração. Dessa forma, será apresentado o valor máximo que se pode desviar do índice de brancura CIE WI e a cor do artigo antes e pós acabamento.

4.9.1. Índice de brancura substratos têxteis lã

A Tabela 29 apresenta os valores de brancura CIE WI do artigo 100% lã com acabamento de microcápsulas.

Tabela 29 – Parâmetros do índice de brancura CIE WI tecido de lã.

TECIDO	BRANCURA (CIE WI)	VALOR DE DESVIO DE TOM (T _w)
Sem acabamento	27,18	-3,03
Com acabamento de microcápsulas	-14,28	-9,09

Observa-se, Tabela 29, que o artigo 100% lã sem acabamento apresenta valor de CIE WI de 27,18, mostrando que o artigo não havia passado por nenhum processo de

branqueamento como mostrado por Sonaje e Chougule (2013). O desvio de tom de -3,03 da fibra natural mostra-a ligeiramente mais vermelha e violeta do que o branco ideal devido à sua coloração natural.

Já, com relação ao tecido de lã que foi submetido a aplicação das microcápsulas, este apresentou aumento na tonalidade negativa com $WI = -14,28$, caracterizando o aumento de tom na direção vermelho violeta de acordo com o modelo CIElab (LADCHUMANANANDASIVAN, 2002) e como percebido no valor de $T_{w10} = -9,09$, Lin, Shamey e Hinks (2012) indicam deslocamento de tom vermelho. Essa mudança provocada na cor é mostrada na Figura 47 sob iluminante D_{65} , A_{10} e F_{02} respectivamente

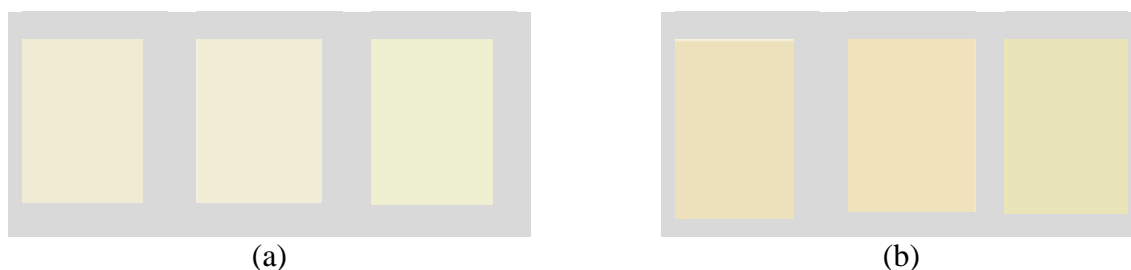


Figura 47 - Cor do substrato têxtil modelo CIElab, espectro de remissão: (a) sem realizar o acabamento e (b) com o acabamento de microcápsulas sob iluminante D_{65} , A_{10} e F_{02} .

Percebe-se que após o acabamento o artigo apresentou-se mais escuro, mais saturado e vermelho, o que corresponde à análise de brancura apontada pela Tabela 29 e, assim como Chalco-Sandoval e colaboradores (2015) mostram em seu trabalho que as microcápsulas produzidas, quando aplicadas em uma matriz fibrosa, provocam mudança nas coordenadas de luminosidade, saturação e tom.

A Tabela 30 apresenta os valores do índice de brancura CIE WI realizadas no substrato de lã.

Tabela 30 – Parâmetros do índice de brancura CIE WI tecido de lã acabados com ciclodextrina.

TECIDO	BRANCURA (CIE WI)	VALOR DE DESVIO DE TOM (T_w)
Sem acabamento	27,18	-3,03
Com acabamento de β -CD	47,13	-2,94

Neste caso, diferentemente do acabamento com microcápsulas, quando aplica-se os complexos há uma melhora no índice de brancura CIE WI, apresentando uma variação de 19,95, apresentando valor de WI = 47,13 caracterizando uma aproximação do branco ideal. Essa melhora está relacionada com a influência da cor da ciclodextrina, branca, na cor resultante devido à reflexão da luz. O valor de T_w também indica melhora e aproximação do eixo principal do modelo acromático. A Figura 48 apresenta a cor após o acabamento com β -CD sob iluminante D_{65} , A10 e F_{02} respectivamente.

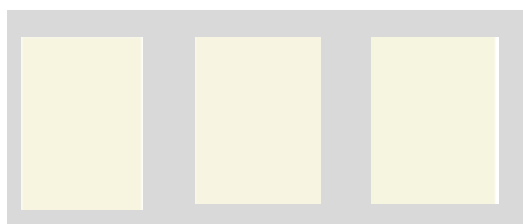


Figura 48 - Cor do substrato têxtil modelo CIElab, espectro de remissão com o acabamento de β -ciclodextrina, sob iluminante D_{65} , A10 e F_{02} .

Ao observar a Figura 48 percebe-se que após o acabamento o artigo se tornou mais claro e menos saturado, isso ocorre devido à brancura da ciclodextrina, como já mencionado, tornando-se assim uma amostra branca com pequeno valor de tom avermelhado.

Dessa forma, a análise do índice de brancura CIE WI no artigo têxtil lã aponta que a cor das microcápsulas devem ser levadas em consideração devido o desvio na região tonal. Diferentemente do acabamento com complexos, que pode corrigir distorções de cores, principalmente se o objetivo final é ter artigos brancos.

4.9.2. Índice de brancura substratos têxteis algodão

No caso do tecido 100% CO tem-se os resultados do índice de brancura CIE WI expressos na Tabela 31.

Tabela 31 – Parâmetros do Índice de brancura CIE WI tecido de algodão.

TECIDO	BRANCURA (CIE WI)	VALOR DE DESVIO DE TOM (T_w)
Sem acabamento	95,05	0,25

Verifica-se que o tecido de algodão sem acabamento pode ser considerado branco, alvejado (fluorescência), com um pequeno vestígio de azul-verde, pois de acordo com Sonaje e Chougule (2013) a fibra de algodão *in natura* apresenta coloração avermelhada. Após a aplicação do acabamento há uma redução do índice de brancura, variação de -22,37, as microcápsulas por terem cor, absorvem a luminosidade, diminuindo o valor de CIE WI. No entanto, a amostra ainda pode ser considerada branca. Com relação a T_w verifica-se uma pequena variação de -1,26, indicando, em princípio, um leve tom de azul, passando para um avermelhado-violeta, que não comprometem a brancura.

Fato este que fica evidente na Figura 49 quando as cores são mostradas sob iluminante D_{65} , A_{10} e F_{02} respectivamente.

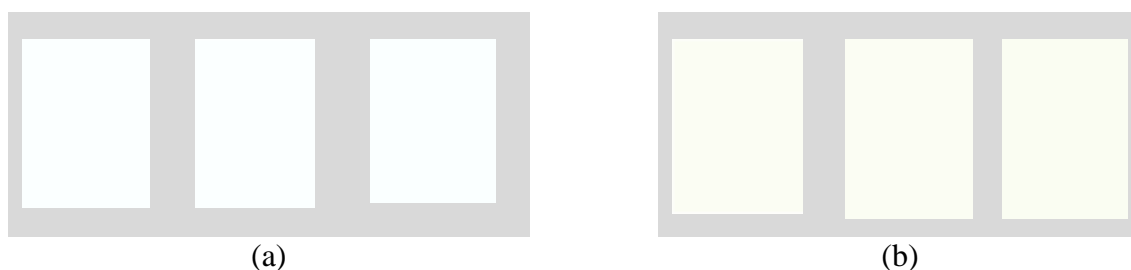


Figura 49 - Cor do substrato têxtil modelo CIElab, espectro de remissão: (a) sem realizar o acabamento e (b) com o acabamento de microcápsulas sob iluminante D_{65} , A_{10} e F_{02} .

Com a realização do acabamento o artigo têxtil se tornou mais escuro, mais saturado e mais amarelado, como se pode notar na Figura 49. Assim, perdeu a característica azulada promovida pelo alvejamento (CEGARRA, 1997).

A Tabela 32 mostra os parâmetros do índice de brancura CIE WI do artigo têxtil algodão após a aplicação de óleo essencial de citronela complexado por β -CD.

Tabela 32 – Parâmetros do índice de brancura CIE WI tecido de lã acabados com ciclodextrina.

TECIDO	BRANCURA (CIE WI)	VALOR DE DESVIO DE TOM (T_w)
--------	----------------------	-------------------------------------

Sem acabamento	95,05	0,25
Com acabamento de β-CD	98,07	0,15

Fica evidente, mesmo efeito provocado na lã, que a utilização da ciclodextrina aumento o índice de brancura CIE WI da amostra, variação de 3,03. Ainda, percebe-se que há uma diminuição dos vestígios de azul-verde, aproximando a amostra do branco ideal. A Figura 50 mostra a cor obtida após a aplicação do acabamento têxtil, sob iluminante D₆₅, A10 e F₀₂ respectivamente.

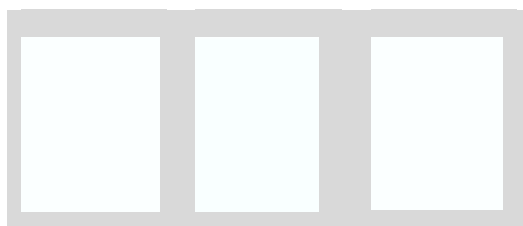


Figura 50 - Cor do substrato têxtil modelo CIElab, espectro de remissão com o acabamento de β -ciclodextrina, sob iluminante D₆₅, A10 e F₀₂.

A utilização da ciclodextrina como acabamento promoveu o efeito de tornar o tecido mais claro e menos saturado, isso, devido à CD apresentar-se branca, o que permite a maior reflexão da luz, modificando a resultante da cor.

A análise do índice de brancura CIE WI no artigo têxtil algodão após o acabamento com microcápsulas indica que este ainda pode ser considerado branco, assim como o acabamento com complexos, sendo assim, menos evidente, em termos colorimétricos, do que nos artigos de lã, o que torna este acabamento melhor em artigos de CO.

4.9.3. Índice de brancura substrato têxteis poliéster

O índice de brancura CIE WI do artigo têxtil de poliéster, sem acabamento e com o acabamento de microcápsulas é apresentado na Tabela 33.

Tabela 33 – Parâmetros do índice de brancura CIE WI do tecido de poliéster, sem acabamento e acabado com ciclodextrina.

TECIDO	BRANCURA (CIE WI)	VALOR DE DESVIO DE TOM (T _w)
Sem acabamento	91,69	0,30
Com acabamento de microcápsulas	61,67	-0,98

Observa-se que as microcápsulas influenciam na cor, assim como nas outras amostras, fazendo com que ocorra a diminuição do índice de brancura CIE WI, variação de -30,01, o que significa um aumento na tonalidade amarela na amostra. E ainda, a amostra deixa de ter vestígios azul-verde e passa a ter um desvio de tom amarelo.

Neste contexto, se pode observar na Figura 51 que apresenta o tecido sem acabamento (a) e o tecido após o acabamento (b) sob os iluminantes D₆₅, A10 e F₀₂ respectivamente.



Figura 51 - Cor do substrato têxtil modelo CIElab, espectro de remissão: (a) sem realizar o acabamento e (b) com o acabamento de microcápsulas, sob iluminante D₆₅, A10 e F₀₂.

Nota-se que após a aplicação do acabamento, microcápsulas, o tecido apresentou-se mais escuro, com maior saturação e mais amarelo, Figura 51. Essa mudança de cor é provocada pela resultante entre a tonalidade azul, que já tem o tecido, com a inserção das microcápsulas que são de tonalidade amarela, resultando no maior índice de brancura, como apresentado por Valldeperas e Martín (2005).

A Tabela 34 apresenta os resultados de índice de brancura CIE WI após a aplicação dos complexos de β -CD e óleo essencial de citronela.

Tabela 34 – Parâmetros do índice de brancura CIE WI do tecido de poliéster, sem acabamento e acabado com ciclodextrina.

TECIDO	BRANCURA (CIE WI)	VALOR DE DESVIO DE TOM (T _w)
Sem acabamento	91,69	0,30
Com acabamento de β -CD	90,19	-0,04

A interação da ciclodextrina com o artigo 100% poliéster reduziu o índice de brancura CIE WI da amostra, variação de -1,50. No entanto, deixou-o com menor desvio de tom, próximo a coordenada acromática.

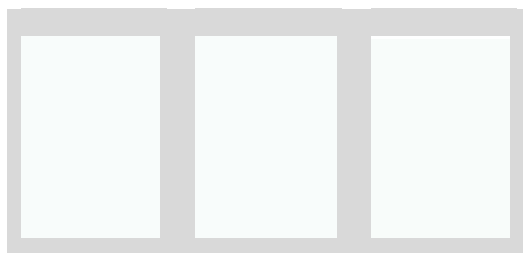


Figura 52 - Cor do substrato têxtil modelo CIElab, espectro de remissão com o acabamento de β -ciclodextrina, sob iluminante D₆₅, A10 e F₀₂.

A Figura 52 apresenta a cor do artigo após a aplicação dos complexos, observa-se que a amostra está mais clara e com maior saturação. No entanto é muito semelhante à amostra sem o acabamento.

A análise do índice de brancura CIE WI no artigo têxtil poliéster mostrou que tanto o acabamento utilizando microcápsulas, quanto o acabamento com complexos provocam pouca mudança em termos tonais no artigo. Essa pequena mudança indica que este ainda pode ser considerado branco, sendo assim, em termos colorimétricos, os acabamentos não mudarão a cor inicial do tecido.

CAPÍTULO V

CONCLUSÃO

Os resultados aqui obtidos mostram que tanto as microcápsulas, quanto os complexos puderam ser obtidos com as metodologias propostas, como visto nos resultados da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia óptica. Também pôde-se verificar pela espectroscopia na região do infra-vermelho (FTIR) o surgimento de novas interações: grupos amina, microcápsulas e grupo aldeído nos complexos, evidenciando a eficiência dos processos. Outra caracterização realizada que auxiliou na verificação de eficiência foi a análise térmica (TG), que indicou uma nova região de estágio de decomposição da matéria das microcápsulas e a formação dos complexos.

A presença de novos grupos químicos e o desaparecimento de outras bandas verificadas pelo FTIR-ATR nos tecidos após os acabamentos, mostraram que a melhor aplicação sobre substrato têxtil ocorreu no tecido de CO, tanto quando utilizou-se microcápsulas, quanto complexos. Ainda percebeu-se a falta de interação dos acabamentos com o tecido de PES, devido a pequenas mudanças no espectrograma.

A realização da cinética de liberação forneceu os mecanismos de liberação de cada têxtil, com isso verificou-se que a matriz têxtil influencia o tipo de mecanismo. No caso das microcápsulas pode-se destacar o mecanismo Fickiano para o PES devido sua alta hidrofobicidade e o mecanismo anômalo para o tecido de CO por este ser hidrofílico. Já com relação ao acabamento utilizando complexos, verificou que em todos os casos o mecanismo foi anômalo, devido as características estruturais da ciclodextrina. No entanto, a hidrofiliidade influenciou no expoente n da equação de Kormeyer-Peppas, quanto mais hidrófobo, menor era o expoente. Portanto, dependendo das características desejadas, as fibras têxteis podem fornecer diferentes propriedades de liberação.

Com relação a brancura os acabamentos em CO e PES apresentaram baixa variação de tom, indicando que estes podem ser aplicados sem problemas colorimétricos. Já o tecido de WO apresenta variação tonal quando utilizou-se microcápsulas.

O conhecimento adquirido neste estudo indicou que o acabamento utilizando microcápsulas em CO e WO pode ser realizado sem a utilização de ligantes, já no caso da utilização de complexos há a necessidade de um ligante independente do tipo de fibra.

CAPÍTULO VI

SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS

A seguir são apresentadas algumas sugestões de temas que poderão ser estudados dando continuidade a esse trabalho:

- aplicar as microcápsulas por processo de esgotamento e *Pad-cure*;
- aplicar as microcápsulas e complexos em artigos preparados;
- utilizar ciclodextrinas modificadas;
- utilizar microcápsulas com características diferentes e avaliar a liberação;
- utilizar outros métodos de preparação de complexos;
- realizar testes para verificar a constante de equilíbrio da complexação.

CAPÍTULO VII

REFERÊNCIAS

AGUIAR, U. N.; LIMA, S. G.; ROCHA, M. S.; FREITAS, R. M.; OLIVEIRA, T. M.; SILVA, R. M.; MOURA, L. C. B.; ALMEIDA, L. T. G. Preparação e caracterização do complexo de inclusão do óleo essencial de *Croton zehntneri* com β -ciclodextrina. **Química Nova**, v. 37, p. 50-55, 2014.

AKGUN, M. Effect of fabric layers on whiteness and yellowness indices of some polyester fabrics woven with different constructional parameters. **AUTEX Research Journal**, v.1, p. 1-7, 2014.

AL-SHANNAQ, R.; FARID, M.; AL-MUHTASEB, S.; KURDI, J. Emulsion stability and cross-linking of PMMA microcapsules containing phase change materials. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 132, p. 311-318, 2015.

ANDERSEN, F. A.; BUNDGAARD, H. Inclusion complexation of metronidazole with β -cyclodextrin and its depression of anhydrate-hydrate transition in aqueous suspensions. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 19, p. 189 – 197, 1984.

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

ANNAN, N. T.; BORZA, A. D.; HANSEN, L. T. Encapsulation in alginate-coated gelatin microspheres improves survival of the probiotic *Bifidobacterium adolescentis* 15703T during exposure to simulated gastro-intestinal conditions. **Food Research International**, v. 41, p. 184–193, 2008.

ARAÚJO, M. de; CASTRO E. M. de M. **Manual de engenharia têxtil II**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1984, 954 p.

ARSHADY, R. Microspheres and microcapsules: a survey of manufacturing techniques. I: Suspension cross-linking. **Polymer Engineering and Science**, v. 29, p. 1746, 1989.

BAENA, Y.; ARAGÓN, M.; SANDOVAL, P. A.; ROSAS, J. E.; LEÓN, L. F. P. Sistemas osmóticos de administración oral. **Revista Colombiana de Ciências Químicas e Farmacêutica**, v. 35, p. 192-211, 2006.

BAKER, R.W.; LONSDALE, H.S. **Controlled release of biologically active agents**. Plenum Press: Nova Iorque, 1974.p. 15-71.

BAPTISTA, A. C.; BORGES, J. P.; FERREIRA, I. Produção de biobaterias a partir de membranas obtidas pela técnica de eletrofiação. **Ciências & Tecnologia dos Materiais**, 2010, 22: 2-13.

BARBOSA-CÁNOVAS, G. V.; ORTEGA-RIVAS, E.; JULIANO, P.; YAN, H. **Food Powders** - Physical Properties, Processing, and Functionality, Springer US, 2005, 372 p.

BATYCKY, R. P.; HANES, J.; LANGER R. E.; EDWARDS, D. A. A theoretical model of erosion and macromolecular drug release from biodegrading microspheres. **Journal of Pharmaceutical Science**, v. 86, p. 1464-1465, 1997.

BECK, R. C. R.; HAAS, S. E.; GUTERRES, S. S. Nanoparticle-coated organic-inorganic microparticles: experimental design and gastrointestinal tolerance evaluation. **Química Nova**, v. 29, p. 990-996, 2006.

BENDAK, A.; ALLAM, O.G.; EL GABRY, L.K. Treatment of polyamides fabrics with cyclodextrins to improve antimicrobial and thermal stability properties. **The Open Textile Journal**, v. 3, p. 6-13, 2010.

BENDER, H. Production, characterization and application of CDs. **Advances Biotechnological Processes**, v. 6, p. 31-71, 1986.

BENITA, S. **Microencapsulation: Methods and Industrial Applications**. 1^a ed. New York: Taylor & Francis Group, 1996, 784 p.

BEZERRA, F. M.; CROSCATO, G. S.; VALLDEPERAS, J.; LIS, M. J.; CARRERAS, C.; ACUNA, V. Aplicação de microesferas para desenvolvimento de novos acabamentos têxteis. **Química Têxtil**, v. 105, p. 49-58, 2011.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOD, E. N. **Fenômenos de transporte**. Editora: LTC, 2004, 838 p.

BHARGAVA, U.; NITIKA, P.; VIJAYANAND, P. M.; SHAMIM, A. M. Controlled-release mechanisms of fragrances. **Cosmetics & Toiletries**, v. 125, p. 42– 49, 2010.

BHASKARA-AMRIT, U.R.; PRAMOD, B.A.; WARMOESKERKEN, M.C.G. Applications of β -cyclodextrins in textiles. **AUTEX Research Journal**, v. 11, p. 94-101, 2011.

BLANCO, J.; VILLA-JATO, J. L.; OTERO, F.; ANGUIANO, S. Influence of method of preparation on inclusion complexes of naproxen with different cyclodextrins. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, v. 17, p. 943-945, 1991.

BOSNEA, L. A.; MOSCHAKIS, T.; BILIADERIS, C. G. Complex coacervation as a novel microencapsulation technique to improve viability of probiotics under different stress. **Food Bioprocess Technology**, v. 1, p. 1-15, 2014.

BOUTELLIEZ, C. B.; FONTANAY, S.; FINANCE, C.; KEDZIEREWIC, F. Preparation and physicochemical characterization of amoxicillin β -cyclodextrin complexes. **Pharmaceutical Science & Technology**, v. 11, p. 574-581, 2010.

BRICOUT, H.; HAPIOT, F.; PONCHEL, A.; TILLOY, S.; MONFLIER, E. Chemically modified cyclodextrins: an attractive class of supramolecular hosts for the development of aqueous biphasic catalytic processes. **Sustainability**, v. 1, p. 924-945, 2009.

BUSCHMANN, H. J.; DENTER, U.; KNITTEL, D.; SCHOLLMMEYER, E. The use of cyclodextrins in textiles processes – an overview. **Journal of the Textile Institute**, v. 89, p. 554 – 561, 1998.

CAO, F.; GUO, J.; PING, Q. The physicochemical characteristics of freeze-dried scutellarin-cyclodextrin tetracomponent complexes. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, v. 31, p. 747-756, 2005.

CARDAMONE, J. M.; NUNEZ, A.; GARCIA, R. A.; ALDEMA-RAMOS, M. Characterizing wool keratin. **Research Letter**, v. 1, p. 1-5, 2009.

CARPIGNANO, R.; PARLATI, S.; PICCININI, P.; SAVARINO, P.; RITA DE GIORGI, M. e FOCHI, R. Use of β -cyclodextrin in the dyeing of polyester with low environmental impact. **Coloration Technology**, v. 126, p. 201-208, 2010.

CARRERAS, N.; ACUNA, V.; MARTÍ, M.; LIS, M. J. Drug release system of ibuprofen in PCL-microspheres. **Colloid Polymer Science**, v. 291, p. 157-165, 2013.

CEGARRA, J. **Fundamentos y tecnología del blanqueo de materias textiles**. Terrassa: UPC, 1997, 500 p.

CHALCO-SANDOVAL, W.; FABRA, M. J.; LÓPEZ-RÚBIO, A.; LAGARON, J. M. Use of phase change materials to develop electrospun coatings of interest in food packaging applications. **Journal of Food Engineering**, v. 1, p. 1-7, 2015.

CHATTERJEE, S.; SALAÜN, F.; CAMPAGNE, C. Development of multilayer microcapsules by a phase coacervation method based on ionic interactions for textile applications. **Pharmaceutics**, v. 6, p. 281 – 297, 2014.

CHEMSYNTHESIS. Chemical Structure. Disponível em <http://www.chemsynthesis.com/base/chemical-structure-4528.html>. Acesso 12 de jun. 2015.

CHENG, S. Y.; YUEN, M. C. W.; KAN, C. W.; CHEUK, K. K. L.; CHUI, C. H. LAM, K. H. Cosmetic textiles with biological benefits: Gelatin microcapsules containing Vitamin C. **International Journal of Molecular Medicine**, v. 24, p. 411-419, 2009.

CHINTA, S. K.; POOJA, P. W. Use of microencapsulation in textiles. **Indian Journal of Engineering**, v. 3, p. 37-40, 2013.

CHOW, D.; KARARA, A. Characterization, dissolution and bioavailability in rats of ibuprofen-b-cyclodextrin complex system. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 28, p. 95-101, 1986.

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

CIRRI, M.; MAESTRELLI, F.; ORLANDINI, S.; FURLANETTO, S.; PINZAUTI, S.; MURA, P. Determination of stability constant values of flurbiprofen-cyclodextrin complexes using different techniques. **Journal Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 37, p. 995-1002, 2005.

CONNORS, K. A. The stability of cyclodextrin complexes in solution. **Chemical Reviews**, v. 97, p. 325-357, 1997.

COSTA, P. J. C. Avaliação *in vitro* da lioequivalência de formulações farmacêuticas. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 38, p. 141-153, 2002.

COSTA, P.; LOBO, J. M. S. Modeling and comparison of dissolution profiles. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 13, p. 123-133, 2001.

DAS, S.K.; DAVID, S.R.N.; RAJABALAYA, R.; MUKHOPADHYAY, H.K.; HALDER, T.; PALANISAMY, M.; KHANAM, J.; NANDA, A. Microencapsulation techniques and its practice. **International Journal Pharmaceutical Science and Technology**, v. 6, p. 1 – 23, 2011.

DASH, S.; MURTHY, P. N.; NATH, L.; CHOWDHURY, P. Kinetic modeling on drug release from controlled drug delivery systems. **Acta Poloniae Pharmaceutica**, v. 67, p. 217-223, 2010.

DE KRUIF, C. G.; WEINBRECK, F.; DE VRIES, R. Complex coacervation of proteins and anionic polysaccharides. **Current Opinon in Colloid Interface Science**, v. 9: 340-349, 2004.

DEHABADI, V. A.; BUSCHMANN, H.; GUTMANN, J. S. A novel approach for fixation of β -cyclodextrin on cotton fabrics. **Journal Inclusion Phenomena Macrocyclic Chemical**, v. 1, p. 1-6, 2013.

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

DESAI, K.G.H.; PARK, H.J. Recent developments in microencapsulation of food ingredients. **Drying Technology**, v. 23, p. 1361 – 1394, 2005.

DONBROW, M. **Microcapsules and nanoparticles in medicine and pharmacy**. Boca Raton: CRC Press, 1992, 360 p.

DUCHÊNE, D. **Cyclodextrin a their industrial uses**. Paris: Edition Santé, 1987, 300 p.

EDGE, M.; WILES, R.; ALLEN, N. S.; McDONALD, W. A.; MORTLOCK, S. V. Characterisation of species responsible for yellowing in melt degraded aromatic polyesters: Yellwing of poly(ethylene terephthalate). **Polymer degradation and stability**, v. 53, p. 141-151, 1996.

EL ASBAHANI, A.; MILADI, K.; BADRI, W.; SALA, M.; AÏT ADDI, E. H.; CASABIANCA, H.; EL MOUSADIK, A.; HARTMANN, D.; JILALE, A.; RENAUD, F. N. R.; ELAISSARI, A. Essential oils: From extraction to encapsulation. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 483, p. 220-243, 2015.

FECHINE, G. J. M.; RABELLO, M. S.; SOUTO-MAIOR, R. M. The effect of ultravioleta stabilizers on the photodegradation of poly(ethylene terephthalate). **Polymer degradation and stability**, v. 75, p. 153-159, 2002.

FECZKÓ, T.; KOKOL, V.; VONČINA, B. Preparation and characterization of ethylcellulose-based microcapsules for sustaining release of a model fragrance. **Macromolecular Research**, v. 18, p. 636–640, 2010.

FEI, X.; ZHAO, H.; ZHANG, B.; CAO, L.; YU, M.; ZHOU, J.; YU, L. Microencapsulation mechanism and size control of fragrance microcapsules with melamine resin shell. **Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects**, v. 49, p. 300-306, 2015.

FITÉ, F.J.C. Dying polyester at low temperatures: kinetics of dyeing with disperse dyes. **Textile Research Journal**, v. 65, p. 362 – 268, 1995.

FLORENCE, A. T.; ATTWOOD, D. **Princípios Físico-químicos em Farmácia**. 3ª Edição. São Paulo: Editora Universidade de São Paulo, 2003, 743 p.

FREDERIKSEN, H. K.; KRISTENSEN, G. H.; PEDERSEN, M. Solid lipid microparticle formulations of the pyrethroid gamma-cyhalothrin - Incompatibility of the lipid and the pyrethroid and biological properties of the formulations. **Journal of Controlled Release**, v. 86, p. 243-252, 2003.

FREITAS, S.; MERKLE, H. P.; GANDER, B. Microencapsulation by solvent extraction/evaporation: reviewing the state of the art of microsphere preparation process technology. **Journal of Controlled Release**, v. 102, p. 313–332, 2005.

GHASEMNEJAD, M.; AHMADI, E.; MOHAMADNIA, Z.; DOUSTGANI, A.; HASHEMIKIA, S. Functionalized silica nanoparticles as a carrier for betamethasone sodium phosphate: drug release study and statistical optimization of drug loading by response surface method. **Materials Science and Engineering: C**, v. 56, p. 223-232, 2015.

GONSALVES, J. K. M. C.; COSTA, A. M. B.; SOUSA, D. P. CAVALCANTI, S. C. H.; NUNES, R. S. Microencapsulação do óleo essencial de *Citrus sinensis* (L) Osbeck pelo método da coacervação simples. **Scientia Plena**, v. 5, p. 1-8, 2009.

GOUIN, S. Microencapsulation: Industrial appraisal of existing technologies and trends. **Trends in Food Science & Technology**, v. 15, p. 330–347, 2014.

HARATA, K. Structural aspects of stereodifferentiation in the solid state. **Chemical Reviews**, v. 98, p. 1803-1827, 1995.

HE, G.; ZHOU, M. Whiteness formula in CIELAB uniform color space. **Chinese Optics Letters**, v. 5, p. 432-434, 2007.

HEBEISH, A.; MOUSTAFA, M. G.; FOUDA, I.; HAMDY, A.; EL-SAWY, S. M.; ABDEL-MOHDY, F. A. Preparation of durable insect repellent cotton fabric: limonene as insecticide. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, p. 268–273, 2008.

HEDGES, A.R. Industrial applications of cyclodextrins. **Chemical Reviews**, v. 98, p. 2035-2044, 1998.

HIGUCHI, T. Mechanism of sustained-action medication. Theoretical analysis of rate of release of solid drugs dispersed in solid matrices. **Journal of Pharmaceutical Science**, v. 52, p. 1145-1149, 1963.

HIXSON, A.W.; CROWELL, J.H. Dependence of reaction velocity upon surface and agitation: I-theoretical consideration. **Ind Eng Chem**, v. 23, p. 923-31, 1931.

HOPFENBERG, H.B. **Controlled Release Polymeric Formulations**. Paul D.R, Haris F.W. Eds. American Chemical Society: Washington, 1976, p. 317.

HSIEH, W.; CHANG, C.; GAO, Y. Controlled release properties of chitosan encapsulated volatile citronella oil microcapsules by thermal treatments. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 53, p. 209-214, 2006.

HUI, P. C. L.; NG, F, S, F.; KAN, C. W.; WANG, W.; ZHOU, C. LEUNG, P.C.; LAU, C. B.; WAT, E.; CHAN, B. C. L. Empirical study of developing microcapsules with herbal extract for clinical treatment. **Journal of Textile Engineering**, v. 59, p. 99 – 103, 2013.

ICHIURA, H.; KANEDA, Y. Direct preparation of gelatin microcapsules on paper surface using simple coacervation technique. **Journal of Applied Polymer Science**, v.1, p. 2139-2144, 2013.

IRIE, T.; UEKAMA, K. Pharmaceutical applications of cyclodextrins. III. Toxicological issues and safety evaluation. **Pharmaceutical Science**, v. 86, p. 147 – 162, 1997.

JAMEKHORSHID, A.; SADRAMELI, S. M.; FARID, M. A review of microencapsulation methods of phase change materials (PCMs) as a thermal energy storage (TES) medium. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 531–542, 2014.

JAIN, R . R.; MEHTA, M. R.; BANNALIKAR, A. R.; MENON, M. D. Alginate microparticles loaded with lipopolysaccharide subunit antigen for mucosal vaccination against *Klebsiella pneumoniae*. **Biologicals**, v. 43, p. 195-201, 2015.

JUN-XIA, X.; HAI-YAN, Y.; JIAN, Y. Microencapsulation of sweet orange oil by complex coacervation with soybean protein isolate/gum Arabic. **Food Chemistry**, v. 125, p. 1267–1272, 2011.

JUNYAPRASERT, V. B.; MITREVEJ, A.; SINCHAIPANID, N.; BOONME, P.; WURSTER, D. E. Effect of process variables on the microencapsulation of vitamin A palmitate by gelatin–acacia coacervation. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, v. 27, p. 561–566, 2001.

KARATHANOS, V. T.; MOURTZINOS, I.; YANNAKOPOULOU, K.; ANDRIKOPOULOS, N. K. Study of the solubility, antioxidant activity and structure of inclusion complex of vanillin with β -cyclodextrin. **Food Chemistry**, v. 101, p. 652–658, 2007.

KORSMEYER, R. W.; GURNY, R.; DOELKER, E.; BURI, P.; PEPPAS, N. A. Mechanisms of solute release from porous hydrophilic polymers. **International Journal of Pharm.**, v. 15, p. 25–35, 1985.

KRISHNAN, S.; KSHIRSAGAR, A. C.; SINGHAL, R. S. The use of gum arabic and modified starch in the microencapsulation of a food flavoring agent. **Carbohydrate Polymers**, v. 62, p. 309–315, 2005.

KULAK, A.; HALL, S. R.; MANN, S. Single-step fabrication of drug-encapsulated inorganic microspheres with complex form by sonication-induced nanoparticle assembly. **Chemical Communications**, v. 5, p.576–577, 2004

LADCHUMANANANDASIVAM, R., **Série - Processos Químicos Têxteis Volume II** – Ciência da Cor. Natal: UFRN, 2002.

LAMOUDI, L.; CHAUMEIL, J. C.; DAOUD, K. Effet des paramètres du procédé demicroencapsulation du piroxicam parcoacervation complexe. **Annales Pharmaceutiques Françaises**, v. 1, p. 1- 6, 2014.

LAVADO, F. E. L. **La industria textil y su control de calidad**. Vol.5, Barcelona, 2012.

LECLERCQ, S.; HARLANDER, K. R.; REINECCIUS, G. A. Formation and characterization of microcapsules by complex coacervation with liquid or solid aroma cores. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 24, p. 17–24, 2009.

LI, L.; SONG, L.; HUA, T.; AU, W. M.; WONG, K. S. Characteristics of weaving parameters in microcapsule fabrics and their influence on loading capability. **Textile Research Journal**, v. 83, p. 113–121, 2013.

LIN, J.; SHAMEY, R.; HINKS, D. Factors affecting the whiteness of optically brightened material. **Journal Optical Society**, v. 29, p. 2289–2299, 2012.

LINHARD, R. **Biodegradable polymers for controlled release of drugs**. In: Rosoff M. Controlled release of drugs: Polymers and aggregate systems. VCH Publisher Inc., 1988, 53-85.

LO NOSTRO, P. ; FRATONI, L.; RIDI, F.; BAGLIONI, P. Surface treatments on Tencel fabric: Grafting with β -cyclodextrin. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 88, p. 706-715, 2003

LO NOSTRO, P. ; FRATONI, L.; BAGLIONI, P. Modification of a cellulosic fabric with β -cyclodextrin for textile finishing applications. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 88, p. 706-715, 2002.

LOFTSSON, T. Cyclodextrin and the biopharmaceutics classification system of drugs. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, v. 44, p. 63-67, 2002.

LOFTSSON, T.; BREWSTER, M. E. Pharmaceutical applications of cyclodextrins - drug solubilization and Stabilization. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 85, p. 1017 – 1025, 1996.

LOFTSSON, T.; BJÖRNSDÓTTIR, S.; PÁLSDÓTTIR, G.; BODOR, N. The effects of 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin on solubility and stability of chlorambucil and melphalan in aqueous solution. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 57, p. 63-72., 1989.

LOPES, C. M.; LOBO, J. M. S.; COSTA, P. Formas farmacêuticas de liberação modificada: polímeros hidrofílicos. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 41, p. 143-154, 2005.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v. 27, p. 670-673, 2004.

LV, Y.; ZHANG, X.; ZHANG, H.; ABBAS, S.; KARANGWA, E. The study of pH-dependent complexation between gelatin and gum arabic by morphology evolution and conformational transition. **Food Hydrocolloids**, v. 30, p. 323-332, 2013.

LV, Y.; YANG, F.; LI, X.; ZHANG, X. ABBAS, S. Formation of heat-resistant nanocapsules of jasmine essential oil via gelatin/gum Arabic based complex coacervation. **Food Hydrocolloids**, v. 35, p. 305 – 314, 2014.

MA, Z. H.; YU, D.G.; BRANFORD-WHITE, C. J. Microencapsulation of tamoxifen: Application to cotton fabric. **Colloids Surf B**, v. 69, p. 85–90, 2009.

MAHLTIG, B.; HAUFE, H.; BÖTTCHER, H. Functionalisation of textiles by inorganic sol-gel coatings. **Journal Materials Chemistry**, v. 15, p. 4385 – 4398, 2005.

MANADAS, R.; PINA, M. E.; VEIGA, F. A dissolução *in vitro* na previsão da absorção oral de fármacos em formas farmacêuticas de liberação modificada. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 38, p. 375-399, 2002.

MARTÍ, M.; MARTÍNEZ, V.; CARRERAS, N.; ALONSO, C.; LIS, M. J.; PARRA, J. L.; CODERCH, L. Textiles with gallic acid microspheres: *in vitro* release characteristics. **Journal of Microencapsulation**, v. 1, p. 1-8, 2014.

MARTÍ, M.; RODRÍGUZ, R.; CARRERAS, N.; LIS, M. J.; VALLDEPERAS, J.; CODERCH, L.; PARRA, J. L. Monitoring of the microcapsule/liposome application on textile fabrics. **Journal of the Textile Institute**, v. 1, p. 19-27, 2012.

MARTIN, A.; TABARY, N.; LECLERQ, L.; JUNTHIP, J.; DEGOUTIN, S.; AUBERT-VIARD, F.; CAZAUX, F.; LYSKAWAM J.; JANUS, L.; BRIA, M. Multilayered textile coating based on a β -cyclodextrin polyelectrolyte for the controlled release of drugs. **Carbohydrate Polymers**, v. 93, p. 718-730, 2013.

MARTINS, I. M.; BARREIRO, M. F.; COELHO, M.; RODRIGUES, A. E. Microencapsulation of essential oils with biodegradable polymeric carriers for cosmetic applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 245, p. 191-200, 2014.

MASTROMATTEO, M.; BARBUZZI, G.; CONTE, A.; DEL NOBILE, M. A. Controlled release of thymol from zein based film. **Innovative Food Science & Emerging technologies**, v. 10, p. 222-227, 2009.

MATIOLI, G.; MORAES, F. F.; ZANIN, G. M. **Ciclodextrinas e suas aplicações em:** alimentos, fármacos, cosméticos, agricultura, biotecnologia, química analítica e produtos gerais, Eduem: Maringá, 2000, p. 124.

MCCORMACK, B.; GREGORIADIS, G. Drugs-in-cyclodextrins-in-liposomes: an approach to controlling the fate of water insoluble drugs *in vivo*. **International Journal of Pharmaceutical**, v. 162, p. 59 – 69, 1998.

MEYER, A. Perfume microencapsulation by complex coacervation. **CHIMIA**, v. 46, p. 101-102, 1992.

MEDRONHO, B.; VALENTE, A. J. M.; COSTA, P.; ROMANO, A. Inclusion complexes of rosmarinic acid and cyclodextrins: stoichiometry, association constants, and antioxidante potencial. **Colloid Polymer Science**, v. 292, p. 885-894, 2014.

MONDAL, S. Phase change materials for smart textiles - An overview. **Applied Thermal Engineering**, v. 28 p. 1536, 2008.

MONLLOR, P.; BONET, M. A.; CASES, F. Characterization of the behaviour of flavour microcapsules in cotton fabrics. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 2481-2490, 2007.

NAKAGAWA, K.; NAGAO, H. Microencapsulation of oil droplets using freezing-induced gelatin–acacia complex coacervation. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 411, p. 129– 139, 2012.

NELSON, G. Application of microencapsulation in textiles. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 242, p. 55 – 62, 2002.

NESTERENKO, A.; ALRIC, I.; SILVESTRE, F.; DURRIEUA, V. Vegetable proteins in microencapsulation: A review of recent interventions and their effectiveness. **Industrial Crops and Products**, v. 42, p. 469– 479, 2013.

OLIVEIRA, T.; BOTELHO, G.; ALVES, N. M.; MANO, J. F. Inclusion complexes of α -cyclodextrins with poly(D, L-lactic acid): structural, characterization, and glass transition dynamics. **Colloid Polymer Science**, v. 293, p. 863-871, 2014.

OTÁLORA, M. C.; CARRIAZO, J. G.; ITURRIAGA, L.; NAZARENO, M. A.; OSORIO, C. Microencapsulation of betalains obtained from cactus fruit (*opuntia ficus-indica*) by spray drying using cactus cladode mucilage and maltodextrin as encapsulating agents. **Food Chemistry**, v. 187, p. 174-181, 2015.

ÖZDEMİR, K.; GÖKMEN, V. Effect of microencapsulation on the reactivity of ascorbic acid, sodium chloride and vanillin during heating. **Journal of Food Engineering**, v.1, p. 1-6, 2015.

PARTANEN, R.; AHRO, M.; HAKALA, M.; KALLIO, H.; FORSELL, P. Microencapsulation of caraway extract in β -cyclodextrin and modified starches. **European Food Research Technology**, v. 214, p. 242 – 247, 2002.

PASSINO, G. S.; BAZZONI, E.; MORETTI, M. D. L. Microencapsulated essential oils active against indianmeal moth. **Boletín de Sanidad Vegetal Plagas**, v. 30, p. 125-132, 2004.

PATRICK, K. E.; ABBAS, S.; LV, Y.; NTSAMA, I. S. B.; ZHANG, X. Microencapsulation by complex coacervation of fish oil using gelatin/SDS/NaCMC. **PAK. J. Food Science**, v. 23, p. 17-25, 2013.

PEILA, R.; MIGLIAVACCA, G.; AIMONE, F.; FERRI, A.; SICARDI, S. A comparison of analytical methods for the quantification of a reactive β -cyclodextrin fixed onto cotton yarns. **Cellulose**, v. 19, p. 1097 – 1105, 2012.

PERCHYONOK, V. T.; OBERHOLZER, T. Cyclodextrins as oral drug carrier molecular devices: origins, reasons and *in vitro* model applications. **Current Organic Chemistry**, v. 16, p. 2365-2378, 2012.

PIACENTINI, E.; GIORNO, L.; DRAGOSAVAC, M. M.; VLADISAVLJEVIC, G. T.; HOLDICH, R. G. Microencapsulation of oil droplets using cold water fish gelatine/gum arabic complex coacervation by membrane emulsification. **Food Research International**, v. 53, p. 362 – 372, 2013.

PITHA, J.; MILECKI, J.; FALES, H.; PANNELL, L.; UEKAMA, K. Hydroxypropyl- β -cyclodextrin: preparation and characterization: effects on solubility of drugs. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 29, 73-82, 1986.

PRATA, A. S.; GROSSO, C. R. F. Production of microparticles with gelatina and chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v. 116, p. 292 – 299, 2015.

QV, X.Y.; ZENG, Z. P.; JIANG, J. G. Preparation of lutein microencapsulation by complex coacervation method and its physicochemical properties and stability. **Food Hydrocolloids**, v. 25, p. 1596-1603, 2011.

RAMA, A. C. R.; VEIGA, F.; FIGUEIREDO, I. V.; SOUSA, A.; CARAMONA, M. Aspectos biofarmacêuticos da formulação de medicamentos para neonatos. Fundamentos da complexação de indometacina com hidroxipropil- β -ciclodextrina para tratamento oral do fechamento do canal arterial. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 41, p. 281-299, 2005.

RÉ, M. I. Microencapsulação – em busca de produtos ‘Inteligente’. **Ciência Hoje**, v. 27, p. 24 – 29, 2000.

REKHARSKY, M. V.; INOUE, Y. Complexation thermodynamics of cyclodextrins. **Chemical Reviews**, v. 98, p. 1875 – 1918, 1998

REN, P. W.; JU, X. J.; XIE, R.; CHU, L. Y. Monodisperse alginate microcapsules with oil core generated from microfluidic device. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 343, p. 392 – 395, 2010.

RIPPON, J.A. **The structure of wool in Wool dyeing**, ed. D.M. Lewis. 1992, Society of Dyers and Colourists. Bradford, England.

ROCHA-SELMI, G. A.; BOZZA, F. T.; THOMAZINI, M.; BOLINI, H. M. A.; FÁVARO-TRINDADE, C. S. Microencapsulation of aspartame by double emulsion followed by complex coacervation to provide protection and prolong sweetness. **Food Chemistry**, v. 139, p. 72–78, 2013.

ROMÃO, W.; SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. Poli(Tereftalato de Etileno), PET: Uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. **Polímeros: Ciências e Tecnologia**, v. 19, p. 121-132, 2009.

RUBIO, L.; ALONSO, C.; CODERCH, L.; PARRA, J. L.; MARTÍ, M.; CEBRIÁN, J.; NAVARRO, J. A.; LIS, M.; VALLDEPERAS, J. Skin delivery of caffeine contained in biofunctional textiles. **Textile Research Journal**, v. 80, p. 1214–1221, 2010.

SÁ BARRETO, L. C. L.; CUNHA-FILHO, M. S. S. Ciclodextrina: importante excipiente farmacêutico funcional. **Latin American Journal Pharm.**, v. 27, p. 629-636, 2008.

SAEKI, K.; HOSOI, N. Microencapsulation by a complex coacervation processes using acid- precursor gelatin. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 10, p. 251 – 254, 1984.

SALAÜN, F.; DEVAUX, E.; BOURBIGOT, S.; RUMEAU, P. Application of contact angle measurement to the manufacture of textiles containing microcapsules. **Textile Research Journal**, v. 79, p. 1202-1212, 2009.

SALEM, V. **Tingimentos Têxteis: Fibras, conceitos e tecnologias**. São Paulo: Blucher, 2010, 297 p.

SANCHEZ, P.; SANCHEZ-FERNANDEZ, M. V.; ROMERO, A. Development of thermoregulating textiles using paraffin wax microcapsules. **Thermochim Acta** 2010; 498: 16–21.

SANTOS, A. B.; FERREIRA, V. P.; GROSSO, C.R.F. Microesferas – uma alternativa viável. **Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, v. 16, p. 26-30, 2000.

SAVARINO, P.; VISCARDI, G.; QUAGLIOTTO, P.; MONTONERi, E.; BARNI, E. Reactivity and effects of cyclodextrins in textile dyeing. **Dyes and Pigments**, v. 42, p. 143-147, 1999

SCHWANNINGER, M.; RODRIGUES, J. C.; PEREIRA, H.; HINTERSTOISSER, B. Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose. **Vibrational Spectroscopy**, v. 36, p. 23-40, 2004.

SEMYONOV, D.; RAMON, O.; KAPLUN, Z.; LEVIN-BRENER, L.; GUREVICH, N.; SHIMONI, E. Microencapsulation of *Lactobacillus paracasei* by spray freeze drying. **Food Research International**, v. 43, p. 193–202, 2010.

SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS (SEBRAE). **Têxtil e Confecção**. Disponível em: <<http://portal.rn.sebrae.com.br/pagina.php?id=82>>. Acesso em: 25 jun. 2014.

SILK. **Microcápsulas**, 2013, disponível em < <http://drsilk.blogspot.com.br/2013/08/ler-com-o-nariz-o-novo-papel-do-papel.html> >. Acesso em: 10 de jun. 2015.

SHALAKA, D. S. R.; AMRUTA, N. A.; PARIMAL, K. Vitamin and loaded pectin alginate microspheres for cosmetic application. **Journal of Pharmacy Research**, v. 6, p. 1098-1102, 2009.

SHARIPOVA, A. A.; AIDAROVA, S. B.; GRIGORIEV, D.; MUTALIEVA, B.; MADIBEKOVA, G.; TLEUOVA, A.; MILLER, R. Polymer-surfactant complexes for microencapsulation of vitamin E and its release. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 1, p. 1-6, 2015.

SHIMOKAWA, K.; SAEGUSA, K.; WADA, Y.; ISHII, F. Physicochemical properties and controlled drug release of microcapsules prepared by simple coacervation. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 104, p. 1-4, 2013.

SILVA, C.; RIBEIRO, A.; DOMINGOS, F.; VEIGA, F. Administração oral de peptídeos e proteínas: II. Aplicação de métodos de microencapsulação. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 39, p. 1 – 20, 2003.

SILVESTRIN, R. M.; ALECASTRO, R. B. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos, 2007, 429 p.

SOLOMON, B.; SAHLE, F. F.; GEBRE-MARIAM, T.; ASRES, K.; NEUBERT, R. H. H. Microencapsulation of citronela oil for mosquito-repellent application: formulation

and *in vitro* permeation studies. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 80, p. 61-66, 2012.

SONAJE, N. P.; CHOUGULE, M. B. Comparison of whiteness index of cotton fabric bleached with recycled wastewater. **International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology**, v. 2, p. 3946 – 3951, 2013.

SONG, X.; ZHAO, Y.; HOU, S.; XU, F.; ZHAO, R.; HE, J.; CAI, Z.; LI, Y.; CHEN, Q. Dual agents loaded PLGA nanoparticles: Systematic study of particle size and drug entrapment efficiency. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 69, p. 445–453, 2008.

SÓTI, P. L.; NAGY, Z. K.; SERNEELS, G.; VAJNA, B.; FARKAS, A.; GUCHT, F. V.; FEKETE, P.; VIGH, T.; WAGNER, I.; BALOGH, A.; PATAKI, H.; MEZŐ, G.; MAROSI, G. Preparation and comparison of spray dried and electrospun bioresorbable drug delivery systems. **European Polymer Journal**, v. 68, p. 671-679, 2015.

SOUZA, F. N.; GEBARA, C.; RIBEIRO, M. C. E.; CHAVES, K. S.; GIGANTE, M. L.; GROSSO, C. R. F. Production and characterization of microparticles containing pectin and whey proteins. **Food Research International**, v. 49, p. 560–566, 2012.

SPECOS, M. M. M.; GARCIA, J. J.; TORNESELLO, J.; MARINO, P.; DELLA VECCHIA, M.; DEFAIN TESORIERO, M. V.; HERMIDA, L. G. Microencapsulated citronella oil for mosquito repelente finishing of cotton textiles. **Transactions of Royal Society of Tropical Medicine and Hygiene**, v. 104, p. 653-658, 2010.

SRICHARUSSIN, W.; SOPAJAREE, C.; MANEERUNG, T.; SANGSURIYA, N. Modification of cotton fabrics with β -cyclodextrin derivative for aroma finishing. **Journal of the Textile Institute**, v. 100, p. 682-687, 2009.

STEINGRÄBER, T.; SHTOLTZ, T.; RODRIGUES, P. O. Avaliação da influência de adjuvantes não-poliméricos solúveis na liberação do nimodipino a partir de funções matriciais de liberação controlada. **Revista Colombiana de Ciências Química e Farmacêutica**, v. 37, p. 122-132, 2008.

SUAVE, J.; DALL'AGNOL, E. C.; PEZZINI, A. P. T.; SILVA, D. A. K.; MEIER, M.M.; SOLDI, V. LIBECON. Microencapsulação: Inovação em diferentes áreas. **Revista Saúde e Ambiente**, v. 7, p. 12-20, 2006.

SURATHI, P.; KARBHARI, V. M. **Hygrothermal effects on durability and moisture kinetics of fiber-reinforced polymer composites**. University of California, San-Diego, 2006.

SUTAPHANIT, P.; CHITPRASERT, P. Optimisation of microencapsulation of holy basil essential oil in gelatin by response surface methodology. **Food Chemistry**, v. 150, p. 313 – 320, 2014.

SUTHAPHOT, N.; CHULAKUP, S.; CHONSAKORN, S.; MONGKHOLRATTANASIT, R. Application of aromatherapy on cotton fabric by microcapsules. RMUTP International Conference: Textiles & Fashion 2012, 3-4, Bangkok-Thailand.

SZEJTLI, J.; ATWOOD, J. L.; DAVIES, J. E. D.; MACNICOL, D. D. **Inclusion Compounds**. London: Academic Press, 1984, 231 p.

SZEJTLI, J. Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry. **Chemical Reviews**, v. 98, p. 1743-1753, 1998.

TAWATSIN, A.; WRATTEN, S. D.; SCOTT, R. R.; THAVARA, U.; TECHADAMRONGSIN, Y. Reppelency of volatile oils from plants against three mosquito vectors. **Journal of Vector Ecology**, p. 76-82, 2001.

TEKIN, R.; BAC, N.; ERDOGMUS, H. Microencapsulation of fragrance and natural volatile oils application in cosmetics, and household cleaning products. **Macromol. Symp.**, v. 333, p. 35-40, 2013.

THIES, C. **Microencapsulation: Methods and industrial applications; A survey of microencapsulation processes**. New York: Marcel Dekker, 1996.

THILAGAVATHI, G.; KANNAIAN, T. Combined antimicrobial and aroma finishing treatment for cotton, using micro encapsulated geranium (*Pelargonium graveolens* L'Herit. Ex Ait.) leaves extract. **Indian Journal of Natural Products and Resources**, v. 3, p. 348-352, 2010

TORINI, L.; ARGILLIER, J. F.; ZYDOWICZ, N. Interfacial polycondensation encapsulation in miniemulsion. **Macromolecules**, v. 38, p. 3225–3236, 2005.

TZHAYIK, O.; CAVACO-PAULO, A.; GEDANKEN, A. Fragrance release profile from sonochemically prepared protein microsphere containers. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 19, p. 858–863, 2012.

ULRICH, K.; EPPINGER, S. **Product design and development**. New York: McGraw Hill, 2003, 432 p.

- VAHABZADEH, F.; ZIVDAR, M.; NAJAFI, A. Microencapsulation of orange oil by complex coacervation and its release behavior. **IJE Transactions B: Applications**, v. 17, p. 333-342, 2004.
- VALLDEPERAS, J.; MARTÍN, J. R. S. **Problemas de tintorería**. São Paulo: Golden Química do Brasil, 2005, 171 p.
- VENTURINI, C.G.; NICOLINI, J.; MACHADO, C.; MACHADO, V. G. Propriedades e aplicações recentes das ciclodextrinas. **Química Nova**, v. 31, p. 360-368, 2008.
- VILA-JATO, J. L., BLANCO, J. e TORRES, J. J. Biopharmaceutical aspects of the tolbutamide-b-cyclodextrin inclusion compound. **II Farmaco**, v. 43, p. 37-45, 1998.
- VONČINA, B. **Application of Cyclodextrins in Textile Dyeing**. University of Maribor, Faculty of Mechanical Engineering, Department for Textile Materials and Design, 2010, p. 373 – 392.
- VONČINA, B.; VIVOD, V.; JAUŠOVEC, D. β -Cyclodextrin as retarding reagent in polyacrylonitrile dyeing. **Dyes Pigments**, v. 74, p. 642 – 642, 2007.
- VOZONE, C.M.; MARQUES, H.M.C. Complexation of budesonide in cyclodextrins and particle aerodynamic characterization of the complex solid form for dry powder inhalation. **Journal Inclusion Phenomena Macroc. Chem.**, v. 44, p. 111-115, 2003.
- WANG, B.; ADHIKARI, B.; BARROW, C. J. Optimisation of the microencapsulation of tuna oil in gelatin-sodium hexametaphosphate using complex coacervation. **Food Chemistry**, v. 158, p. 358 – 365, 2014.
- WANG, B.; VONGSVIVUT, J.; ADHIKARI, B.; BARROW, C. J. Microencapsulation of tuna oil fortified with the multiple lipophilic ingredients vitamins A, D₃, E, K₂, curcumin and coenzyme Q₁₀. **Journal of Functional Foods**, p. 1-9, 2015.
- WANG, C. X.; CHEN, Sh. L. Aromachology and its application in the textile field. **Fibres and Textiles in Eastern Europe**, v. 13, p. 41–44, 2005.
- WANG, J. M.; ZHENG, W.; SONG, Q. W. ZHU, H.; ZHOU, Y. Preparation and characterization of natural fragrant microcapsules. **Journal of Fiber Bioengineering and Informatics**, v. 4, p. 293-300, 2009.
- WEIBULL, W.; SWEDEN, S. A statistical distribution function of wide applicability. **Journal of Applied Mechanics**, v. 83, p. 293-299, 1951

WU, F.; WANG, W.; LIU, L.; JU, X.; XIE, R.; LIU, Z.; CHU, L. Monodisperse hybrid microcapsules with an ultrathin shell of submicron thickness for rapid enzyme reactions. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 3, P. 796-803, 2015

WU, H.; FU, C. C.; YU, D. D.; FENG, J. T.; ZHANG, X.; MA, Z. Q. Repellent activity screening of 11 kinds of essential oils against *Aedes albopictus* Skuse: microcapsule preparation of Herba Schizonepetae oil and repellent bioassay on hand skin. **Transactions of the Royal Society of Tropical Medicine and Hygiene**, v. 107, p. 471-479, 2013.

YANG, Z.; PENG, Z.; LI, J.; LI, S.; KONG, L.; LI, P.; WANG, Q. Development and evaluation of novel flavor microcapsules containing vanilla oil using complex coacervation approach. **Food Chemistry**, v. 145, p. 272-277, 2014.

YAKIMETS, I.; WELLNER, N.; SMITH, A. C.; WILSON, R. H.; FARHAT, I.; MITCHELL, J. Mechanical properties with respect to water content of gelatin films in glassy state. **Polymer**, v. 46, p. 12577-12585, 2005.

YOSHIZAWA, H. Trends in microencapsulation research. **KONA Powder and Particle**, v. 22, p. 23-31, 2004

ZARUBICA, A. R.; MILJKOVIC, M. N.; PURENOVIC, M. M.; TOMIC, V. B. Colour parameters, whiteness indices and physical features of marking paints for horizontal signalization. **Facta Universitatis**, v. 3, p. 205-216, 2005.

ZHANG, R. P.; CAI, C. Q. Application of β -cyclodextrin-menthol inclusion compound on the perfume and anti-bacterial finishing of cotton fabric by grafting. **Advanced Materials Research**, v. 441, p. 229 – 233, 2012.

ZIMET, P.; LIVNEY, Y. D. Beta-lactoglobulin and its nanocomplexes with pectin as vehicles for ω -3 polyunsaturated fatty acids. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 1120–1126, 2009.

ZOLLINGER, H. **Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and pigments**. New York: VCH Publishers, 1991, 496 p.