



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Londrina/Apucarana
Programa de Pós-graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais - PPGCEM



HELEN BERALDO FIRMINO

**DESENVOLVIMENTO DE TÊXTEIS BIOFUNCIONAIS COM β -CD PARA
A INCORPORAÇÃO DE FÁRMACOS FOTODINÂMICOS**

APUCARANA
2022

HELEN BERALDO FIRMINO

**DESENVOLVIMENTO DE TÊXTEIS BIOFUNCIONAIS COM β -CD PARA
A INCORPORAÇÃO DE FÁRMACOS FOTODINÂMICOS**

**DEVELOPMENT OF BIOFUNCTIONAL TEXTILES WITH β -CD FOR
THE INCORPORATION OF PHOTODYNAMIC DRUGS.**

Dissertação de Mestrado apresentado
como requisito para a obtenção do título
de Mestre em Ciências e Engenharia dos
Materiais da Universidade Tecnológica
Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Fabricio Maestá
Bezerra

Coorientador: Prof. Dr. André Luiz
Tessaro

APUCARANA

2022



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



**Ministério da Educação
Universidade Tecnológica
Federal do Paraná
Campus
Londrina/Apucarana**



HELEN BERALDO FIRMINO

**DESENVOLVIMENTO DE TÊXTEIS BIOFUNCIONAIS COM B-CD
PARA A INCORPORAÇÃO DE FÁRMACOS FOTODINÂMICOS**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Ciência E Engenharia De Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Materiais Para Aplicação Em Engenharia E Tecnologia.

Data de aprovação: 26 de Setembro de 2022

Dr. Fabricio Maesta Bezerra, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Dra. Kesia Karina Oliveira Souto Silva, Doutorado - Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)

Dr. Luis Fernando Cabeça, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 29/09/2022

RESUMO

FIRMINO, Helen Beraldo. 2022. **Desenvolvimento de Têxteis Biofuncionais com β -CD para a Incorporação de Fármacos Fotodinâmicos**. 94 f. Dissertação de Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2022.

O uso da ciclodextrina em têxteis para o desenvolvimento de tecidos biofuncionais é uma alternativa para o desenvolvimento de têxteis médicos. As ciclodextrinas podem criar interações com os grupos químicos disponíveis da fibra de algodão, permitindo a funcionalização do tecido e a complexação de moléculas ativas que serão liberadas, como os corantes/fármacos Eritrosina B e Azul de Metileno. Os fármacos em questão possuem a capacidade fotodinâmica de geração de oxigênio singleto (1O_2), causando morte celular em alguns microrganismos patogênicos eventualmente presentes na pele humana. Portanto, este trabalho apresenta o desenvolvimento de um tecido de algodão biofuncionalizado que, quando exposto à luz, pode gerar espécies fotoativas podendo possuir características antimicrobianas e antifúngicas para fins cosméticos ou médicos. Os materiais obtidos foram caracterizados com Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier de Reflexão Atenuada (FTIR-ATR), Determinação das Variáveis de Tingimento da Funcionalização do Tecido de Algodão, Grafiting, Colorimetria, Espectrofotometria UV-VIS Análise Microbiológica, Ensaio de Fotodegradação, Cinética de Liberação da Eritrosina B e Azul de Metileno e Cinética de Degradação do ABDA. Com isso, o trabalho apresenta um têxtil funcionalizado com β - ciclodextrina que em conjunto com corantes fotodinâmicos oferece a combinação de fatores antimicrobianos responsáveis pela melhor cicatrização de feridas da pele humana em um tecido de algodão. Acredita-se então que o presente estudo possa abrir caminhos para o aprofundamento e o desenvolvimento de tecidos antimicrobianos para o desenvolvimento de bandagens/curativos inteligentes.

Palavras-chave: Ação Fotodinâmica, Antimicrobiano, Biofuncional, Ciclodextrina, Eritrosina B; Azul de Metileno.

ABSTRACT

FIRMINO, Helen Beraldo. 2021. **Development of Biofunctional Textiles With B-CD for the Incorporation of Photodynamic Drugs**. 94 p. Master in Materials Science and Engineering - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2021.

The use of biopolymers such as cyclodextrins in textiles for the development of biofunctional fabrics is an alternative for the development of eco-friendly textiles. Cyclodextrins can create interactions with the chemical groups available in cotton, allowing the functionalization of the fabric and the complexation of active molecules that will be released, such as the dyes Erythrosine B and Methylene Blue. These dyes have the photodynamic ability to yields singlet oxygen ($^1\text{O}_2$), causing cell death in some pathogen microorganisms eventually present in human skin. Therefore, this study presents the formation of a biofunctionalized cotton fabric that when activated by light generates photoactive species that may possess antimicrobial or antifungal characteristic, for cosmetic or medical purposes. The obtained materials were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Attenuated Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR-ATR), Determination of Dyeing Variables and Functionalization of Cotton Fabric, Grafting, Colorimetry, UV-VIS Spectrophotometry Microbiological Analysis, Photodegradation Assays, Release Kinetics of Erythrosine B and Methylene Blue and ABDA Degradation Kinetics. With this, the work presents a textile that offers the combination of antimicrobial factors responsible for better healing of human skin wounds in a cotton fabric. It is therefore believed that the present study can paving the way for the development of antimicrobial fibers in order to design smart bandages

Key words: Photodynamic Action, Antimicrobial, Biofunctional, Cyclodextrin, Erythrosin B; Methylene Blue.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processo de obtenção das Ciclodextrinas.....	20
Figura 2- Arranjo das unidades de glicose das CDs.	21
Figura 3 - Estequiometria do complexo de inclusão das CDs.	23
Figura 4 - Reação de esterificação.....	25
Figura 5 - Mecanismo de esterificação do tecido de algodão modificado com β -CD.....	25
Figura 6-Diagrama de Jablonski para processos fotodinâmicos.....	27
Figura 7- Estrutura molecular da Eritrosina B.....	29
Figura 8 – Estrutura molecular do Azul de Metileno.	30
Figura 9- Método de Esterificação do tecido de algodão com β -CD.....	32
Figura 10- Percentagem de ganho de massa do tecido com β -CD em relação ao tempo (a) 90 segundos e (b) 180 segundos e temperatura de cura (150, 160, 180 3 190°C).	46
Figura 11 – Microscopia Eletrônica de Varredura: (a) Algodão e (b) algodão após tratamento com β -CD.	47
Figura 12 - FTIR-ATR (a) algodão e (b) algodão tratado com β -CD.....	48
Figura 13 - FTIR-ATR (a) algodão e (b) algodão tratado com β -CD e lavado.	49
Figura 14- Banho residual, (a) do tingimento com AM em tecido sem tratamento com β -CD e do tingimento com AM em tecido tratado com β -CD, respectivamente (b) do tingimento com ERI em tecido sem tratamento com β -CD e do tingimento com AM em tecido tratado β -CD, respectivamente.....	50
Figura 15- Médias e desvios padrões de concentração com base em cada nível das variáveis no estudo: (a) pH, (b) tempo (min.), (c) Temperatura e (d) concentração de NaCl.	52
Figura 16- Gráficos de contorno para o modelo ajustado (a) dividido em 70°C, (b) dividido em 45 minutos e (c) dividido em pH 7.....	54
Figura 17- Médias e desvios padrões de K/S com base em cada nível das variáveis no estudo.....	54
Figura 18- Efeitos ajustados em K/S das interações no modelo para as amostras tintas com AM, (a) fixado em concentração de NaCl [45 g/L], (b) fixado em temperatura 70°C e (c) fixado em pH 7	56
Figura 19- Cinética de Liberação de Azul de Metileno AM em tecidos de algodão não tratados com β -CD.....	58

Figura 20- Cinética de Liberação do AM em tecidos de algodão e tratadas com β -CD.....	60
Figura 21- Velocidade de degradação do ABDA do tecido tinto com AM sem tratamento com β -CD.	62
Figura 22- Velocidade de degradação do ABDA no tecido tinto com AM e tratado com β -CD.	63
Figura 23- Cinética de Liberação de ERI em tecidos de algodão não tratados com β -CD.....	69
Figura 24- Cinética de Liberação de ERI em tecidos de algodão tratados com β -CD.	70
Figura 25- Velocidade de degradação do ABDA do tecido tinto com ERI sem tratamento com β - CD.	72
Figura 26- Velocidade de degradação do ABDA do tecido tinto com ERI e tecido tratado com β - CD.	73
Figura 27- Amostras Controle para testes antimicrobianos.....	75
Figura 28- Amostras da análise microbiota, (a) tecido tinto com AM não tratada com β -CD sem presença de luz, (b) tecido tinto com AM não tratada com β -CD na presença de luz, (c) tecido tinto com ERI não tratada com β -CD sem presença de luz, (d) tecido tinto com ERI não tratada com β -CD na presença de luz, (e) tecido tinto com AM tratada com β -CD sem presença de luz, (f) tecido tinto com AM tratada com β -CD na presença de luz, (g) tecido tinto com ERI tratada com β -CD sem presença de luz, (h) tecido tinto com ERI tratada com β -CD na presença de luz.	77
Figura 29- Amostras antes e depois da exposição a luz (a) tinta com AM não tratada com β -CD, (b) tinta com AM tratada com β CD, (c) tinta com ERI não tratada com β -CD e (d) tinta com ERI tratada com β -CD.....	79
Figura 30- Fotodegradação dos corantes (a) AM tratado e não tratado com β -CD e (b) ERI tratado e não tratado com β -CD.	80

TABELA

Tabela 1- Exemplos de Têxteis Biofuncionais e suas Aplicações.	17
Tabela 2- Propriedades das Ciclodextrinas.....	22
Tabela 3 – Parâmetros para a complexação de β -CD.	32
Tabela 4 - Parâmetros para o tingimento com Eritrosina B e Azul de Metileno.	33
Tabela 5- Níveis de experimento para a funcionalização do tecido com β -CD.....	35
Tabela 6 – Níveis de experimento para tingimento com AM e ERI em tecidos tratados e não tratados com β -CD.	36
Tabela 7- Resposta, porcentagem de ganho de massa para o planejamento fatorial com variações de concentração de β -CD, HIP e AC.	44
Tabela 8 - ANOVA referente a resposta de porcentagem de ganho de massa, Grau de Liberdade (G.L), Media Quadrática (MQ), Fator (F).....	45
Tabela 9- Banho residual do tingimento dos corantes ERI e AM em tecidos com e sem tratamento com β -CD.	50
Tabela 10- Resultados, concentração de banho residual do tingimento e Intensidade de cor do tecido tinto para o planejamento fatorial com variações de pH, tempo, Temperatura e concentração de NaCl.	51
Tabela 11 - ANOVA em relação a concentração de banho residual do tingimento de AM, Grau de Liberdade (G.L), Media Quadrática (MQ), Fator (F).....	53
Tabela 12- ANOVA em relação aos resultados de Intensidade de cor (K/S) do tecido tinto com AM, Grau de Liberdade (G.L), Media Quadrática (MQ), Fator (F).....	55
Tabela 13- Parâmetros dos Modelos Cinéticos das amostras tintas com AM não tratados com β -CD.	58
Tabela 14- Parâmetros dos Modelos Cinéticos das amostras tintas com AM e tratadas com β -CD.	60
Tabela 15- Cinética de degradação do ABDA do tecido tinto com AM sem tratamento com β -CD.....	63
Tabela 16 - Resultados, concentração de banho residual do tingimento e Intensidade de cor do tecido tinto para o planejamento fatorial com variações de pH, tempo, Temperatura e concentração de NaCl.....	65
Tabela 17- ANOVA em relação a intensidade de cor do tecido tinto com ERI não tratado com β -CD, Grau de Liberdade (G.L), Media Quadrática (MQ), Fator (F).....	66
Tabela 18- ANOVA em relação a concentração do banho residual do tingimento com ERI do tecido não tratado com β -CD, Grau de Liberdade (G.L), Media Quadrática (MQ), Fator (F).	67

Tabela 19- Parâmetros dos Modelos Cinéticos dos tecidos tintos com ERI e não tratados com β -CD.	69
Tabela 20-Parâmetros dos Modelos Cinéticos de tecidos tintos com ERI e tratados com β -CD.	71
Tabela 21 - Cinética de degradação do ABDA do tecido tinto com AM sem tratamento com β -CD.	73
Tabela 22- Ação Antimicrobiana, utilizando a bactéria S aureus e com um número de bactérias controle de $2,6 \times 10^5$ UFC mL ⁻¹	76

ABREVIATURAS E SIGLAS

¹FS* - Fotossensibilizados no estado singleto excitado

¹O₂ – Oxigênio Singleto

³FS* - Fotossensibilizador no estado tripleto excitado

ABDA - ácido9,10-antraceniil-bis(metileno)dimalônico

AM - Azul de Metileno

CD - Ciclodextrina

ERI – Eritrosina B

EROS – Espécies reativas de oxigênio

F - Fator

FS- Fotossensibilizador

G.L – Graus de Liberdade

IFD inativação fotodinâmica

ISC – Cruzamento intersistema

K/S – Intensidade de cor

M.Q – Média Quadrática

TFD - terapia fotodinâmica

Valor-p - nível descritivo ou probabilidade de significância

β-CD – Beta Ciclodextrina

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	Geral.....	15
2.2	Específico.....	15
3	REFERENCIAL TEÓRICO	16
3.1	Têxteis biofuncionais	16
3.2	Ciclodextrinas	19
3.3	Esterificação da β -CD e tecido de algodão	24
3.4	Inativação fotodinâmica	26
5	MATERIAIS E MÉTODOS	31
5.1	Materiais.....	31
5.2	Método de igualização das amostras.....	31
5.3	Reticulação da β -CD no têxtil	31
5.4	Método de tingimento dos corantes Eritrosina B e Azul de Metileno	32
6	CARACTERIZAÇÃO	34
6.1	Microscopia Eletrônica De Varredura.....	34
6.2	Espectroscopia No Infravermelho Com Transformada De Fourier De Reflexão Atenuada (FTIR-ATR).....	34
6.3	Determinação das variáveis de tingimento e da funcionalização do tecido de algodão.....	35
6.4	<i>Grafiting</i>	38
6.5	Colorimetria	38
6.6	Espectrofotometria UV-VIS.....	39
6.7	Ensaio de fotodegradação	39
6.8	Análise microbiota	40
6.9	Cinética de liberação dos corantes	41
6.10	Cinética de degradação do ABDA.....	42

7	RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
7.1	Análise planejamento fatorial da β -CD na superfície do tecido.....	44
7.1.1	Temperatura de cura.....	45
7.2	Caracterização da esterificação da β -CD no tecido de algodão	47
7.2.1	Microscopia eletrônica de varredura	47
7.2.2	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier de reflexão total atenuada.....	48
7.3	Análise banho residual dos tingimentos.....	49
7.4	Tingimento Azul de Metileno	51
7.4.1	Planejamento Fatorial Azul de Metileno.....	51
7.4.2	Cinética de Liberação do Azul de Metileno	57
7.4.3	Cinética de degradação do ABDA pelo Oxigênio Singlete	61
7.5	Tingimento Eritrosina B.....	65
7.5.1	Planejamento Fatorial Eritrosina B	65
7.5.2	Cinética de Liberação ERI	68
7.5.3	Cinética de degradação do ABDA pelo Oxigênio Singlete	72
7.6	Análise microbiota	75
7.7	Fotodegração	79
8	CONCLUSÃO	82

1 INTRODUÇÃO

Têxtil e vestuário estão entre as indústrias mais tradicionais e predominantes globalmente, e representam grande parte dos empregos em todo o mundo, somente no Brasil, 1,5 milhão de trabalhadores se dedicam à atividade têxtil (NETO, 2019).

A indústria têxtil processa tanto fibras naturais quanto sintéticas, e está organizada em cadeias produtivas globais, compreendendo produtores e fabricantes de fibras, fiações de fios, tecelagens e malharias, fábricas de tingimento e acabamento, fabricantes de vestuário e varejistas (GARCIA, et. al., 2019).

Quando se fala em fibras naturais o algodão é a fibra mais consumida na indústria têxtil tornando-se uma importante cultura presente em mais de 75 países (DUARTE, et.al., 2022). E economicamente, representa uma parcela de mais de 50% do mercado global de fibras e possui características próprias como: grande resistência à tração, alta absorção de umidade, hidrofília e conforto (GORDON; HSIEH, 2007; PITA, 1996; DUARTE, et.al., 2022).

Uma área em destaque são os têxteis médicos, estes por sua vez são têxteis funcionais resultantes de tecnologias de produção, materiais e medicamentos, que os tornam produtos tecnicamente sofisticados para diferentes aplicações biomédicas. Estes podem ser classificados como não implantáveis (curativos e gaze), implantáveis (artérias artificiais, suturas, enxertos vasculares), têxteis inteligentes (para termorregulação e forma), dispositivos extracorpóreos (órgãos artificiais) e saúde ou produtos de higiene. As fibras recorrentes em têxteis médicos funcionais devem ser atóxicas, não alérgicas ou cancerígenas e devem possuir parâmetros como resistência, flexibilidade, absorção ou biodegradabilidade (BAPTISTA-SILVA; et. al., 2022; HASHIMA; ELHAWARY, 2022).

Pensando nisso, acredita-se que há uma necessidade de desenvolvimento de curativos que auxiliem em uma boa cicatrização e que sejam de fácil aplicação (ALONSO *et al.*, 2016). Uma alternativa seria o desenvolvimento de uma matriz têxtil biofuncional com capacidade reduzir a carga bacteriana, melhorar a cicatrização e reportar o momento de troca/substituição do mesmo por um novo curativo. (FREITAS *et al.*, 2019; FRACALOSSO *et al.*, 2016).

A estratégia adotada no presente trabalho é a utilização de corantes fotossensíveis, como a Eritrosina B (ERI) e o Azul de Metileno (AM), espécies reconhecidas por suas

capacidades de inativar microrganismos (LOFTSSON; SAOKHAM; COUTO, 2019; KIM; MICHIELSEN, 2015). Para tal, vislumbra-se o desenvolvimento de um método de funcionalização da superfície do tecido de algodão com ciclodextrina, oligossacarídeo capaz de complexar tais corantes.

Portanto, o trabalho em questão visa a aplicação de ciclodextrina na superfície do têxtil a partir do método de síntese direta via esterificação (ABDEL-HALIM, *et al.*, 2011) e a complexação do corante ERI e AM para a biofuncionalização do têxtil por meio da fotoinativação de microrganismos. São feitas análises de comparação entre os métodos de complexação das CDs com ERI e AM.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Desenvolver e caracterizar tecidos biofuncionais com β -Ciclodextrina e corantes fotodinâmicos, otimizando os processos de tingimento e funcionalização da superfície do tecido.

2.2 Específico

Para que se possa atingir o objetivo geral foram necessários os seguintes objetivos específicos:

- Efetuar a funcionalização do tecido de algodão por meio da β -CD;
- Complexar os tecidos funcionalizados com os corantes AM e ERI;
- Avaliar a ação fotodinâmica dos tecidos funcionalizados e complexados com os corantes e compará-los com os tecidos tingidos diretamente com AM e ERI.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Têxteis biofuncionais

Os têxteis foram aprimorados para auxiliar a pele, garantindo a homeostase de todo o corpo. As funções práticas das roupas incluem fornecer ao corpo humano proteção contra as intempéries - forte luz do sol, calor ou frio extremos, chuva ou neve - e contra insetos, produtos químicos nocivos e contato com substâncias abrasivas (LIS; et. al., 2019).

As roupas oferecem proteção contra qualquer coisa que possa ferir o corpo humano nu. Isso porque os têxteis sempre foram considerados uma “segunda pele” para o ser humano. A novidade trata-se dos têxteis técnicos bioativos ou biofuncionais que são capazes de absorver substâncias da pele ou liberar substâncias terapêuticas ou compostos cosméticos. A indústria têxtil, juntamente com o conhecimento médico, abriu caminho para o enriquecimento do uso dos tecidos devido à sua interação com a pele (BEZERRA; et. al., 2019; LIS; et. al., 2019).

Inicialmente o termo "têxteis biofuncionais" referia-se, geralmente, a apenas têxteis antimicrobianos, porém com as constantes necessidades das pessoas e o avanço tecnológico, esse campo científico vem sendo desenvolvido, e novas funções estão sendo difundidas em têxteis (SPECOS, et al., 2010; THILLAIPANDIAN; RENGASWAMI, 2021). Dessa forma, o termo é usado como substituto dos cosmetotêxteis, pois é mais abrangente (LIU et al., 2012).

Com uma tendência crescente da tecnologia, a indústria têxtil mundial encontrou recentemente aplicações modernas em vários campos (SPECOS, et al., 2010; AZIZI et al., 2019, RANJIT; et al, 2022). Têxteis com funcionalidades aprimoradas podem encontrar uma variedade de aplicações, como liberação controlada de ativos (BEZERRA; et. al., 2019), cosmetotêxteis (AZIZI; CHEVALIER; MAJDOUB, 2014) e controle de temperatura (EMAM; ABDELHAMEED, 2017). O uso de agentes antimicrobianos em artigos têxteis está focado no controle de infecções advindas do contato entre o tecido e a pele humana (LIS; et. al., 2019; SHAHIDI; RASHIDIAN; DORRANIAN, 2018).

Estas funcionalidades não são intrínsecas aos têxteis e, por isso, são introduzidas principalmente por modificações químicas ou físicas, que contribuem profundamente para alargar o seu âmbito de aplicação (SILVA; et al., 2021).

Os têxteis funcionais e técnicos são uma classe importante de materiais não apenas nas indústrias da moda e do vestuário, mas também estão ganhando força em outros domínios que vão desde aplicações aeroespacial e marítimas, arquitetura e engenharia civil, robótica e biomédica (BAJPAI; MARY; CHAND, 2015; ZHANG; DONG, 2020) até a base para o sistema de distribuição de substâncias cosméticas ou farmacêuticas presentes em substratos têxteis quando em contato com a pele (LIS, 2019).

A utilização de artigos têxteis como suportes para liberação controlada apresenta como propriedades a serem destacadas: elevada área de contato com a pele, capacidade de carga do fármaco, facilidade de aplicação, baixo preço, liberação por estimulação, biocompatibilidade e ser antialérgico e não-tóxico (SUN et al., 2018).

Porém, para que essas propriedades possam ter função na pele, é necessário que os agentes aplicados na superfície do tecido, façam a complexação do bioativo e a liberação na pele, trazendo benefícios ao usuário (ALONSO et al., 2016). A Tabela 1 abaixo traz alguns exemplos de têxteis biofuncionais e suas aplicações.

Tabela 1- Exemplos de Têxteis Biofuncionais e suas Aplicações.

Técnica/ Sistema	Agente Ativo	Efeito	Referência
(Continua)			
Redes Metal- Orgânicas (MFs)	Imidazolato zeolítico (ZIF-8 e ZIF-67)	Adsorção rápida e elevadas de toxinas aromáticas perigosas do ar.	(JHINJER; <i>et. al.</i> , 2021)
Lipossomas	Cafeína	Estimulante do sistema nervoso central, da atenção e da velocidade de reação.	(RUBIO; <i>et. al.</i> , 2010)

Técnica/ Sistema	Agente Ativo	Efeito	Referência
		Aplicação	(Conclusão)
Microesferas	Ácido Gálico	antioxidante na pele.	(ALONSO <i>et. al.</i> , 2016)
Fibras de celulose luminescentes	Nanoestruturas à base de fluoretos dopados com lantanídeos e nanopartículas de magnetita.	Combate à falsificação	(SKWIERCZYŃSKA; <i>et. al.</i> , 2020)
Revestimento bifuncional no tecido de poliácridonitrila	Ácido tânico (TA) (TACNFs) e nanofolhas MoS ₂ (TAMoS ₂)	Retardamento de chama intumescente e conversão de energia solar térmica sustentável	(PENG; WANG; FU, 2021)
Nanopartícula baseada em proteínas estáveis e nanométrica	Vitamina E	Atividade antioxidante	(GHAHEH; <i>et. al.</i> , 2017)

Fonte: Autor, 2022.

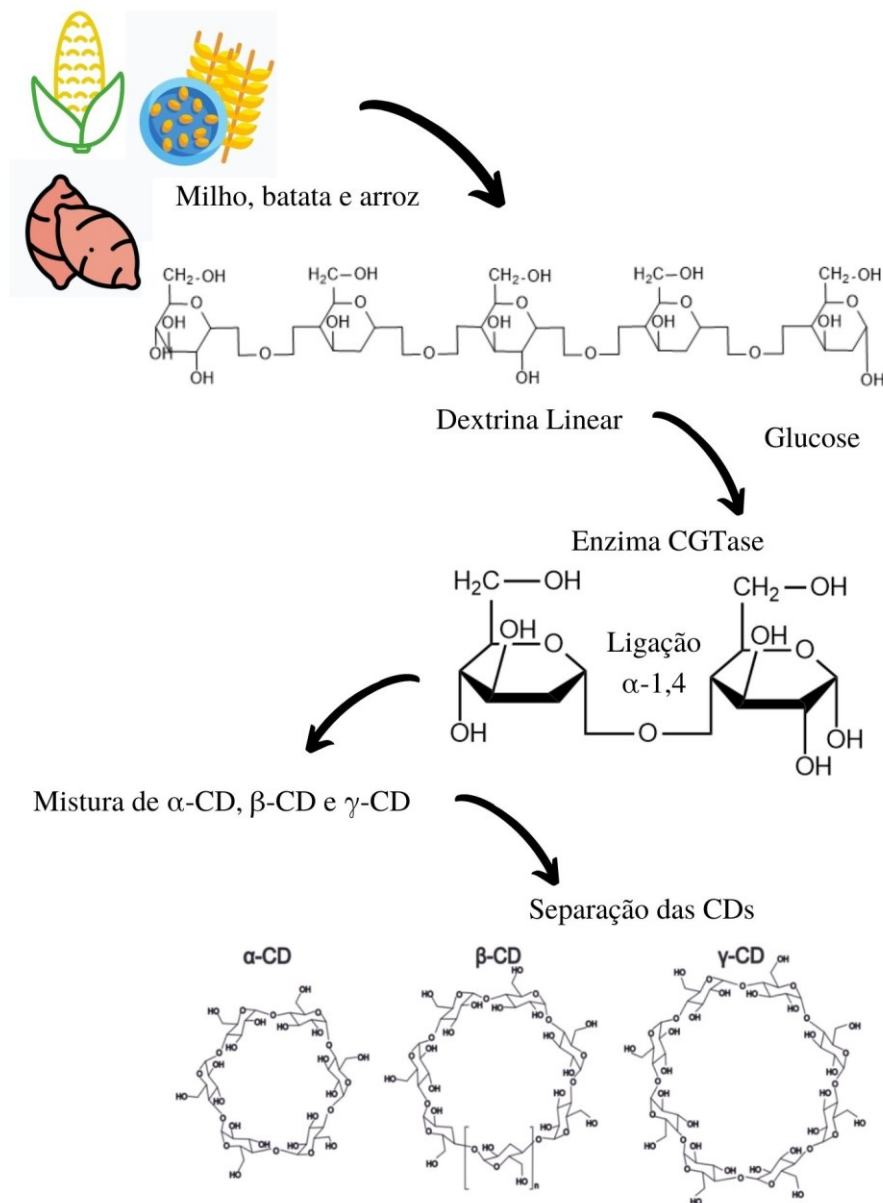
Dentre esses, as ciclodextrinas são amplamente empregadas na indústria farmacêutica, cosmética, alimentícia e vem sendo cada vez mais utilizada na indústria têxtil, pois são capazes de encapsular substâncias bioativas possibilitando o desenvolvimento de novos acabamentos e produzindo tecidos com novas aplicações (BILENSOY, 2011; CRINI, 2014; BEZERRA, *et. al.* 2020).

3.2 Ciclodextrinas

Inicialmente conhecidas como dextrinas de Schardinger (FRENCH, 1957), apenas um século após sua descoberta, datada em 1891 (VILLIERS, 1891), é que as CDs passaram a ser amplamente consumidas como hospedeiras na química supramolecular. Por serem produtos naturais, as CDs são biocompatíveis e aceitas em aplicações biológicas, dessa forma, apresentam um interesse crescente tanto cientificamente quanto industrialmente (LECLERCQ, 2016; FERNÁNDEZ; *et. al*, 2019). Assim, a otimização dos métodos de obtenção e aplicação das CDs estão em constante evolução (LECLERCQ, 2016; FERNÁNDEZ; *et. al*, 2019).

A obtenção das CDs ocorre por meio da degradação enzimática do amido de batata, milho e arroz, que origina uma mistura de dextrinas lineares, ramificadas ou cíclicas (LOFTSSON; DUCHENE, 2007). Inicialmente ocorre a reação de ciclização das cadeias lineares de glucopirranose do amido pela enzima ciclomaltodextrina-glucanotransferase (CGTase) (Matioli et al., 2000), produzida por *Bacillus firmus*, por exemplo. Esta etapa resulta em uma mistura de alfa CD (α -CD), beta CD (β -CD) e gama CD (γ -CD), compostas de seis, sete e oito unidades de D(+)-glicopirranose, respectivamente, unidas por ligações α -1,4. Posteriormente se tem a separação e purificação dessas três CDs (RADU; PARTENI; OCHIUZ, 2016; LECLERCQ, 2016; LOFTSSON e DUCHENE, 2007; SCHÖFFER; KLEIN; RODRIGUES; HERTZ, 2013). As etapas desse processo estão ilustradas na Figura 1.

Figura 1 - Processo de obtenção das Ciclodextrinas.

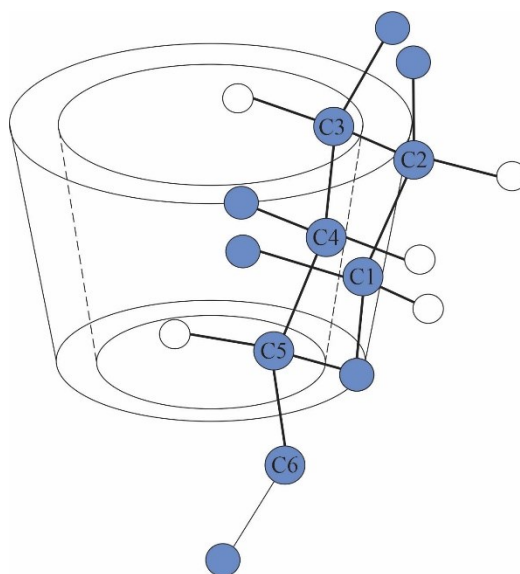


Fonte: Autor, 2021.

As CDs se destacam pois são oligossacarídeos constituídos por unidades de glicose que se organizam em um formato tronco-cônico disponibilizando uma cavidade bem definida para a formação de um sistema hospede-convidado e possuem a capacidade de criar esses sistemas com uma série de ativos (RASHEED, 2008; NOSTRO *et al.*, 2007; PERCHYONOK, *et al.* 2012; ABBASZADEH, *et al.*, 2014). Constituídas por grupos hidroxilas primárias (C6), localizados na extremidade dos anéis, e hidroxilas secundárias (C2 e C3) situadas na borda externa do anel. Oxigênio tipo éter e grupos polares de

hidrogênio (C3 e C5) estão presentes dentro do tronco das CDs. Enquanto os átomos de oxigênio envolvidos nas ligações glicosídicas (em C-1 e C-4) e os átomos de hidrogênio ligados em C3 e C-5 determinam o caráter hidrofóbico do interior da cavidade das CDs. A presença das hidroxilas livres na parte externa das CDs confere a essas moléculas um caráter hidrofílico. Figura 2 mostra cada uma das hidroxilas (AMIRI & AMIRI, 2017; HARATA, 1995).

Figura 2- Arranjo das unidades de glicose das CDs.



Fonte: Autor, 2021.

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 estáveis com α -CD e β -CD devido a compatibilidade do volume do substrato e do tamanho da cavidade da CD. Enquanto no caso da γ -CD, o substrato não deve ser muito pequeno tornando o encaixe desfavorável, devido ao tamanho maior dessa cavidade (HARATA, 1995; VENTURI et al., 2008). A Tabela 2 apresenta algumas propriedades intrínsecas à cada CD.

Tabela 2- Propriedades das Ciclodextrinas.

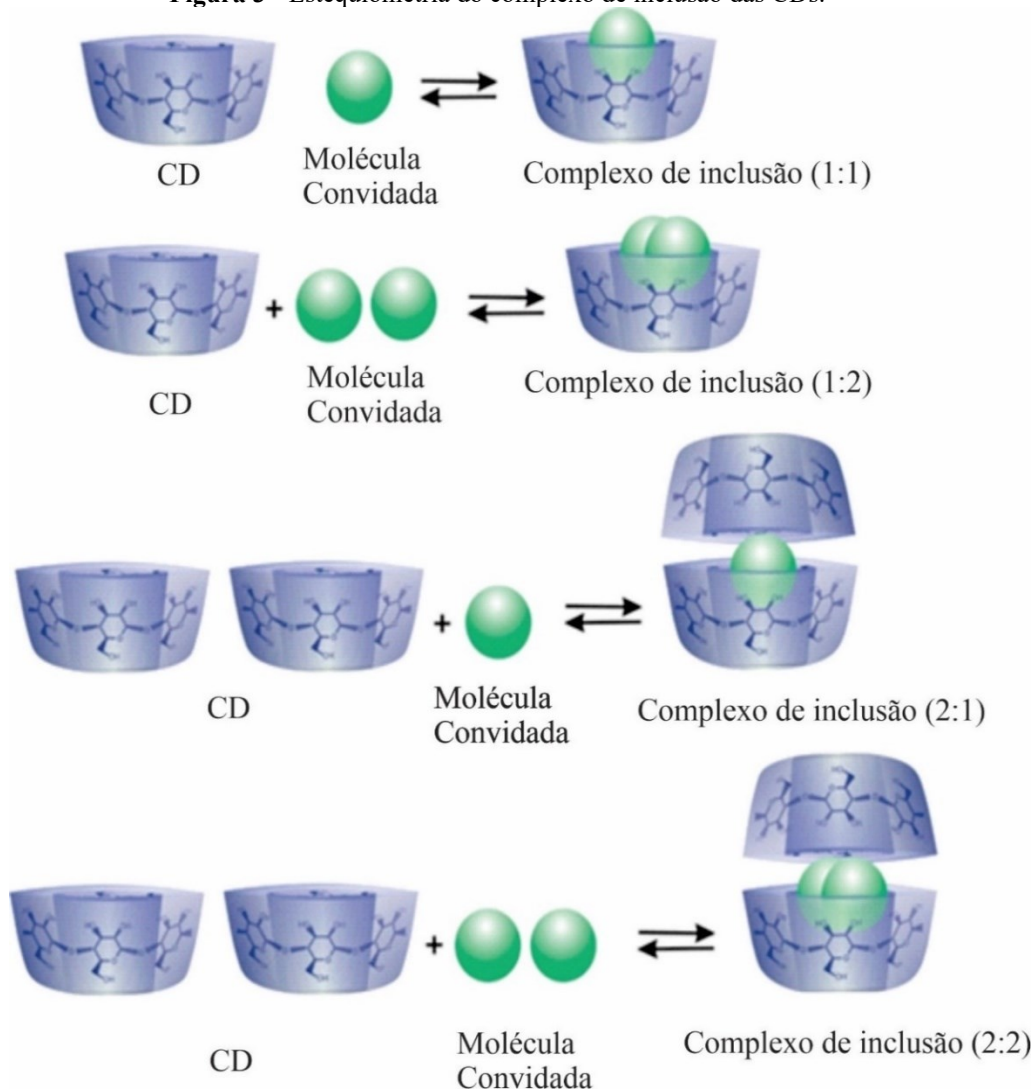
Propriedades	α-CD	β-CD	γ-CD
Massa molecular (g/mol)	972	1135	1297
Unidades de D- (+) glicopiranosose	6	7	8
Volume interno da cavidade (nm ³)	1740	2620	4720
Solubilidade (g/L)	129,5	18,4	249,2
Temperatura de degradação (°C)	278	298	267

Fonte: Adaptado de SZEJTLI (1998), DEL VALLE (2003).

De acordo com Venturi *et al.* (2008), após a complexação em meio aquoso, o novo ambiente químico vivenciado pelo substrato proporciona: alteração de sua reatividade química, aumento de estabilidade, redução de volatilidade, estabilização frente à luz, calor e oxidação (ANDERSEN e BUNDGAARD, 1984; LOFTSSON *et al.*, 1989), solubilidade do substrato na solução, aumento da velocidade de dissolução (PITHA *et al.*, 1986; LOFTSSON, 2002) e biodisponibilidade (CHOW & KARARA, 1986; VILA-JATO *et al.*, 1988).

Já ao se tratar da estequiometria do complexo de inclusão, são considerados quatro tipos mais comuns de complexo nas CDs: substrato com 1:1, 1:2, 2:1 e 2:2., como mostrado na Figura 3. Estas configurações são dependentes do tamanho e aspecto estrutural do substrato em relação à cavidade da CDs, permitindo a formação de complexos de inclusão estáveis amplamente utilizados (TAKAHASHI, 2013).

Figura 3 - Estequiometria do complexo de inclusão das CDs.



Fonte: Autor, 2022.

No setor têxtil há uma busca constantemente por inovações tecnológicas, principalmente nos setores de tingimento, acabamento e tratamento de água. Com um mercado e consumidores cada vez mais exigentes e alinhados às tendências ambientais, o desenvolvimento de novas funcionalidades aliadas a processos verdes, e amigos do meio ambiente, tem se tornando um desafio constante (ALONSO et al., 2016).

Dessa forma, as CDs podem ser utilizadas para: remover os agentes tensoativos a partir do material têxtil lavado (BHASKARA-AMRIT; AGRAWAL; WARMOESKERKEN, 2011; CAMPOS *et al.*, 2019), como agentes de nivelamento em tingimento (SA; SOARES, 2008) e nos acabamentos têxteis (CRUPI *et al.*, 2007; ABDEL-MOHDY *et al.*, 2008; MARQUES, 2010; CABRALES *et al.*, 2012; SCACCHETTI *et al.*, 2017), podendo ser consideradas como uma nova classe de

substâncias auxiliares na indústria têxtil (GRIGORIU; LUCA; GRIGORIU, 2007; BILENSOY, 2011; POPESCU; VASLUIANU; POPESCU, 2014).

Além disso, a complexação de fármacos (LECLERCQ, 2016), corantes (BILENSOY, 2011; CRINI, 2014), inseticidas (NARDELLO-RATAJ e LECLERCQ, 2014), óleos essenciais (BEZERRA; et. al., 2019), cosméticos (RADU; PARTENI; OCHIUZ, 2016) e demais compostos fazem com que as modificações superficiais em têxteis assumam um protagonismo na indústria têxtil.

Nesse contexto, o trabalho em questão requer a complexação das CDs e encapsulação de fármacos fotodinâmicos, com a finalidade de desenvolver um têxtil biofuncionalizado que causa a fotoinativação de microrganismos. Sendo que a CD escolhida para o processo foi a β -CD visando seu tamanho e características essenciais de acordo com os ativos que complexados.

3.3 Esterificação da β -CD e tecido de algodão

Para que se tenha um tecido funcionalizado há a necessidade de se fazer mudanças superficiais nas fibras têxteis. Dessa forma, se observa as interações que podem acontecer entre a β -CD e a fibra de algodão. Estas reações, por exemplo, podem ser por meio de um processo da esterificação (ABDEL-HALIM, et al., 2011).

Reações de esterificação são amplamente empregadas em uma variedade de indústrias químicas, é uma reação de substituição nucleofílica do grupamento acila catalisada por ácido mineral, envolvendo um ácido carboxílico e um álcool (CALVALCANTE et al., 2015; ABDEL-HALIM et al., 2011).

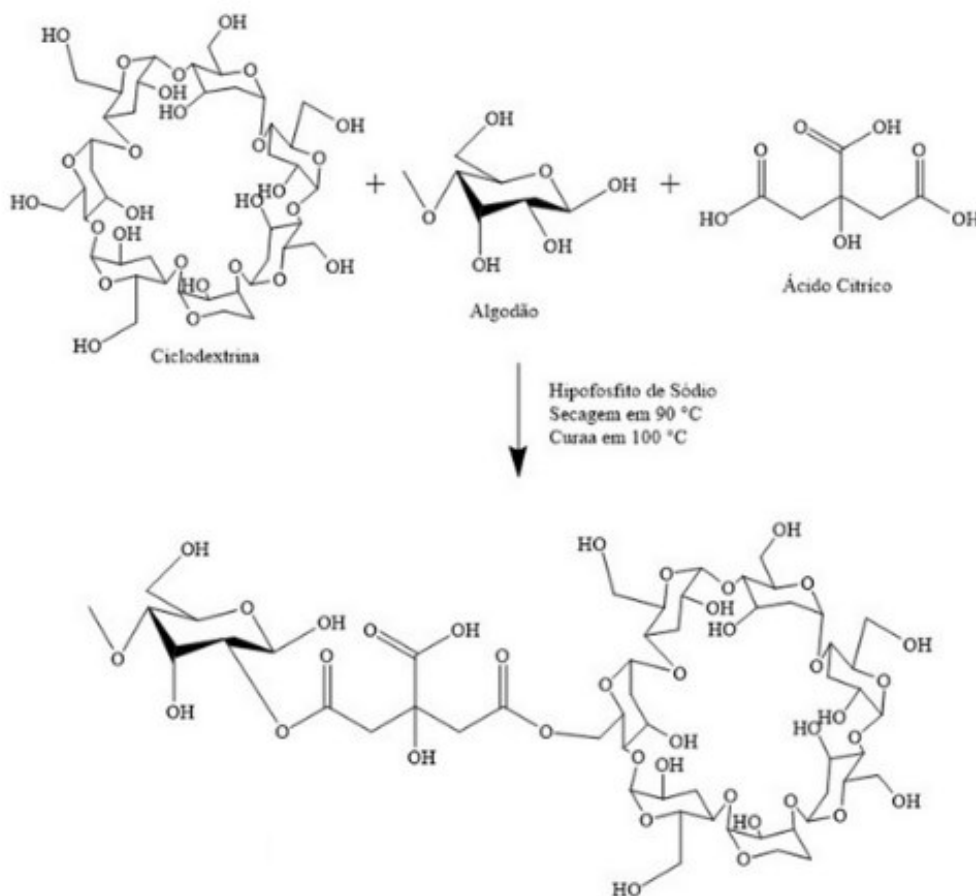
O procedimento geralmente usa ácidos minerais como catalisador, dessa forma, o catalisador precisa ser removido ao final da reação por lavagem aquosa alcalina, para neutralização (CALVALCANTE et al., 2015; GORDON; HSIEH, 2007). O ácido mineral protona o átomo de oxigênio do grupo carbonila, tornando o ácido carboxílico muito mais reativo ao ataque nucleofílico do álcool e dando origem a um intermediário tetraédrico (CALVALCANTE *et al.*, 2015). A partir disso, acontece a transição de um próton de um oxigênio para outro acarretando um segundo intermediário tetraédrico e converte o grupo -OH em um grupo de saída, culminando na perda de um próton que regenera o catalisador ácido, originando o éster (SOLOMONS; FRYHLE, 2009; CALVALCANTE, *et al.*, 2015). O processo se encontra ilustrado na Figura 4 abaixo.

Figura 4 - Reação de esterificação



Fonte: Adaptado de Cavalcante, et al., 2015.

Segundo Zhao et al. (2017), pode-se observar na Figura 5 que os grupos carboxílicos (-COOH) do ácido cítrico são capazes de formar ligações éster (-COO-) com grupos hidroxila (-OH) tanto de tecido de algodão quanto da β -CD por meio da reação de esterificação.

Figura 5 - Mecanismo de esterificação do tecido de algodão modificado com β -CD.

Fonte: Adaptado de Zhao et al., 2017.

Dessa forma, se dá a aplicação das CDs na superfície do tecido de algodão por meio de uma síntese direta, chamado de acabamento têxtil. O substrato passa por uma mudança na superfície que pode o transformar futuramente em tecidos funcionalizados após a complexação das CDs (ZHAO et al., 2017). Tecidos funcionalizados contêm

funções extras quando comparados com têxteis sem acabamentos. Dessa forma, para que o tecido possa obter uma nova função, é necessário que a β -CD complexe alguns ativos que forneça ao tecido propriedades extras, alguns exemplos incluem a vitamina E, a citronela (PINHO et al., 2014), a prata (CELEBIOGLU et al., 2019), dentre outros. No presente estudo pretende-se complexar corantes como o AM e a ERI, que apresentam ação fotodinâmica para inativar alguns microrganismos (CARRERA et al., 2016).

3.4 Inativação fotodinâmica

A inativação fotodinâmica (IFD) é uma técnica promissora no controle de microrganismos patogênicos. A técnica, que é uma vertente da Terapia Fotodinâmica (TFD), consiste na aplicação de um composto fotossensível (por exemplo, um corante, como o fotossensibilizador (FS)) que se acumula preferencialmente na membrana celular do microrganismo. A irradiação, com luz apropriada, desencadeia uma série de processos fotoquímicos/fotofísicos (Figura 6) que geram espécies reativas de oxigênio (EROs), principalmente o oxigênio singlete, $^1\text{O}_2$ (HAMBLIN, 2016).

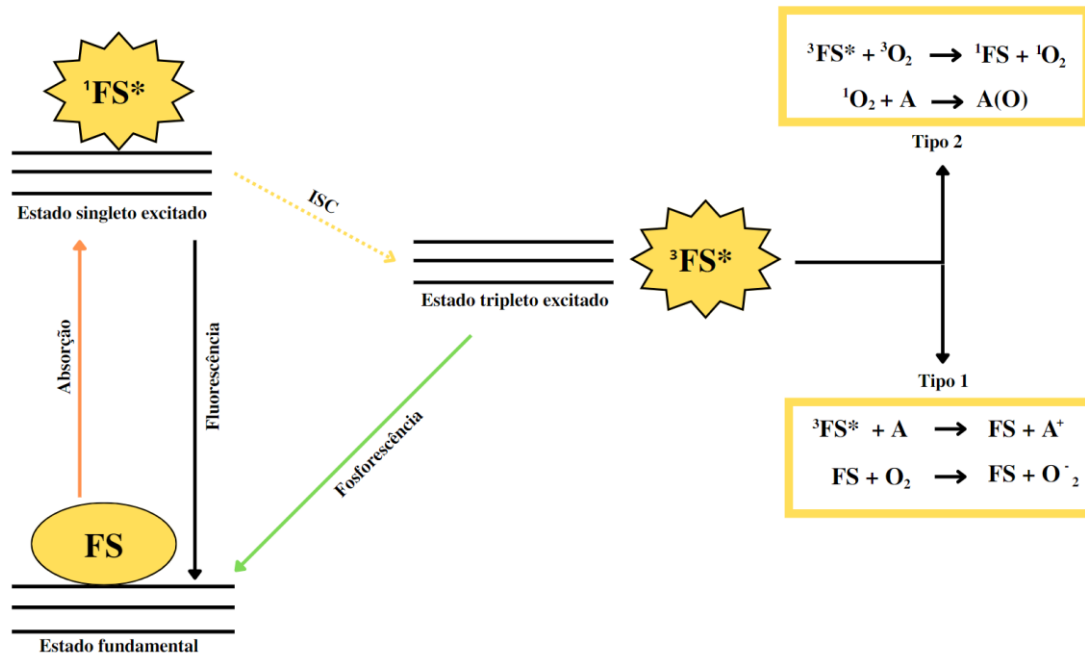
Tais espécies são responsáveis pelo dano oxidativo não específico, sem efeitos adversos, uma vez que atacam múltiplos alvos moleculares como lipídios, proteínas e ácidos nucleicos promovendo lise e morte celular (CIEPLIK *et. al.*, 2018). Além disso, a própria IFD não causa resistência e inativa os microrganismos em um curto espaço de tempo (HAMBLIN, 2016). Apesar disso, devido ao seu curto tempo de vida (3-4 μs), a difusibilidade de oxigênio singlete é limitada (< 300 nm) (CIEPLIK *et. al.*, 2018), o que requer com o mesmo seja gerado no local a ser tratado.

A Figura 6 ilustra o processo fotodinâmico por meio de um Diagrama de Jablonski, que leva a formação de espécies reativas de oxigênio. O FS após ser excitado é levado a seu estado singlete excitado ($^1\text{FS}^*$), a partir do qual pode perder o excesso de energia por conversão interna (não mostrado) ou por emissão de fluorescência. Um processo adicional e fundamental para o efeito fotodinâmico é a cruzamento intersistema (ISC, do inglês *intersystem crossing*), processo no qual há mudança de multiplicidade de spin.

A partir do estado tripleto do fotossensibilizador ($^3\text{FS}^*$) dois mecanismos distintos são conhecidos: tipo I e tipo II. No mecanismo tipo I há transferência de elétrons entre $^3\text{FS}^*$ e substratos orgânicos (A) gerando íons-radicais que tendem a reagir formando as EROs, como o ânion superóxido (O_2^-) e o radical hidroxila (OH^\bullet). Já no mecanismo tipo

II, mais relevante para esse estudo, há a transferência direta de energia entre o $^3\text{FS}^*$ e o oxigênio molecular (também tripleto, $^3\text{O}_2$) produzindo o oxigênio singleto ($^1\text{O}_2$), espécie altamente reativa

Figura 6-Diagrama de Jablonski para processos fotodinâmicos.



Fonte: Autor, 2021.

Dessa forma, há vantagem de atuar especificamente no alvo de interesse, por meio do acúmulo seletivo do fármaco fotossensibilizador nas células em tratamento. Isso causa morte rápida e localizada de microrganismos sob a influência da radiação luminosa e liberação do oxigênio singleto (FRACALOSSI et al., 2016; NAVASCONI *et al.*, 2017).

Além dos requisitos já descritos, o fotossensibilizador ideal para a inativação fotodinâmica de microrganismo também deve mostrar alta afinidade para ligação a microrganismos, ter um amplo espectro de ação antimicrobiana, baixa afinidade para ligação a células de mamíferos, mostrar nenhuma capacidade para selecionar cepas bacterianas resistentes (CARRERA, 2016).

A utilização da inativação fotodinâmica antimicrobiana se justifica por ser um tratamento não invasivo e seguro, com efeitos colaterais mínimos que podem promover bons resultados clínicos e mais aceitável para o paciente (LI et al., 2019; THESNAAR et al., 2021). A inativação fotodinâmica de microrganismos foi testada em bactérias Gram-

positivas e Gram-negativas, como *S. mutans*, *S. sanguis*, *Sp aureus* e *Lactobacillus spp* com diferentes tipos de fotossensibilizadores como porfirinas, fenotiazinas e corantes de xantênicos (ZEYADA et al., 2017; LI et al., 2019; THESNAAR et al., 2021), presentes no dia a dia dos seres humanos.

A pele é o maior e mais exposto sistema de órgãos do corpo estimativas da área de superfície epitelial, representando folículos pilosos e glândulas sudoríparas, sugerem uma extensão de até 30 m² e essa vasta região é densamente povoada por microrganismos que interagem e competem entre si para colonizar e sobreviver. Analisando o microbioma da pele humana observam-se as bactérias, eucariotos e vírus presentes nesse ambiente rico. (LEME, BISPO, SALLES, 2021)

A bactéria *Staphylococcus aureus* é um dos patógenos humanos mais importantes. Se desenvolve em mecanismos complexos para escapar do sistema imunológico, invadir e danificar eficientemente os tecidos do hospedeiro, causando múltiplas síndromes clínicas, como a dermatite atópica (LEYVA-CASTILLO, MCGURK, GEHA, 2020). A *S. aureus* causa aproximadamente 85% de todas as infecções de pele e tecidos moles em humanos em todo o mundo, seu sucesso como um patógeno humano amplamente disseminado é, em parte, resultado de sua capacidade de colonizar eficientemente o trato respiratório superior e outras mucosas e tecidos epiteliais, que servem como reservatórios para infecção. Aproximadamente 20% da população humana pode ser portadora persistente de *S. aureus*, com um adicional de 30% sujeito à colonização intermitente (MONTANARI, et al., 2020; LEME, BISPO, SALLES, 2021).

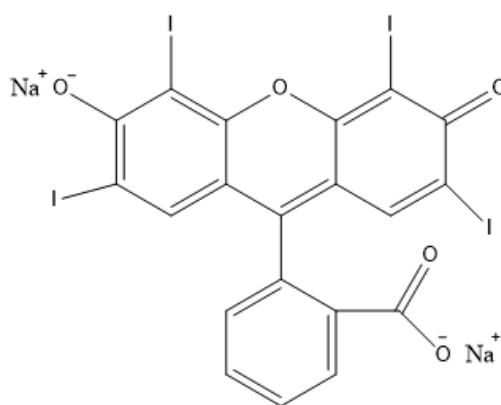
Além disso, *S. aureus* evoluiu para ser resistente a quase todas as classes de agentes antimicrobianos, promovendo a seleção e expansão de linhagens altamente resistentes a antibióticos. Estes podem se disseminar eficientemente na comunidade e ambientes hospitalares e dominar a estrutura populacional de *S. aureus*, causando infecções nestes ambientes (LIMA; BRITO; CARDOSO; FERNANDES, 2021).

Como já mencionado acima, essa lacuna pode ser preenchida pela IFD, que possui muitas vantagens sobre as técnicas convencionais de controle microbiano. Nesse sentido, uma classe de fotossensibilizadores com elevado potencial fotodinâmico são os corantes xantênicos. Esses pertencem a uma classe de semicondutores orgânicos caracterizados por conjugações π e possuem um comprimento de onda de absorção máximo na faixa de 490–551 nm, fato que torna essa classe de corantes agentes adequados para a captação de luz solar (ZEYADA et al., 2017) e, conseqüentemente, para a inativação fotodinâmica dos microrganismos.

A ERI é um membro da classe dos corantes de xantênicos com estrutura conforme indicado na Figura 7. Suas aplicações industriais incluem células solares, dispositivos fotoelétricos (MALVIYA; SOLANKI, 2016), diodos emissores de luz (GHALI, *et. al.*, 2021), filtros de cores, telas de cristal líquido, filmes finos (ZEYADA; *et. al.*, 2017) e materiais sol-gel (SLYUSAREVA; *et. al.*, 2009). Além disso, a ERI é utilizada na TFD, porque não apresenta toxicidade direta ao tecido do hospedeiro e também possui aprovação para o uso em cavidade oral (CARRERA, 2016; ZEYADA *et al.*, 2017).

A ERI é um fotossensibilizador promissor para a inativação fotodinâmica devido a suas características físico-químicas e fotofísicas favoráveis. Em pH fisiológico a ERI apresenta-se na forma dianiônica, possui alta absorvidade na região do visível ($\lambda = 532\text{nm}$) e elevado rendimento quântico de oxigênio singlete ($\phi_{\Delta^1\text{O}_2} = 0,63$) (BACELLAR *et al.*, 2019; FREITAS *et al.*, 2019).

Figura 7- Estrutura molecular da Eritrosina B.

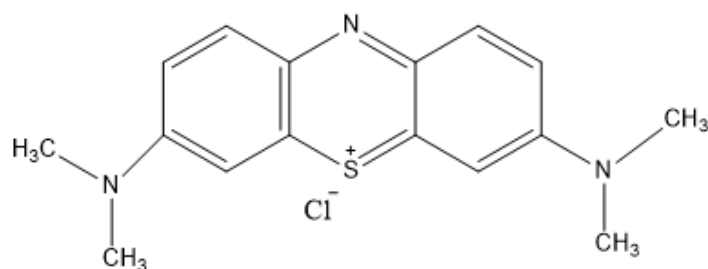


Eritrosina B

Fonte: Autor, 2021.

Outro corante muito utilizado é o AM, Figura 8. Este corante é derivado da fenotiazina, se apresenta na forma catiônica e tem excelentes efeitos analgésicos, antibacterianos, antitumorais e de promoção de cicatrização de feridas, todos são benéficos para aplicação antimicrobiana (THESNAAR *et al.*, 2021). O cromóforo fenotiazínio do AM mostra forte absorção de luz no espectro específico (630-680 nm), e a energia da luz absorvida pode ser transferida de forma eficiente para outras moléculas nas proximidades (SHEN *et al.*, 2020).

Além disso, apresenta as seguintes vantagens: preço baixo, potencialmente menos danos à pele, menos dor e outros efeitos colaterais e fácil aplicação clínica, quando comparado a outros corantes da mesma família. (THESNAAR *et al.*, 2021)

Figura 8 – Estrutura molecular do Azul de Metileno.

Azul de Metileno

Fonte: Autor, 2021.

O corante AM tem sido usado há muito tempo para detectar células pré-malignas e como marcador de tecido em cirurgia. É eficaz contra bactérias Gram-negativas por causa de sua capacidade hidrofílica, baixa massa molecular e sua carga positiva (SHEN et al., 2020). O AM pode induzir a formação de radicais hidroxila (tipo I) ou espécies de oxigênio singlete (tipo II), o que estende a aplicação do AM na TFD. O mecanismo de inativação de bactérias pelo AM parece ser uma mistura de processos do tipo I e do tipo II (CARRERA, 2016; THESNAAR et al., 2021). A fácil disponibilidade do AM e a possibilidade de usar fontes de luz policromática torna o corante em questão, um potencial sensibilizador para a TFD/IFD que pode ser usado em populações carentes para o tratamento de uma variedade de doenças (CARRERA, 2016).

Com o referencial apresentado, tem-se que o trabalho em questão propõe-se realizar a funcionalização de um tecido de algodão por meio de aplicação de ciclodextrina na superfície desse têxtil e a complexação do corante ERI e AM para a biofuncionalização do têxtil, para a partir destes fotoinativar microrganismos, que poderá ser utilizado como curativos com toxicidade seletiva.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Materiais

Foram utilizados como materiais a β -CD (Sigma Aldrich), ácido cítrico (Synth), hipofosfito monohidratado de sódio (Synth), detergente não-iônico (Golden Technology), hidróxido de sódio (Synth), Eritrosina B (Sigma Aldrich), Azul de Metileno (Dinâmica), entre outros produtos de grau analítico. O tecido que será utilizado é o tecido plano, 100% algodão, com gramatura de $228 \pm 5 \text{ g/m}^2$. O tipo de tecido de armação é a tela onde sua construção dos fios possui a proporção regular entre 1 fio (urdume) por 1 fio (trama).

5.2 Método de igualização das amostras

Todas as amostras de tecido de algodão utilizadas possuem massa aproximada de $0,6 \pm 0,1$ gramas. Para garantir a limpeza e igualização do artigo têxtil, primeiramente foi realizada uma lavagem na Máquina de Canecas (Kimak AT1-SW), com relação de banho de 30 ml de banho para cada uma grama de tecido (R:B - 1:30), detergente não iônico 2 g/L, tempo de 20 minutos a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e secas em Rama (Mathis) por 3 minutos a $110 \text{ }^\circ\text{C}$, adaptados da norma AATCC 190.

5.3 Reticulação da β -CD no têxtil

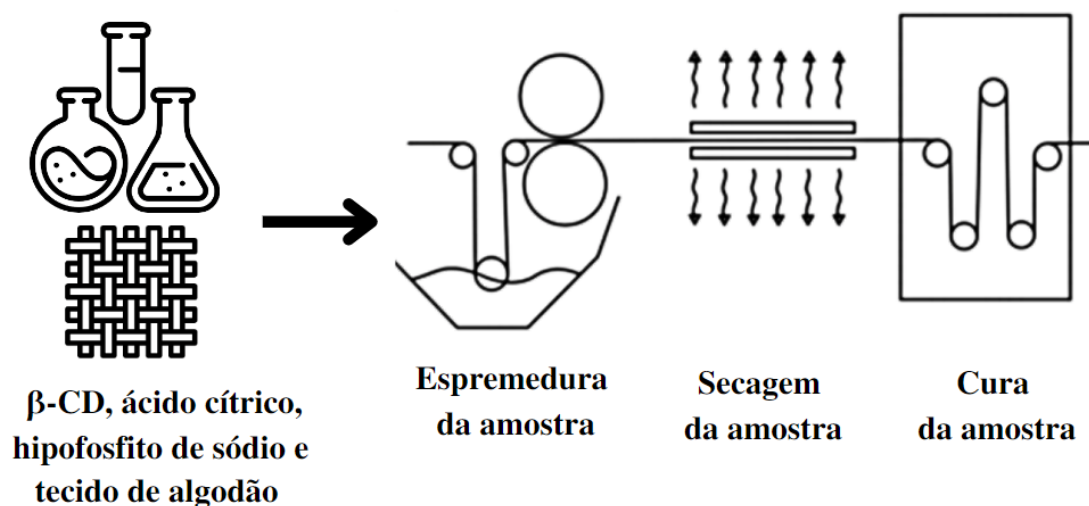
Inicialmente, foram fixadas as quantidades de β -CD, ácido cítrico e hipofosfito monoidratado de sódio (HIP), este último utilizado como catalizador da reação, em 100 g/L, 20 g/L e 60 g/L, respectivamente. Dessa forma, foi possível variar tempo e temperatura de cura do processo.

Sendo assim, as amostras foram colocadas em relação de banho em que cada grama de tecido correspondesse a 30 ml de água destilada (1:30). A partir disso, foram usadas as concentrações descritas e as amostras ficaram imersas por 10 minutos na solução, metodologia completa foi adaptada de Abdel-Halim e Al-Deyab (2014) e Medronho (2013).

Posteriormente, as amostras passaram pelo processo *Pad-cure*, em *Foulard* vertical (Texcontrol), com pick-up de 100% e em seguida as amostras foram secas em

110 °C por 3 minutos. A reticulação da β -CD por meio da cura foi feita em Rama (Mathis) nos tempos de 90 e 180 segundos e nas temperaturas de 150, 160, 180 e 190 °C, todo o experimento foi realizado em duplicata. O processo se encontra ilustrado na Figura 9.

Figura 9- Método de Esterificação do tecido de algodão com β -CD.



Fonte: Autor, 2022.

Após encontrar o tempo e a temperatura de cura adequados para o processo, foi realizado o processo de inserção de β -CD seguindo o método apresentado, porém com a variação da β -CD, do ácido cítrico e do hipofosfito de sódio por meio de um planejamento fatorial 2^3 , com face centrada, como apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros para a complexação de β -CD.

Parâmetros para β -CD	Mínimo	Médio	Máximo
Ácido Cítrico (g/L)	20	60	100
β -CD (g/L)	100	150	200
Hipofosfito de Sódio (g/L)	0	20	40

Fonte: Autor, 2022.

Todas as amostras finais foram lavadas com detergente não iônico 2 g/L, tempo de 20 minutos a 60 °C e secas à temperatura ambiente.

5.4 Método de tingimento dos corantes Eritrosina B e Azul de Metileno

O tingimento foi feito por processo de esgotamento na máquina de canecas (Kimak AT1-SW). Para as amostras tintas, foi utilizada uma concentração fixa de corante

de 6,25 μM . Parâmetros como temperatura, pH da água, tempo e concentração de NaCl foram variados utilizando o planejamento fatorial 2^4 com face centrada, apresentado nas Tabelas 4.

Tabela 4 - Parâmetros para o tingimento com Eritrosina B e Azul de Metileno.

Parâmetros	Máximo	Médio	Mínimo
Tempo (min.)	60	45	30
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	90	70	50
pH	10	7	4
Concentração de NaCl (g/L)	60	30	0

Fonte: Autor, 2022.

Primeiramente foi feito o planejamento fatorial da funcionalização do tecido 100% algodão com $\beta\text{-CD}$ e encontrada a amostra com melhores resultados. A seguir foi feito o melhoramento do tingimento de ambos corantes/fármacos (ERI e AM) também em tecido 100% algodão e só partir disso faz-se 2 amostras principais para cada corante (AM e ERI) tratadas e não tratadas com $\beta\text{-CD}$.

6 CARACTERIZAÇÃO

Para o tecido 100 % algodão (sem acabamento), o tecido funcionalizado com β -CD, e o tecido biofuncionalizado com corantes foram utilizados os seguintes métodos de avaliação: a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier de reflexão total atenuada (FTIR-ATR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrofotometria de luz ultravioleta-visível (UV-VIS), análise colorimétrica (CIE), *grafting*, análise microbiota, eficiência na geração de oxigênio singlete, a cinética de liberação da ERI e do AM e a fotodegradação dos materiais têxteis.

As avaliações foram realizadas nos laboratórios da Universidade Estadual de Maringá (UEM), da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) e da Universidade Politécnica da Cataluña (UPC).

6.1 Microscopia Eletrônica De Varredura

Amostras de tecido 100% algodão sem acabamento e o tecido funcionalizado com β -CD foram levados para a análise de microscopia eletrônica, para que pudesse avaliar a presença de β -CD na superfície do tecido.

A morfologia do tecido de algodão foi avaliada por microscópio eletrônico de varredura, JEOL-JSM 5610, para as amostras de tecido com tratamento de aplicação das CDs, aumentadas em 841x e recobertas com fitas de carbono para que se pudesse haver condução elétrica e assim as imagens pudessem ser capturadas.

O ensaio foi realizado na Universidade Estadual de Maringá (UEM), e foi avaliado a superfície do tecido funcionalizado com CD.

6.2 Espectroscopia No Infravermelho Com Transformada De Fourier De Reflexão Atenuada (FTIR-ATR)

O FTIR-ATR foi utilizado para analisar as amostras funcionalizadas com β -CD, tecidos 100% algodão sem acabamento e o tecido funcionalizado com β -CD e lavado após o processo de esterificação.

Os espectros de compostos altamente polares são obtidos a partir de pastilhas de KBr, Assim, as amostras foram trituradas junto com 50 vezes sua massa de KBr num almofariz de ágata e, a mistura obtida foi prensada á altas pressões de forma e assim se

formou um pequeno disco transparente que foi colocado diretamente no suporte de amostras.

A luz refletida ou transmitida pela amostra é avaliada matematicamente, gerando um espectro de absorvância no infravermelho com números de onda entre 4000 e 400 cm^{-1} . Nas amostras foram analisadas a faixa de 4000 – 600 cm^{-1} , com o aparelho Nicollet Avatar, *software* OMNIC (Versão 6.2), e uma placa ATR. Os espectros de compostos altamente polares são obtidos a partir de pastilhas de KBr feitas na Universidade Politécnica da Cataluña (UPC), e foi avaliado o tecido funcionalizado com CD.

6.3 Determinação das variáveis de tingimento e da funcionalização do tecido de algodão

Para determinar os efeitos das variáveis pH, tempo, temperatura, concentração de NaCl, AC, β -CD e HIP nas amostras funcionalizadas e tintas com AM e ERI, a partir do método de tingimento estabelecido, foram feitos alguns experimentos fatoriais.

Estes experimentos completos são aqueles que levam em conta todas as possíveis combinações entre os vários níveis de 2 ou mais fatores em um único experimento. É possível saber se os fatores são dependentes ou não, dado o resultado obtido para interações, para isso, um experimento composto centrado na face (*faced-centred central composite design*) foi realizado. E para a elaboração do desenho experimental (croqui), foi utilizado o pacote RSM RUSSEL (2009) do software R (TEAM, 2013). A Tabela 5 apresentam os níveis dos experimentos realizados para a funcionalização da β -CD no tecido de algodão, com máximos e mínimos necessários para o planejamento fatorial.

Tabela 5- Níveis de experimento para a funcionalização do tecido com β -CD.

Amostras	β-CD	HIP	AC
			(continua)
01	-1	-1	-1
02	+1	-1	-1
03	-1	+1	-1
04	+1	+1	-1
05	-1	-1	+1

Amostras	β -CD	HIP	AC
(conclusão)			
06	+1	-1	+1
07	-1	+1	+1
08	+1	+1	+1
09	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0
12	-1	0	0
13	0	0	+1
14	0	0	0
15	0	-1	0
16	0	0	0
17	0	+1	0
18	+1	0	0
19	0	0	0
20	0	0	-1
21	0	0	0

Fonte: Adaptado de TEAM, R. Core et al., (2013).

Os níveis de cada variável para o tingimento de AM e ERI podem ser observados no croqui apresentado na Tabela 6. Para cada realização do experimento, foram observadas as variáveis concentração de corante no banho residual (g/L) e força colorística (K/S), tendo como principal objetivo verificar quais variáveis interferem nas respostas, bem como quais níveis dessas minimizam e maximizam a concentração residual e K/S, respectivamente.

Tabela 6 – Níveis de experimento para tingimento com AM e ERI em tecidos tratados e não tratados com β -CD.

Amostras	pH	Tempo (min.)	Temperatura (°C)	Concentração de NaCl (g/L)
(continua)				
01	-1	-1	-1	-1
02	+1	-1	-1	-1
03	-1	+1	-1	-1

Amostras	pH	Tempo (min.)	Temperatura (°C)	Concentração de NaCl (g/L) (conclusão)
04	+1	+1	-1	-1
05	-1	-1	+1	-1
06	+1	-1	+1	-1
07	-1	+1	+1	-1
08	+1	+1	+1	-1
09	-1	-1	-1	+1
10	+1	-1	-1	+1
11	-1	+1	-1	+1
12	+1	+1	-1	+1
13	-1	-1	+1	+1
14	+1	-1	+1	+1
15	-1	+1	+1	+1
16	+1	+1	+1	+1
17	0	0	0	0
18	0	0	0	0
19	0	0	0	0
20	0	+1	0	0
21	0	-1	0	0
22	0	0	0	0
23	0	0	-1	0
24	0	0	0	-1
25	0	0	0	0
26	+1	0	0	0
27	0	0	0	+1
28	0	0	+1	0
29	0	0	0	0
30	-1	0	0	0
31	0	0	0	0

Fonte: Autor, 2022.

Alguns fatores são muito importantes para que se tenha qualidade no processo, dentre eles, a afinidade entre corante/fibra, estrutura química do corante, tempo de processo, temperatura, pH, concentração de eletrólitos e relação de banho (SALEM, 2010). Sendo assim, pH, tempo, temperatura e concentração de NaCl estudados no planejamento fatorial são imprescindíveis para um tingimento de qualidade.

Para complementar o estudo, foram utilizadas duas respostas para a análises dos tecidos tintos e uma para o tecido funcionalizado com β -CD. Para os tecidos tintos, foram utilizadas as análises de colorimetria (CIE e a intensidade colorística (K/S)). Já para os tecidos de algodão funcionalizados com β -CD, a resposta inserida foi o resultado do *grafting*, resultados conforme Equação (1) e (2), respectivamente.

6.4 *Grafting*

Para a avaliação do processo de funcionalização com β -CD foi utilizado o método de rendimento do *grafting* (G%), o qual possibilita verificar o ganho em massa do tecido de algodão depois da esterificação. A porcentagem de ganho é calculada de acordo com a Equação (1) (CUSOLA et al., 2013; HAIJI 2015):

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

Onde: M_1 e M_2 são as massas das amostras antes e depois do *grafting* respectivamente. A análise foi feita no campus da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Apucarana. Realizado nos tecidos funcionalizados com CD.

6.5 Colorimetria

Para o estudo de comportamento do tingimento foi realizado um planejamento fatorial na qual uma das respostas obtidas foi o estudo da teoria de Kubelka-Munk.

A teoria de Kubelka-Munk complementa o resultado e refere-se às propriedades de absorção e dispersão da luz visível em um material opaco, baseados na incidência de um feixe de luz adentrando camadas coloridas. A partir do modelo matemático descrito pela Equação (2) de Kubelka-Munk, avalia-se a reflectância interna do material

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} - \frac{(1 - R_0)^2}{2R_0} \quad (2)$$

Onde R representa a reflectância do substrato colorido e R_0 a reflectância do substrato não colorido, S o coeficiente de espalhamento da luz e K o coeficiente de absorção. A propriedade de K/S é comumente conhecida como “força colorística” do material ou “capacidade tintorial”, sendo uma análise de cor usada para comparação entre amostras.

A análise foi feita por meio da leitura do índice de cor, realizada no espectrofotômetro de remissão Spectrum 550, Datacolor, com abertura de 6 mm, observador 10° sob o iluminante D_{65} . As amostras foram analisadas em triplicatas, e feitas no campus da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Apucarana.

6.6 Espectrofotometria UV-VIS

A espectrofotometria UV-VIS foi utilizada para complementar os estudos de análise do planejamento fatorial, cinética de liberação dos corantes no tecido e eficiência da geração de oxigênio singlete nas amostras funcionalizadas com e sem β -CD, e tintas com ERI e AM.

Em uma medição espectrofotométrica UV-Vis, a absorção de luz em função do comprimento de onda fornece informações sobre as transições que ocorrem no material. Foi utilizado o Espectrofotômetro de absorção UV-Vis (Cary 60, Agilent Technologies), com faixa espectral 190 a 1100 nm, largura de banda 1,5 nm, localizado no Laboratório Multiusuário (LAMAP) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), campus Apucarana. Assim, as amostras foram analisadas na faixa entre 800 e 200 nm, e analisados os banhos residuais de tingimento.

6.7 Ensaios de fotodegradação

Para avaliar a fotodegradação dos corantes ERI e AM nas amostras tintas, a luz fria é alcançada por meio de uma lâmpada fluorescente, utilizada para simular a luz natural do dia, com temperatura de 6400K e uma eficiência luminosa de 60 lm/W, informações adaptadas na Norma Técnica BS-950-1.

A fonte de luz utilizada é posicionada à uma distância de 5,0 cm das amostras funcionalizadas com e sem β -CD, e tintas com ERI e AM, dentro de uma cabine fechada. A partir disso, foi feita uma análise do índice de cor (CIE) no espectrofotômetro de remissão Spectrum 550, Datacolor, as amostras foram medidas em intervalos de tempo até uma estabilização (72 horas). A análise foi feita no Laboratório Multiusuário (LAMAP) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), campus Apucarana.

6.8 Análise microbiota

A atividade antimicrobiana dos tecidos funcionalizados foi avaliada mediante adaptação da AATCC 100 - Método de Teste para Acabamentos Antibacterianos em Materiais Têxteis: Avaliação. O método foi aplicado para a bactéria *Staphylococcus aureus* ATCC[®] 6538 TM. Para a realização do teste, uma nova cultura de bactérias em Caldo (TSB) estéril foi ativada por 24 horas a $37\pm 2^\circ\text{C}$. Após, a cultura foi diluída em solução tampão estéril (PBS) a concentração aproximada de $1,5-3,0 \times 10^5$ UFC/mL (0,5 McFarland). As amostras foram colocadas em um frasco e inoculadas com a suspensão de microrganismos (volume de 500 μL).

As amostras testadas foram divididas entre as amostras expostas a uma fonte de Luz (LED branco, $139,72 \text{ J/cm}^2$) por 1h e amostras reservadas no escuro pelo mesmo tempo. Imediatamente após o tempo de 1h, foram adicionados 50 mL de PBS para a extração das bactérias e diluídas em série, as amostras foram semeadas em agar (em duplicata). Como controle positivo (amostra têxtil sem funcionalização), a mesma concentração de UFC mL^{-1} foi diluída em série e posteriormente houve a contagem de placas padrão. Os resultados foram expressos em média de UFC mL^{-1} . A porcentagem de redução e foi determinada de acordo com a Equação (3):

$$\text{Redução \%} \left(\frac{\text{UFC}}{\text{mL}} \right) = \frac{B-A}{B} 100 \quad (3)$$

Onde A indica o número de UFC mL^{-1} para o frasco contendo a amostra têxtil com acabamento após o tempo de contato (iluminação por 1h) e B representa o número de UFC mL^{-1} para a amostra controle. Como resultado, uma contagem de colônias é realizada e as médias dos valores são obtidos de acordo com o método de contagem em

placa de ágar. A análise foi feita no campus da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Apucarana.

6.9 Cinética de liberação dos corantes

A dessorção dos corantes complexadas nas amostras de tecido funcionalizadas com e sem β -CD, e tintas com ERI e AM foi avaliada a partir de uma quantidade de 1 cm^2 de tecido corado que é colocado em uma cubeta com 4,0 ml de água destilada e mantidos sob leve agitação por meio de um agitador magnético adaptado para caber dentro da cubeta. Em intervalos de tempos específicos (entre 0 e 120 minutos) essas amostras são lidas pelo espectrofotômetro UV-VIS.

Foi utilizado o Espectrofotômetro de absorção UV-Vis (Cary 60, Agilent Technologies), com faixa espectral 190 a 1100 nm, largura de banda 1,5 nm, localizado no Laboratório Multiusuário (LAMAP) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), campus Apucarana. Assim, a análise quantitativa da ERI e AM foi realizada por meio da quantidade de corante que está sendo liberada para o banho em relação ao tempo e as amostras que apresentam AM foram lidas no comprimento de onda de 600 nm, enquanto as amostras com ERI foram lidas em 540 nm.

O perfil de liberação dessas amostras foi determinado graficamente através da relação entre a quantidade liberada acumulada, Q_t/Q_∞ , é a fração do fármaco liberado pelo tempo (minutos). A partir dos dados obtidos determinou-se qual modelo cinético mais adequado para a liberação. Foram aplicados quatro modelos cinéticos distintos: ordem zero, pseudo primeira ordem, Higuchi e Korsmeyer-Peppas.

O modelo de cinética de liberação de ordem zero está representado pela Equação (4).

$$Q_t = Q_0 + kt \quad (4)$$

Onde Q_t é a quantidade de corante (AM e ERI) liberada no tempo t , Q_0 é a quantidade inicial de corante (AM ou ERI) no meio e k é a constante de liberação de ordem zero.

Em relação ao modelo de cinética de primeira ordem pode-se empregar a relação logarítmica da concentração corante (AM e ERI) liberada em função do tempo e está representado pela Equação (5).

$$Q_t = Q_0 e^{-kt} \quad (5)$$

Onde, Q_t é a quantidade de corante (AM e ERI) liberada no tempo t , Q_0 é a quantidade inicial de corante (AM e ERI) no meio e k é a constante de liberação de primeira ordem.

O modelo de cinética proposto por Higuchi permite relacionar a concentração de corante (AM e ERI) liberada em função da raiz quadrada do tempo proposto pela Equação (6).

$$Q_t = k * \sqrt{t} \quad (6)$$

Onde, Q_t é a quantidade de corante (AM e ERI) liberada no tempo t e k é a constante de liberação de Higuchi.

O mecanismo de liberação dos fármacos também foi avaliado pelo modelo de Korsmeyer-Peppas, como proposto na Equação (7).

$$Q_t/Q_\infty = Kt^n \quad (7)$$

Neste modelo a constante cinética (k) incorpora características estruturais e geométricas do sistema polimérico e o expoente de liberação (n) caracteriza o mecanismo de liberação do fármaco.

6.10 Cinética de degradação do ABDA

Para estimar a constante de velocidade de degradação do ácido 9,10-antraceno-diil-bis(metileno)dimalônico (ABDA) e observar a geração de oxigênio singleto por meio da metodologia de Atividade Fotodinâmica Químico (AFQ), foi utilizada como metodologia indireta a cinética de degradação do ABDA. A geração de oxigênio singleto pela fotoativação foi monitorada pela diminuição da região de absorção de ABDA, este é um derivado do antraceno que pode ser convertido em seu endoperóxido correspondente após

ser oxidado pelo $^1\text{O}_2$, o que resulta em uma diminuição em seus picos de absorbância (BERGMANN *et al.*, 2021; ENTRATADAS *et al.*, 2020).

Todas as amostras foram monitoradas e iluminadas por um conjunto de LEDs branco quente, com intervalo de emissão suficiente para excitar o composto. As reações foram conduzidas em cubetas de quartzo contendo uma amostra dos tecidos com e sem β -CD, e tintas com ERI e AM. Em cada experimento o LED foi posicionado lateralmente à cubeta com uma distância de 1,0 cm resultando em uma irradiância de 32 mW/cm² mensurada em espectro radiômetro OceanOptics modelo USB2000+.

Todos os sistemas foram mantidos sob agitação durante o experimento. As soluções foram preparadas em água destilada. A cinética de degradação do ABDA foi monitorada com equipamento de modelo Cary 60 em modo contínuo. O tempo de decaimento da banda de absorção do ABDA (t) é inversamente proporcional à sua taxa de reação com oxigênio singlete. A análise foi feita no Laboratório Multiusuário (LAMAP) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), campus Apucarana.

7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1 Análise planejamento fatorial da β -CD na superfície do tecido

Para a análise de Planejamento Fatorial da inserção de β -CD no tecido de algodão foram variadas as concentrações (g/L) de β -CD, HIP e AC. Os níveis de cada variável podem ser observados na Tabela 5. Para cada realização do experimento, foram observadas como cada concentração listada acima se comporta, tendo como principal objetivo verificar quais variáveis interferem maximizando a resposta, porcentagem de ganho de massa. A Tabela 7 apresenta a resposta do experimento, a porcentagem de ganho de massa, e as variações feitas.

Tabela 7- Resposta, porcentagem de ganho de massa para o planejamento fatorial com variações de concentração de β -CD, HIP e AC.

Amostra	CD	HIP	AC	Ganho de Massa (%)
1	100	0	20	1,5
2	200	0	20	1,9
3	100	40	20	4,8
4	200	40	20	5,8
5	100	0	100	6,1
6	200	0	100	3,8
7	100	40	100	20,7
8	200	40	100	17,1
9	150	20	60	11,4
10	150	20	60	10,4
11	150	20	60	12,2
12	100	20	60	17,3
13	150	20	100	19
14	150	20	60	12,4
15	150	0	60	3,3
16	150	20	60	8,8
17	150	40	60	14,3
18	200	20	60	17,8
19	150	20	60	11,5
20	150	20	20	5,1
21	150	20	60	14,2

Fonte: Autor, 2022.

Com os dados presentes na Tabela 7, foi realizado a ANOVA, em conjunto com métodos de seleção de variáveis, os termos lineares, de interações e quadráticos em concentrações de β -CD, HIP e AC foram significativos, permanecendo no modelo.

Tabela 8 - ANOVA referente a resposta de porcentagem de ganho de massa, Grau de Liberdade (G.L), Média Quadrática (MQ), Fator (F).

Fatores	G.L	MQ	F	p-valor
Linear (CD, AC e HIP)	3	146,89	27,54	< 0,001
Interação	3	20,09	7,77	0,044
Quadrático	3	51,27	9,61	0,002
Resíduos	11	5,33		
Falta de ajuste	5	8,32	2,92	0,11

Fonte: Autor, 2022.

O modelo final da ANOVA, apresentada na Tabela 8, é dado pela Equação 8 a seguir:

$$\begin{aligned} \%ganho = & 12,54 - CD * 0,4 + HIP * 4,61 + AC * 4,76 - CD:HIP \\ & * 0,08 + CD:AC * 2,59 + CD^2 * 3,28 - HIP^2 * 5,47 \\ & - AC^2 * 2,22 \end{aligned} \quad (8)$$

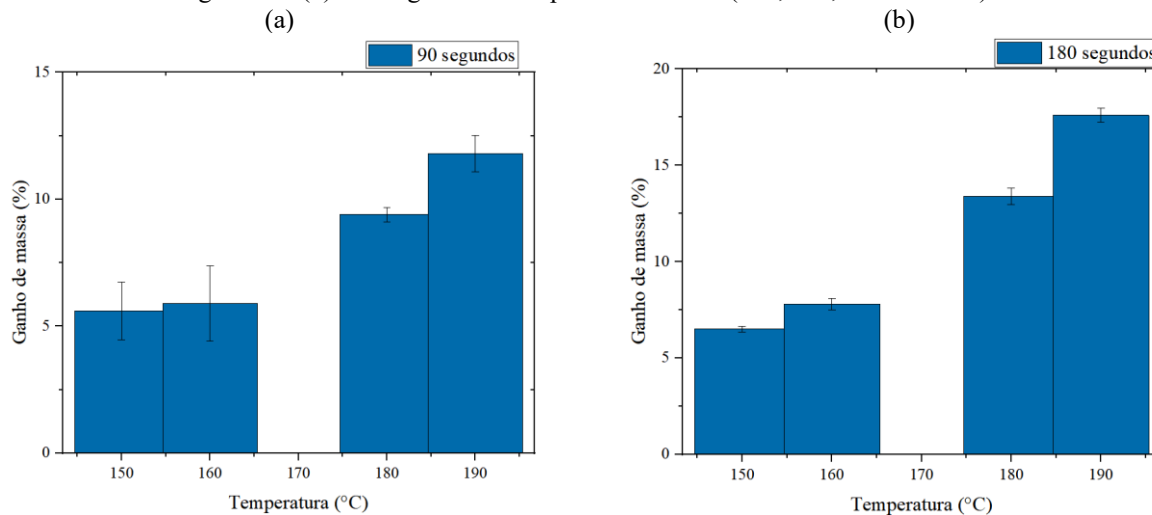
Observa-se que é possível determinar o ponto de máximo, considerando os níveis das variáveis no estudo, podemos afirmar que para obter o máximo de porcentagem de ganho de massa (%) é necessário a menor concentração de β -CD (100g/L), a uma concentração global de HIP (35g/L) e de AC (119g/L).

7.1.1 Temperatura de cura

A Figura 10 apresenta o ganho de massa (%) de cada amostra depois do processo de funcionalização do tecido de algodão com β -CD, com as concentrações de β -CD, ácido cítrico e hipofosfito monoidratado de sódio (HIP) fixados em 100 g/L, 20 g/L e 60 g/L,

nos tempos de 90 e 180 segundos e temperaturas de 150, 160, 180 e 190 °C, todas as combinações foram realizadas em duplicatas seguindo a Equação (1).

Figura 10- Percentagem de ganho de massa do tecido com β -CD em relação ao tempo (a) 90 segundos e (b) 180 segundos e temperatura de cura (150, 160, 180 e 190°C).



Fonte: Autor, 2022.

Na Figura 10 (a) observa-se as percentagens de ganho de massa das amostras de algodão tratadas com β -CD com um tempo de cura de 90 segundos, obtendo-se valores entre $5,6 \pm 1,1314$ a $11,8 \pm 0,7071\%$ tendo o melhor ganho em 190 °C.

Já na mesma Figura 10 sessão (b) são apresentadas as percentagens de ganho de massa das amostras algodão tratadas com β -CD com um tempo de cura de 180 segundos, sendo observado valores entre $6,5 \pm 0,1414$ a $17,6 \pm 0,3535\%$ sendo o melhor ganho aos 190°C.

Voncina e Marechal (2005) utilizaram método de ganho de massa para evidenciar que a β -CD foi enxertada na celulose. Observaram valores entre 6,5 a 17,6%, com o melhor ganho aos 190 °C, fato atribuído à maximização da reação de esterificação causada pelo aumento da temperatura, o que permite que mais unidades de ciclodextrinas se liguem ao artigo têxtil. De acordo com Abdel-Halim et al (2014) em alta temperatura as moléculas de água são removidas mais rapidamente e a reação desloca na direção da formação de éster, favorecendo assim a reação de esterificação.

Dessa forma, o maior ganho de massa se refere a amostra curada com 180 segundos à temperatura de 190°C. Esses parâmetros foram considerados para as demais amostras proporcionando um maior ganho de massa.

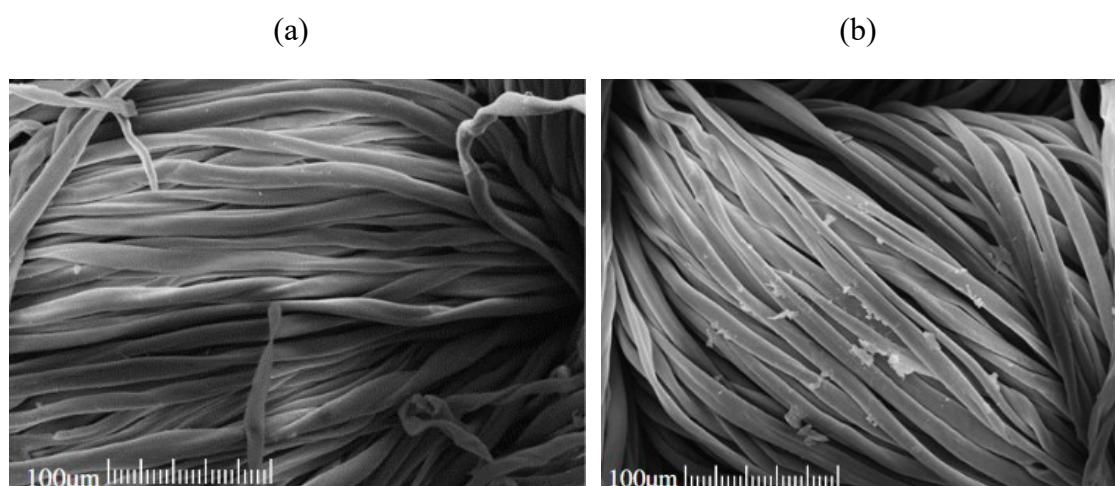
7.2 Caracterização da esterificação da β -CD no tecido de algodão

7.2.1 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 11 apresenta as amostras de tecido de algodão não tratadas e tratadas com β -CD, (a) e (b), respectivamente. Podem ser observadas nas micrografias presentes na Figura 13 (a), a morfologia do algodão, em que as fibras de algodão apresentam torções causadas pelo espiralamento de fibrilas de celulose como mostrado por Kan (2012).

Segundo Pita (1996) a vista longitudinal do algodão mostra uma configuração de fita com torções. A partir de exames microscópicos essas características são visíveis, juntamente com a parede primária e sua estrutura espiralada e lisa, observado na Figura 11 (a).

Figura 11 – Microscopia Eletrônica de Varredura: (a) Algodão e (b) algodão após tratamento com β -CD.



Fonte: Autores, 2021.

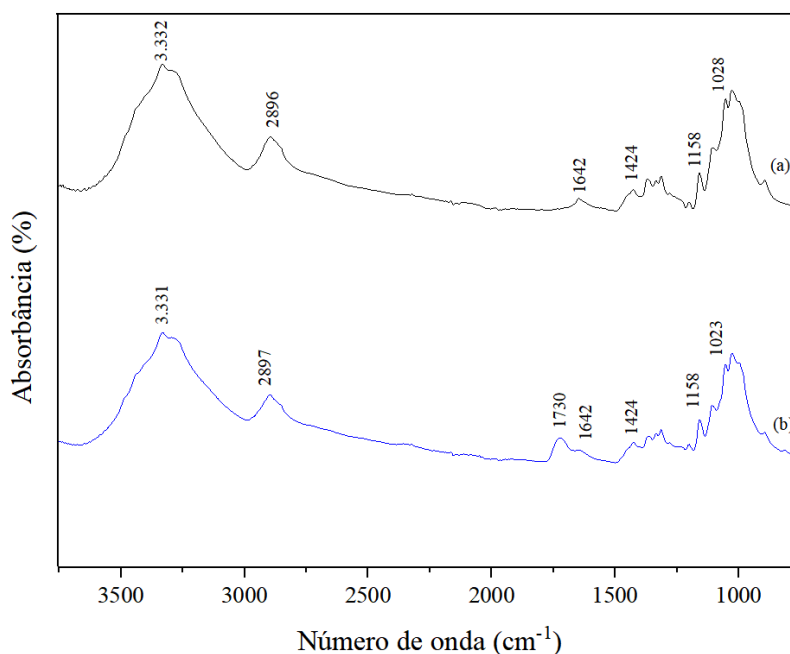
No caso da Figura 11 (b), no tecido de algodão tratado é possível visualizar, na superfície da fibra, a presença da de β -CD, similar ao encontrado nos trabalhos de Sundrarajan (2012), Alzate-Sánchez (2016) e seus colaboradores. As micrografias confirmam o resultado apresentado na sessão 6.1.1, mostrando que o ganho de massa tem relação com o tratamento realizado.

7.2.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier de reflexão total atenuada

O espectro FTIR-ATR é mostrado na Figura 12. Sendo este do tecido não tratado, curva (a), do tecido tratado com β -ciclodextrina, curva (b). Nas 2 curvas apresentadas, é possível verificar a existência de bandas referentes a celulose presente na fibra de algodão como: a 3.330 cm^{-1} devido à ligação O-H, a banda referente à ponte glicosídica β (1-4) em 1.158 cm^{-1} , a banda em 2.930 cm^{-1} atribuída ao estiramento (C-H), em 1.645 cm^{-1} referente à vibração C=C em anéis aromáticos e a ligação C-O-C do anel piranose em 1.030 cm^{-1} , bandas também apresentadas em Vaz (2013) e Cotrim (2015)

No entanto, na Figura 12 (b) é possível verificar o surgimento da banda na região de 1.730 cm^{-1} , que de acordo com Lopes e Fasio (2004) esta banda é referente a um éster formado, por meio da ligação do algodão com o ácido cítrico e os grupos hidroxila da β -CD.

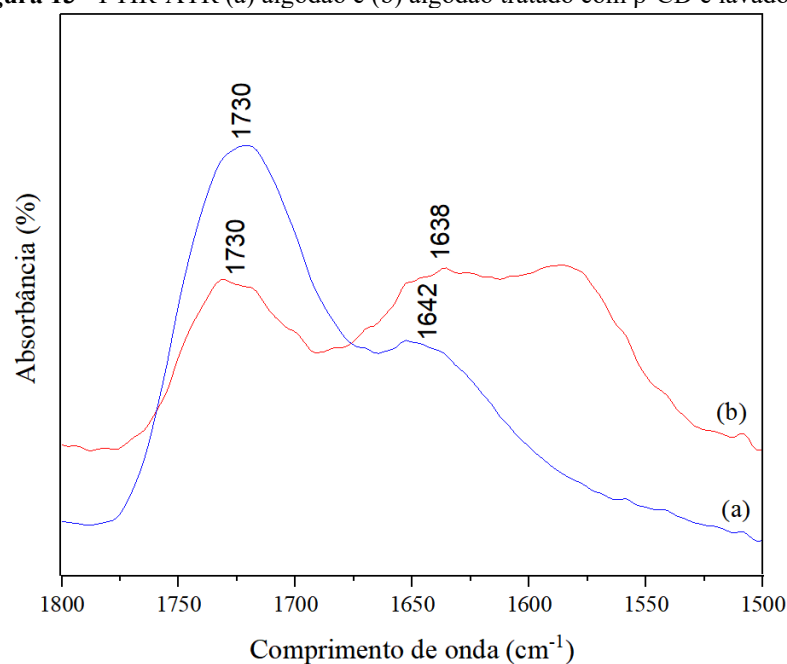
Figura 12 - FTIR-ATR (a) algodão e (b) algodão tratado com β -CD.



Fonte: Autores, 2021.

No entanto, a banda de 1.730 cm^{-1} indica a presença de carbonilas da celulose em três formas: de ésteres, de ácido carboxílicos e de ânions carboxilatos, sendo assim há necessidade de separar a banda do éster do ácido carboxílico convertendo o ácido em um ânion carboxilato por meio de um banho alcalino, para mostrar a existência de ésteres (MEDRONHO et al., 2014; VONCINA; LE MARECHAL, 2005).

Figura 13 - FTIR-ATR (a) algodão e (b) algodão tratado com β -CD e lavado.



Fonte: Autores, 2021.

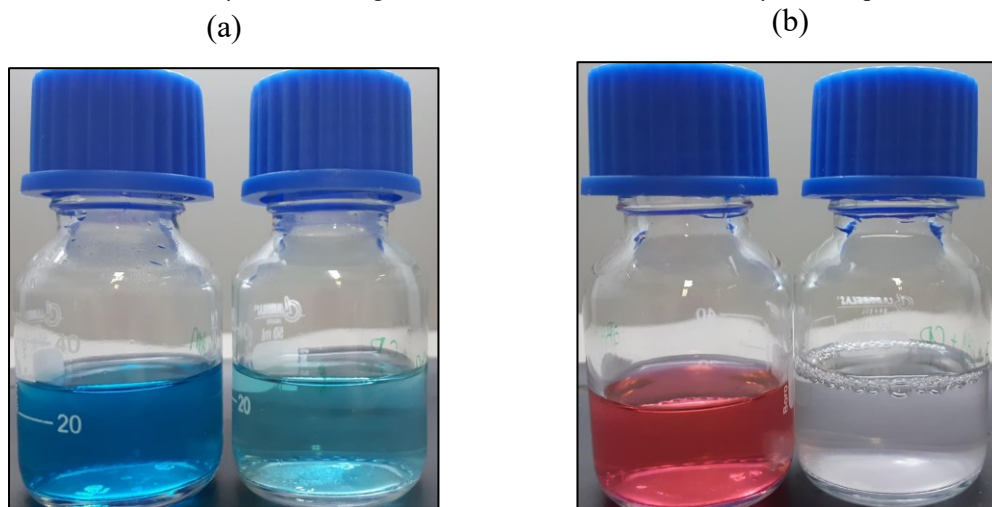
Por essa razão, o tecido tratado com β -CD passa por esse banho alcalino, e observa-se, na Figura 13, uma nova banda em 1638 cm^{-1} , confirmando a existência dos ânions carboxilatos, ao mesmo tempo mantém a banda de 1730 cm^{-1} atribuída as ligações de éster entre a β -CD, o algodão e o ácido cítrico.

Dessa forma, tem-se a presença de β -CD na superfície do tecido de algodão, indicando que o acabamento foi efetivo e confirma que o que aparece na superfície das micrografias, Figura 12, são as β -CDs enxertadas no tecido.

7.3 Análise banho residual dos tingimentos

Os banhos residuais dos tingimentos por esgotamento de ERI e AM de tecidos com e sem tratamento com β -CD são apresentados na Figura 14. Fica claro uma análise visual superficial, que as cores dos banhos residuais são mais claras em amostras com β -CD, teoricamente, isso resultaria em uma amostra têxtil com maior intensidade de cor em tecidos tratados com β -CD.

Figura 14- Banho residual, (a) do tingimento com AM em tecido sem tratamento com β -CD e do tingimento com AM em tecido tratado com β -CD, respectivamente (b) do tingimento com ERI em tecido sem tratamento com β -CD e do tingimento com AM em tecido tratado β -CD, respectivamente.



Fonte: Autor, 2022.

A Tabela 9 apresenta os dados das concentrações iniciais e finais do processo de tingimento dos corantes ERI e AM em tecidos com e sem tratamento com β -CD, assim é possível observar o percentual de corante adsorvido pela fibra em cada um dos experimentos.

Tabela 9- Banho residual do tingimento dos corantes ERI e AM em tecidos com e sem tratamento com β -CD.

	Concentração Inicial (g/L)	Concentração Final (g/L)	Adsorção (g/L)	Adsorção (%)
AM	0,0256	0,003547	0,022053	86,14
AM+CD	0,0256	0,000578666	0,025021	97,73
ERI	0,0704	0,013302	0,057098	81,10
ERI+CD	0,0704	0,000263991	0,070136	99,62

Fonte: Autor, 2022.

Com isso, verifica-se que há uma maior adsorção dos corantes, tanto AM quanto ERI, 97,73% e 99,62%, quando se tem o tecido de algodão tratado com β -CD, isso se deve por haver uma crescente interação do corante com a β -CD presente na superfície do tecido, esta por sua vez, rica em grupos -OH, hospedam os corantes de uma forma mais eficiente que o algodão sem tratamento.

7.4 Tingimento Azul de Metileno

7.4.1 Planejamento Fatorial Azul de Metileno

Para determinar o tingimento com AM em tecido de algodão, foram escolhidas as seguintes variáveis: pH, Tempo, Temperatura e concentração de NaCl. Observando como e quais níveis minimizam e maximizam a concentração residual do tingimento e K/S, respectivamente.

A Tabela 10 apresenta dados referentes aos resultados obtidos durante os ensaios experimentais.

Tabela 10- Resultados, concentração de banho residual do tingimento e Intensidade de cor do tecido tinto para o planejamento fatorial com variações de pH, tempo, Temperatura e concentração de NaCl.

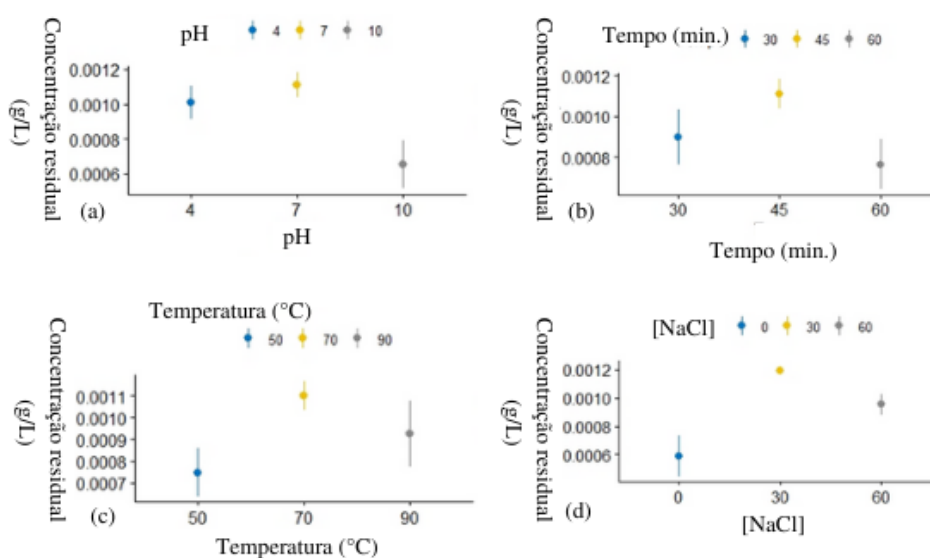
Amostra	pH	Tempo (minutos)	Temperatura (°C)	Conc. NaCl (g/L)	Conc. Banho residual (g/L)	Intensidade de cor (K/S)
(continua)						
1	4	30	50	0	0,001171	26,1172
2	10	30	50	0	0,000283	30,61208
3	4	60	50	0	0,001032	25,79435
4	10	60	50	0	0,00022	34,56379
5	4	30	90	0	0,001236	21,71599
6	10	30	90	0	0,000175	34,16909
7	4	60	90	0	0,000437	23,52474
8	10	60	90	0	0,000387	34,58468
9	4	30	50	60	0,000839	29,78177
10	10	30	50	60	0,000839	28,35535
11	4	60	50	60	0,000741	31,69385
12	10	60	50	60	0,000592	26,93975
13	4	30	90	60	0,001179	26,45997
14	10	30	90	60	0,001088	24,78423
15	4	60	90	60	0,001188	25,09617
16	10	60	90	60	0,001194	26,29626
17	7	45	70	30	0,001213	22,49068
18	7	45	70	30	0,001166	23,94341
19	7	45	70	30	0,001249	25,09617
20	7	60	70	30	0,001084	26,39438
21	7	30	70	30	0,001255	22,51928
22	7	45	70	30	0,001173	27,99113
23	7	45	50	30	0,00101	27,02324
24	7	45	70	0	0,000359	35,98995
25	7	45	70	30	0,001185	23,62882

Amostra	pH	Tempo (minutos)	Temperatura (°C)	Conc. NaCl (g/L)	Conc. Banho residual (g/L)	Intensidad e de cor (K/S)
26	10	45	70	30	0,001082	25,42733
27	7	45	70	60	0,000924	28,70613
28	7	45	90	30	0,001442	23,65863
29	7	45	70	30	0,001215	25,04917
30	4	45	70	30	0,00127	26,08476
31	7	45	70	30	0,00115	24,98661

Fonte: Autor, 2022.

A Figura 15 apresenta as médias e os respectivos desvios padrões para cada nível das variáveis consideradas no experimento. Observa-se nessa Figura 15 que a ausência de sal ($\text{NaCl}=0$) produz os menores níveis de concentração residual do banho de tingimento e, para confirmar esse fato, foi realizado uma análise de variância (ANOVA) considerando apenas o fator concentração de NaCl, da qual confirmou-se a hipótese de que a média de concentração de NaCl é de 0 g/L se difere significativamente das demais concentrações de NaCl. Dessa forma utilizou-se apenas os resultados de $\text{NaCl}=0$ para as próximas análises.

Figura 15- Médias e desvios padrões de concentração com base em cada nível das variáveis no estudo: (a) pH, (b) tempo (min.), (c) Temperatura e (d) concentração de NaCl.



Fonte: Autor, 2022.

Para verificar os efeitos das variáveis pH, Tempo e Temperatura na concentração, uma nova ANOVA foi realizada, na qual apenas os efeitos lineares foram significativos considerando um nível de significância de 10%, apresentados na Tabela 11. Também apresentamos o teste de falta de ajuste, o qual não foi significativo, indicando que o modelo está bem ajustado.

Tabela 11 - ANOVA em relação a concentração de banho residual do tingimento de AM, Grau de Liberdade (G.L), Média Quadrática (MQ), Fator (F).

Fatores	G.L	MQ	F	p-valor
Linear (pH, Tempo, Temperatura)	3	$2,6 \cdot 10^{-7}$	2,3	0,09
Resíduos	11	$1,15 \cdot 10^{-7}$		
Falta de ajuste	16	$1,03 \cdot 10^{-7}$	0,83	0,61

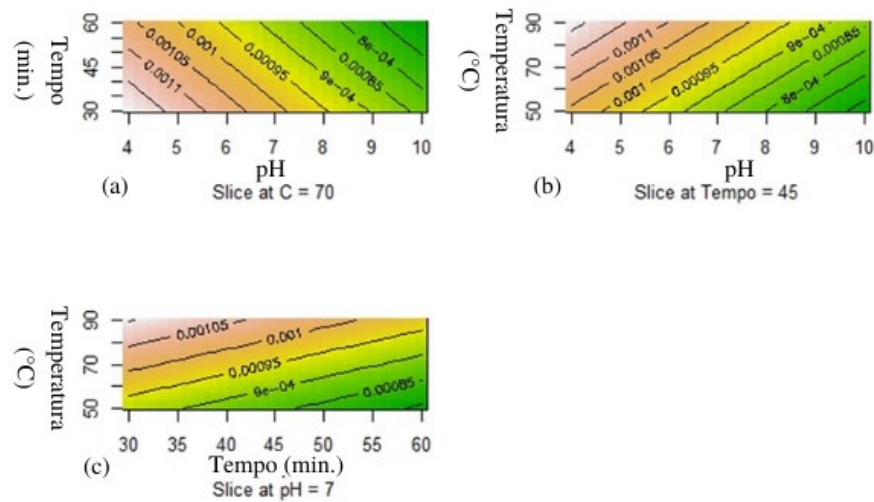
Fonte: Autor, 2022.

O modelo ajustado é apresentado na Equação 9, no qual apenas a variável pH foi significativa a 10% de significância (p-valor=0,03). Dessa forma, pode-se concluir que como o coeficiente do fator pH foi negativo, quando maior o valor, menor será a concentração. Ressalta-se que o máximo do fator que foi considerado é de pH 10, logo não se pode extrapolar esse valor com precisão.

$$\text{Concentração} = 9,47 \cdot 10^{-4} - \text{pH} \cdot 1,79 \cdot 10^{-4} - \text{tempo} \cdot 6,60 \cdot 10^{-5} + \text{temperatura} \cdot 8,88 \cdot 10^{-5} \quad (9)$$

Observando a Figura 16, gráficos de contorno, verifica-se que as menores concentrações obtidas (verde no gráfico) são para os maiores níveis de pH e Tempo, bem como menores temperaturas, ressaltando novamente que somente pH foi significativo.

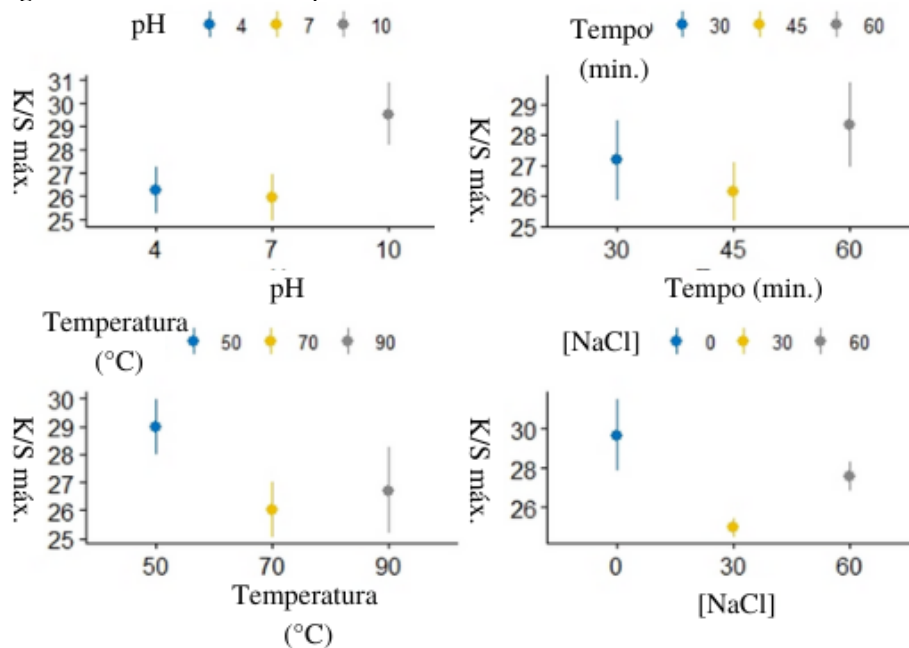
Figura 16- Gráficos de contorno para o modelo ajustado (a) dividido em 70°C, (b) dividido em 45 minutos e (c) dividido em pH 7.



Fonte: Autor, 2022.

Para verificar os efeitos das variáveis em K/S, realiza-se novamente uma análise preliminar, apresentando as médias obtidas para cada um dos níveis das variáveis consideradas no estudo, as quais são apresentadas na Figura 17. Como o objetivo é maximizar K/S, pode-se verificar que os maiores valores são para pH e temperatura elevado e, aparentemente, para NaCl=0, porém, diferente para o estudo de concentração, os intervalos de confiança da média de K/S para NaCl=0 e NaCl=60 se sobrepõe, não havendo indicativo de diferença.

Figura 17- Médias e desvios padrões de K/S com base em cada nível das variáveis no estudo.



Fonte: Autor, 2022.

Realizando a ANOVA, em conjunto com métodos de seleção de variáveis, os termos lineares em pH, Tempo, Temperatura e concentração de NaCl foram significativos, as interações entre pH, Temperatura e concentração de NaCl foram significativas e, como termo quadrático, apenas concentração de NaCl foi significativo, permanecendo no modelo.

Tabela 12- ANOVA em relação aos resultados de Intensidade de cor (K/S) do tecido tinto com AM, Grau de Liberdade (G.L), Media Quadrática (MQ), Fator (F).

Fatores	G.L	MQ	F	p-valor
Linear (pH, Tempo, Temperatura, NaCl)	04	24,43	5,77	0,002
Interação (pH, Temperatura, NaCl)	03	47,14	11,13	0,001
Quadrático (NaCl)	01	24,08	1,58	0,29
Resíduos	22	4,23		
Falta de ajuste	16	4,71	1,58	0,29

Fonte: Autor, 2022.

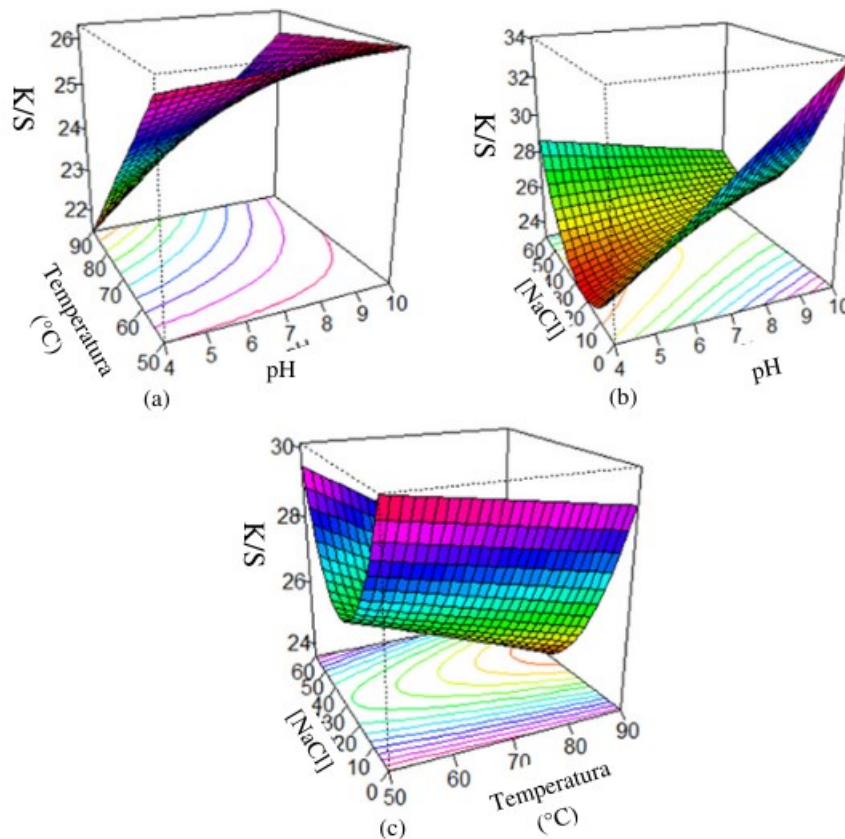
O modelo final da ANOVA, apresentado na Tabela 12 é dado pela Equação 10, no qual os efeitos de tempo e a interação entre temperatura e a concentração de NaCl não foram significativos a um nível de 10% de significância, porém melhoram a performance do modelo fazendo com que não haja falta de ajuste. A variável tempo foi a única considerada como efeito linear no modelo e, possuindo coeficiente positivo, dessa forma, quando maior o tempo, maior K/S.

$$\begin{aligned}
 K/S = & 24,94 + pH * 1,63 + Tempo * 0,57 - Temperatura * 1,14 \\
 & - NaCl * 1,05 + pH: Temperatura * 0,99 - pH: NaCl \\
 & * 2,71 - Temperatura: NaCl * 0,69 + NaCl^2 * 3,67
 \end{aligned} \quad (10)$$

Os efeitos das interações ajustadas pelo modelo Equação 10 podem ser observados na Figura 18. Observa-se que não é possível determinar o ponto de máximo, porém, considerando os níveis das variáveis no estudo, pode-se afirmar que para obter o máximo

de K/S é necessário o maior tempo (60), menor nível de temperatura (50°C), concentração de NaCl (0) e maior nível de pH (10).

Figura 18- Efeitos ajustados em K/S das interações no modelo para as amostras tintas com AM, (a) fixado em concentração de NaCl [45 g/L], (b) fixado em temperatura 70°C e (c) fixado em pH 7



Fonte: Autor, 2022.

O Azul de Metileno é um corante catiônico, como pode ser verificado na Figura 8, para que haja reação entre os grupos reativos do corante com a fibra de algodão, é necessário a ionização da celulose, a solução para isso é o aumento da alcalinidade no processo (SILVA,2017; MATOS et. al, 2013; SALEM 2010). O que confirma o resultado obtido no planejamento experimental, que foi pH 10, reafirmando a teoria, ionizando a celulose e neutralizando ácidos formados durante a reação, isso causa interação eletrostática entre corante/fibra, gerando boa solidez.

A falta de NaCl no tingimento com AM no algodão é justificada por conta do caráter da fibra (-OH), por ser um sal neutro o NaCl neutraliza a fibra e o corante liberando Na^+ . No caso do corante, é reportado por Silva e colaboradores (2022) que corantes

fenotiazínicos sofrem auto-agregação na presença de soluções salinas de elevada concentração, o que causaria redução na intensidade da cor da solução e, conseqüentemente, tingimento pouco efetivo.

A temperatura e tempo encontrados, tempo de 60 minutos e temperatura de 50 °C, também se mostram de acordo com a teoria do tingimento, uma vez que se trata de um corante bastante reativo, não sendo necessário o emprego de altas temperaturas no processo (entre 30 e 60 °C) e tempos médios (LADCHUMANANANDASIVAM, 2011).

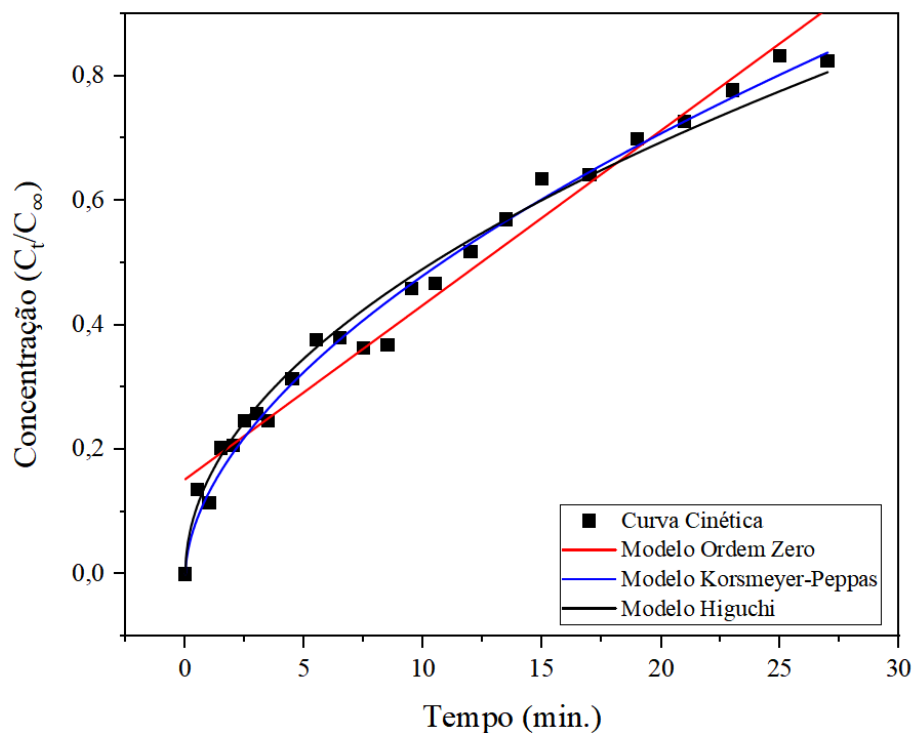
7.4.2 Cinética de Liberação do Azul de Metileno

O tecido tinto com o corante AM, tanto tratado, quanto o sem tratamento foram colocados em meio aquoso para avaliação da cinética de liberação do corante em relação ao tempo.

7.4.2.1 Tecido tinto com AM não tratadas com β -CD

A Figura 19 apresenta os dados da liberação do corante em meio aquoso. Foram realizados ajustes cinéticos utilizando os modelos apresentados na sessão 5.9. Pode se notar que a curva que melhor se ajusta ao conjunto de dados obtido é a referente ao modelo cinético proposto por Krosmeier-Peppas, com um coeficiente de correlação (R^2) de aproximadamente 0,9868.

Figura 19- Cinética de Liberação de Azul de Metileno AM em tecidos de algodão não tratados com β -CD.



A Tabela 13 apresenta os parâmetros referentes aos modelos cinéticos utilizados.

Tabela 13- Parâmetros dos Modelos Cinéticos das amostras tintas com AM não tratados com β -CD.

Modelo	qe	k	R ²	R ² ajustado	Variância	n
Ordem Zero	0,15259± 0,01607	0,028± 0,00125	0,95816	0,95626	0,00249	-
Higuchi	-	0,16282± 0,00445	0,98382	0,98309	9,64038 10 ⁻⁴	-
Korsmeyer- Peppas	-	0,13188± 0,00678	0,98739	0,98681	7,51639 10 ⁻⁴	0,56091± 0,01845

Fonte: Autor, 2022.

Sendo assim, o modelo de Korsmeyer-Peppas, que melhor se ajustou, indica $n = 0,56091 \pm 0,01845$. De acordo com Korsmeyer e colaboradores (1983), valores de n

$n > 0,5$, indicam um caso de difusão anômala não Fickiana do corante AM, ou seja, a liberação ocorre por mais de um processo, tanto por mecanismos de difusão quanto por erosão, devido ao relaxamento polimérico (PANI, NATH, 2014). A relação do mecanismo de relaxamento dos polímeros da matriz é usada quando os mecanismos de processos controláveis são incompreensíveis, como uma combinação de mais de um tipo de mecanismo de liberação (AHMED *et al.*, 2019).

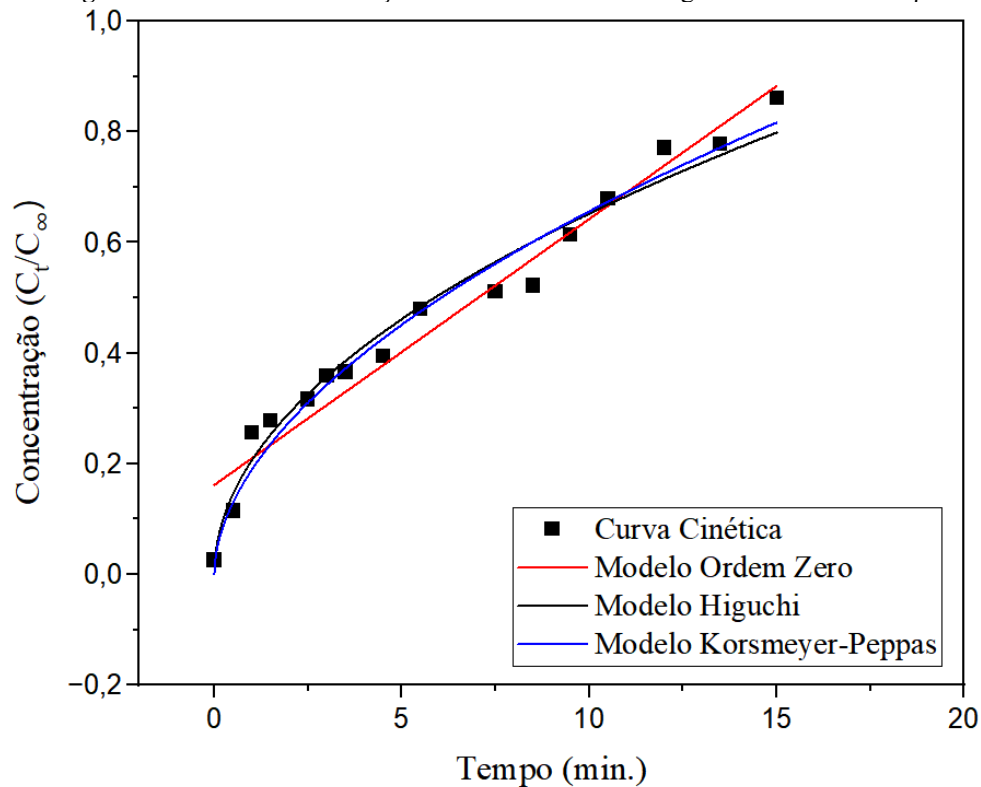
No entanto, vale destacar que o coeficiente de correlação está muito próximo ao apresentado pelo ajuste utilizando o modelo de Huguchi, $R^2 = 0,9838$. Sendo assim, a difusão Fickiana do corante para o meio é alta, uma vez que este modelo defini a liberação controlada através do mecanismo de difusão (RAK/SHIT *et al.*, 2022), provando assim, que há grande influência da difusão no controle deste processo

Finalmente, as amostras de AM apresentam um percentual de liberação do tecido para o banho na a fase de equilíbrio, sendo assim, as amostras não tratadas com β -CD e tintas com AM liberaram 9,53% de corante para o meio

7.4.2.2 Tecido tinto com AM e tratadas com β -CD

Para as amostras tratadas com β -CD e tintas com Azul de Metileno, os dados de liberação são mostrados na Figura 20. Nesse caso, também se tem que o modelo que melhor ajusta os dados experimentais é o modelo de Korsmeyer-Peppas com coeficiente de correlação, R^2 , de 0,9898.

Figura 20- Cinética de Liberação do AM em tecidos de algodão e tratadas com β -CD.



Fonte: Autor, 2022.

A Tabela 14 apresenta os parâmetros obtidos após a modelagem utilizando as Equação mostradas na sessão 5.9.

Tabela 14- Parâmetros dos Modelos Cinéticos das amostras tintas com AM e tratadas com β -CD.

Modelo	q_e	k	R^2	R^2 ajustado	Variância	n
Ordem Zero	$0,1616 \pm 0,02234$	$0,04808 \pm 0,00288$	0,95214	0,94872	0,00295	-
Higuchi	-	$0,20621 \pm 0,00407$	0,9717	0,9717	0,00163	-
Korsmeyer-Peppas	-	$0,40188 \pm 0,00724$	0,99112	0,98985	0,00159	$0,26799 \pm 0,01082$

Fonte: Autor, 2022.

Com isso, tem-se o valor de n igual a $0,26799 \pm 0,01082$, sendo este valor de $n < 0,5$, isto indica que o mecanismo de liberação pertence à difusão Fickiana, como apresentado por Krosmeier Korsmeier e colaboradores (1983) e (MALEKJANI *et al.*, 2020). Dessa forma, verifica-se que a ciclodextrina influenciou no mecanismo de liberação global. Nota-se também, que a constante cinética (k) para o artigo sem tratamento foi de $0,13188 \pm 0,00678$, e para o tecido tratado foi de $0,40188 \pm 0,00724$, indicando que a ciclodextrina influencia tanto no mecanismo quanto na velocidade de liberação atingindo o equilíbrio mais rapidamente. As amostras tratadas com β -CD e tintas com AM liberaram apenas 2,03% do corante para o meio, valor $\sim 4,7$ vezes menor que o encontrado para as amostras tintas diretamente com AM (sem tratamento com β -CD).

7.4.3 Cinética de degradação do ABDA pelo Oxigênio Singlete

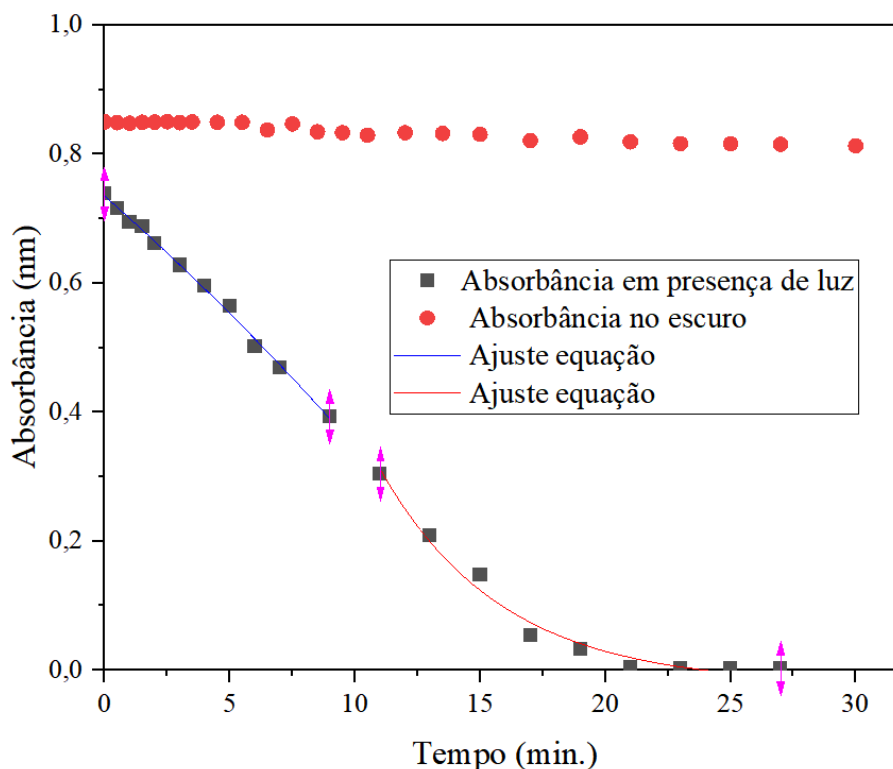
Amostras de tecidos tintos em meio aquoso e em contato com a sonda de ABDA, podem liberar oxigênio singlete, após a iluminação, fazendo com que este reaja com a sonda. As Figuras 20 e 21 apresentam o decaimento de ABDA ($\lambda = 400$ nm), em relação ao tempo de liberação de oxigênio de singlete estimulado/ou não pela presença de luz. Ao ajustar a curva utilizando a Equação 11, é possível encontrar a velocidade de decaimento do ABDA e conseqüentemente a velocidade de formação de oxigênio singlete na presença de luz. Na Figura 20, os pontos em vermelho representam os dados do experimento realizado na ausência de luz, pode-se observar que todas as amostras não reagiram com a sonda, ou seja, o artigo têxtil não produziu oxigênio de singlete no escuro.

$$y = y_0 \cdot e^{\frac{-k}{t}} \quad (11)$$

O sistema tinto com AM sem tratamento de β -CD, Figura 21, contém duas fases cinéticas que se ajustam a equação e possuem velocidades de $0,025$ (min^{-1}) e $0,207$ (min^{-1}), para a primeira e segunda fase, respectivamente. Isso mostra duas populações diferentes de AM que geram oxigênio singlete e, conseqüentemente, atacam o ABDA. Provavelmente, a etapa mais lenta refere-se ao ABDA que está sendo atacado a partir de $^1\text{O}_2$ gerado pelo AM no tecido, o qual tem uma menor interação com a sonda (localização

mais distante). Já a fase mais rápida, deve estar associada ao $^1\text{O}_2$ gerado pelo AM livre (liberado no meio), o qual ataca instantaneamente o ABDA em solução

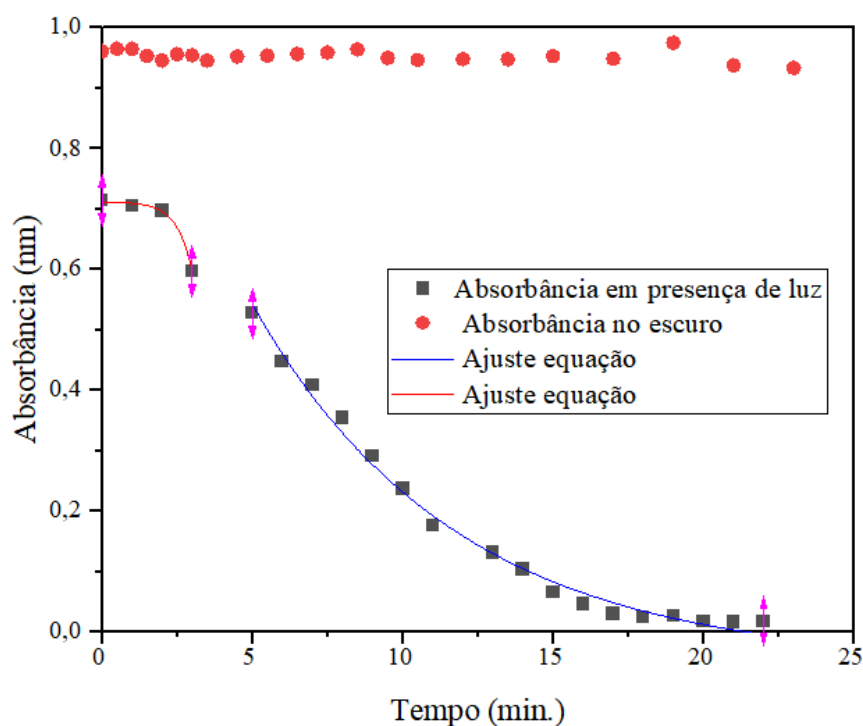
Figura 21- Velocidade de degradação do ABDA do tecido tinto com AM sem tratamento com β -CD.



Fonte: Autor, 2022.

No sistema contendo o tecido tinto com AM com tratamento de β -CD, Figura 22, duas fases cinéticas também são observadas, com constantes de velocidade de $0,148(\text{min}^{-1})$ e $2(\text{min}^{-1})$, para a primeira e segunda fase, respectivamente. Isso mostra uma primeira fase mais lenta, onde o corante ainda está no tecido e que com o passar do tempo, da maior quantidade de corante desprendido do têxtil e presente no banho, a velocidade da reação tende a aumentar, como nas amostras de cinética de liberação do tecido tinto com AM sem tratamento de β -CD.

Figura 22- Velocidade de degradação do ABDA no tecido tinto com AM e tratado com β -CD.
 Digite a equação aqui.



Com isso, pode-se fazer uma análise de comparação entre os dois casos de cinética de liberação do tecido tinto com AM, tratado e sem tratamento de β -CD, conforme a Tabela 15.

Tabela 15- Cinética de degradação do ABDA do tecido tinto com AM sem tratamento com β -CD.

β -CD	VELOCIDADE (primeira fase)	VELOCIDADE (segunda fase)
SEM	0,025	0,207
COM	0,148	2
Relação	592%	966,2%

Fonte: Autor, 2022.

Bergmann (2021) e seus colaboradores estudaram o processo de decaimento do ABDA ao reagir com o oxigênio singlete e observam decaimento em suas análises, dessa forma, o trabalho em questão mostra o decaimento e a velocidade do processo. No trabalho, a velocidade no processo com β -CD fica entre 590 e 970% maior que a do tecido que não recebe o tratamento de β -CD, isso explica uma maior quantidade de AM retido

na superfície com β -CD, como mostrado na sessão 6.3, que conseqüentemente consegue reagir mais rapidamente com o meio e o ABDA.

7.5 Tingimento Eritrosina B

7.5.1 Planejamento Fatorial Eritrosina B

Para a Análise de Planejamento Fatorial do tingimento de ERI no tecido de algodão são variados alguns parâmetros como pH, Tempo, Temperatura e concentração de NaCl. Os níveis de cada variável podem ser observados na Tabela 16. Para cada realização do experimento, foram observadas as variáveis de concentração, tendo como principal objetivo verificar quais variáveis interferem na resposta, como quais níveis dessas minimizam e maximizam a concentração residual do banho e K/S, respectivamente.

Tabela 16 - Resultados, concentração de banho residual do tingimento e Intensidade de cor do tecido tinto para o planejamento fatorial com variações de pH, tempo, Temperatura e concentração de NaCl.

Amostra	pH	Tempo (min.)	Temperatura (°C)	Conc. NaCl (g/L)	Conc. Banho residual (g/L)	Intensidade de corK/S
(continua)						
1	4	30	50	0	0,003222	12,37676
2	10	30	50	0	0,004665	4,330813
3	4	60	50	0	0,00166	12,4313
4	10	60	50	0	0,004872	3,59015
5	4	30	90	0	0,003376	11,70918
6	10	30	90	0	0,004836	4,40254
7	4	60	90	0	0,003645	12,15133
8	10	60	90	0	0,00484	6,798735
9	4	30	50	60	0,000408	34,50842
10	10	30	50	60	0,001895	28,4088
11	4	60	50	60	0,000302	34,78154
12	10	60	50	60	0,001594	39,82005
13	4	30	90	60	0,000827	19,14277
14	10	30	90	60	0,002842	23,23772
15	4	60	90	60	0,00133	23,09049
16	10	60	90	60	0,003277	22,59572
17	7	45	70	30	0,002935	34,84485
18	7	45	70	30	0,002959	33,61914
19	7	45	70	30	0,002546	33,45605
20	7	60	70	30	0,002739	40,47252
21	7	30	70	30	0,002976	30,86765
22	7	45	70	30	0,002605	38,45259
23	7	45	50	30	0,001749	33,80349
24	7	45	70	0	0,004585	8,011892

Amostra	pH	Tempo (min.)	Temperatura (°C)	Conc. NaCl (g/L)	Conc. Banho residual (g/L)	Intensidade de corK/S (conclusão)
25	7	45	70	30	0,002666	35,24834
26	10	45	70	30	0,003235	28,39125
27	7	45	70	60	0,001903	41,50816
28	7	45	90	30	0,003265	23,72918
29	7	45	70	30	0,002727	34,03008
30	4	45	70	30	0,001242	38,12933
31	7	45	70	30	0,002839	33,21278

Fonte: Autor, 2022.

Realizando a ANOVA, em conjunto com métodos de seleção de variáveis, os termos lineares e quadráticos em concentrações pH, Tempo, Temperatura e concentração de NaCl, na qual apenas os efeitos lineares e quadráticos foram significativos considerando um nível de significância de 10%, apresentados na Tabela 17. Também apresentamos o teste de falta de ajuste, o qual não foi significativo, indicando que o modelo está bem ajustado.

Tabela 17- ANOVA em relação a intensidade de cor do tecido tinto com ERI não tratado com β -CD, Grau de Liberdade (G.L), Media Quadrática (MQ), Fator (F).

Fatores	G.L	MQ	F	p-valor
Linear (pH, Tempo, Temperatura, NaCl)	4	582,35	57,25	< 0,001
Quadrático (Temperatura, NaCl)	2	876,83	86,19	< 0,001
Resíduos	22	10,17		
Falta de ajuste	16	12,75	3,86	0,052

Fonte: Autor, 2022.

O modelo final da ANOVA, apresentada na Tabela 17, é dado pela Equação 12 a seguir:

$$\begin{aligned}
 K/S = & 34,66 - pH * 2,04 + tempo * 1,48 - temperatura * 3,17 \\
 & + NaCl * 10,63 - temperatura: NaCl * 3,24 \\
 & + NaCl:pH * 2,00 - temperatura^2 * 6,14 - NaCl^2 \\
 & * 10,15
 \end{aligned}
 \tag{12}$$

O modelo ajustado é apresentado na equação abaixo, no qual todas as variáveis foram significativas a 10%. Dessa forma, podemos concluir que o coeficiente do fator pH é negativo, quando menor o valor, maior será a K/S, sendo assim, pH é 4. O mínimo do fator que foi considerado para pH foi 4, logo não se deve extrapolar esse valor.

Para verificar os efeitos das variáveis na concentração do banho residual, realiza-se novamente uma análise preliminar, apresentando as médias obtidas para cada um dos níveis das variáveis consideradas no estudo, as quais são apresentadas na Tabela 18. Como o objetivo é minimizar a concentração residual realiza-se a ANOVA em conjunto com métodos de seleção de variáveis, os termos lineares em pH, Temperatura e NaCl foram significativos, permanecendo no modelo.

Tabela 18- ANOVA em relação a concentração do banho residual do tingimento com ERI do tecido não tratado com β -CD, Grau de Liberdade (G.L), Media Quadrática (MQ), Fator (F).

Fatores	G.L	MQ	F	p-valor
Linear (pH, Temperatura, NaCl)	03	< 0,001	94,61	< 0,001
Resíduos	27	< 0,001		
Falta de ajuste	11	< 0,001	1,94	0,11

Fonte: Autor, 2022.

O modelo final da ANOVA, apresentado na Tabela 18 é dado pela Equação 13. As variáveis pH, temperatura e NaCl foram consideradas como efeitos lineares no modelo.

$$\begin{aligned}
 K/S = & 2,74 * 10^{-3} + pH * 8,91 * 10^{-4} + Temperatura * 4,37 \\
 & * 10^{-4} - NaCl * 1,18 * 10^{-3}
 \end{aligned}
 \tag{13}$$

Os efeitos das interações ajustadas pelo modelo acima podem ser observados na Figura 19. Observa-se que é possível determinar o ponto de máximo, considerando os níveis das variáveis no estudo, podemos afirmar que para obter o tingimento mais efetivo

é necessário o menor pH (4), tempo máximo (60 minutos), uma temperatura global (65 °C) e concentração de NaCl global (45 g/L).

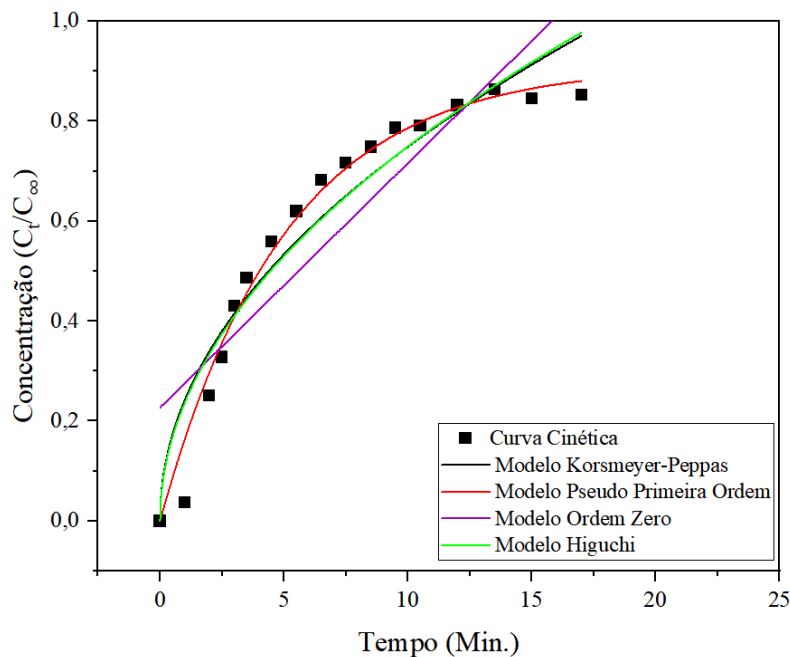
Observa-se a utilização de eletrólitos, em muito dos casos (NaCl) em tingimentos pois auxiliam na montagem do corante sobre a fibra, geralmente isso acontece, pois o corante é aniônico e a fibra celulósica possui carga negativa em meio aquoso. Dessa forma, o sal age de maneira a quebrar a barreira eletrostática existente auxiliando diretamente a substantividade e interação corante/fibra (LADCHUMANANANDASIVAM, 2008; MORAES, 2010).

7.5.2 Cinética de Liberação ERI

Para as amostras tintas com o corante ERI, a cinética de liberação do corante em meio aquoso em relação ao tempo, se constrói um gráfico cinético e a partir desses dados é possível determinar o modelo cinético que melhor o representa e assim, descobrir características da liberação do corante no meio. Percebeu-se que de 0 a 20 minutos as concentrações de corante no banho permaneceu em movimento e aumentando gradativamente até o equilíbrio (acima de 30 minutos). Por essa razão, para análise dos modelos cinéticos para o ERI, a cinética foi considerada no tempo máximo de 20 minutos.

7.5.2.1 Tecido tinto com ERI não tratadas com β -CD

O gráfico obtido por meio de experimentos foi ajustado por meio dos modelos cinéticos principais, como o de Ordem Zero, Pseudo Primeira Ordem, Higuchi e Korsmeyer Peppas foram os escolhidos para o processo. Abaixo a Figura 23 apresenta os modelos cinéticos e a curva gerada por experimentos, a relação de proporção de concentração por tempo. Nota-se que a curva que melhor se adequa a esse processo é a referente ao modelo cinético de Pseudo Primeira Ordem, com um coeficiente R^2 ajustado de 0,9803.

Figura 23- Cinética de Liberação de ERI em tecidos de algodão não tratados com β -CD.

Fonte: Autor, 2022.

O modelo Pseudo Primeira Ordem é regido pelo modelo cinético que descreve um processo de dessorção, que envolve forças covalentes por compartilhamento de elétrons sorvente-sorbato, ao invés de difusão, que expressa um processo de troca (ONISHI *et al.*, 2020).

A Tabela 19 a seguir apresenta dados referentes ao processo cinético e os modelos referentes a ele.

Tabela 19- Parâmetros dos Modelos Cinéticos dos tecidos tintos com ERI e não tratados com β -CD.

Modelo	q_e	k	R^2	R^2 ajustado	Variância	n
Ordem Zero	$0,26537 \pm 0,00294$	$0,04559 \pm 3,04209 \cdot 10^{-4}$	0,95746	0,95742	0,00216	-
Primeira Ordem	$0,91172 \pm 0,02871$	$0,19839 \pm 0,01593$	0,98154	0,98031	0,00156	-

(continua)

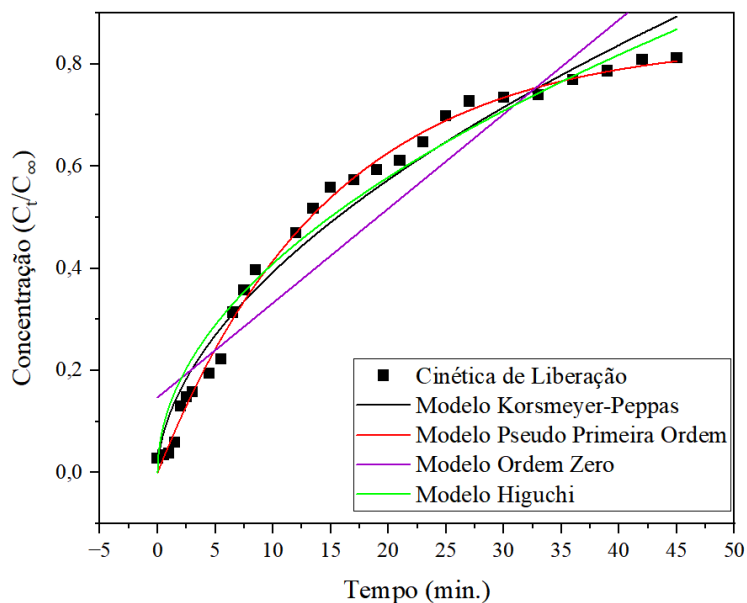
Modelo	qe	k	R ²	R ² ajustado	Variância	n
(continua)						
Higuchi	-	0,23699± 0,00706	0,92325	0,92325	0,00608	-
Krosmeye r-Peppas	-	0,24281± 0,03016	0,92349	0,91838	0,00647	0,48913 ± 0,05384

Fonte: Autor, 2022.

7.5.2.2 Tecido tinto com ERI e tratadas com β -CD

A Figura 24 abaixo representa a curva gerada por experimentos, a relação de proporção de concentração por tempo. Nota-se que a curva que melhor se adequa a esse processo é a referente ao modelo cinético de Pseudo Primeira Ordem, com um coeficiente R² ajustado de 0,9954.

Figura 24- Cinética de Liberação de ERI em tecidos de algodão tratados com β -CD.



Fonte: Autor, 2022.

A Tabela 20 se refere a todos os modelos testados para que fosse estudado o melhor ajuste cinético.

Tabela 20-Parâmetros dos Modelos Cinéticos de tecidos tintos com ERI e tratados com β -CD.

Modelo	qe	k	R ²	R ² ajustado	Variância	n
Ordem Zero	0,14738± 0,02818	0,01849± 0,00132	0,88751	0,88301	0,00898	-
Primeira Ordem	0,84651± 0,01342	0,06736± 0,00257	0,99541	0,99522	3,66362 10 ⁻⁴	-
Higuchi	-	0,12938± 0,0024	0,96691	0,96691	0,00254	-
Krosmeyr-Peppas	-	0,11172± 0,01049	0,97057	0,96939	0,00235	0,546± 0,0285

Fonte: Autor, 2022.

Ao comparar as amostras de ERI, estas apresentam um percentual de liberação do tecido para o banho na fase de equilíbrio, sendo assim, as amostras não tratadas com β -CD e tintas com ERI liberaram 4,835 % de corante para o meio, enquanto as amostras tratadas com β -CD e tintas com ERI liberaram 0,751%. Como será reportado na sequência, essa menor liberação do corante à partir das amostras tratadas com β -CD, além de refletir um bom aprisionamento do corante, no caso da ERI, reflete ainda uma mudança na estrutura tautomérica presente.

Nesse caso, assim como sem β -CD o experimento é controlado pelo modelo cinético Pseudo Primeira Ordem que descreve um processo de dessorção, que expressa um processo de troca e além disso muito utilizado para representar a liberação lenta de fármacos a partir de matrizes que não se desintegram (ONISHI *et al.*, 2020).

A constante cinética de liberação k de velocidade apresenta uma característica importante ao serem comparadas. A constante sem β -CD é de 0,19839 enquanto a

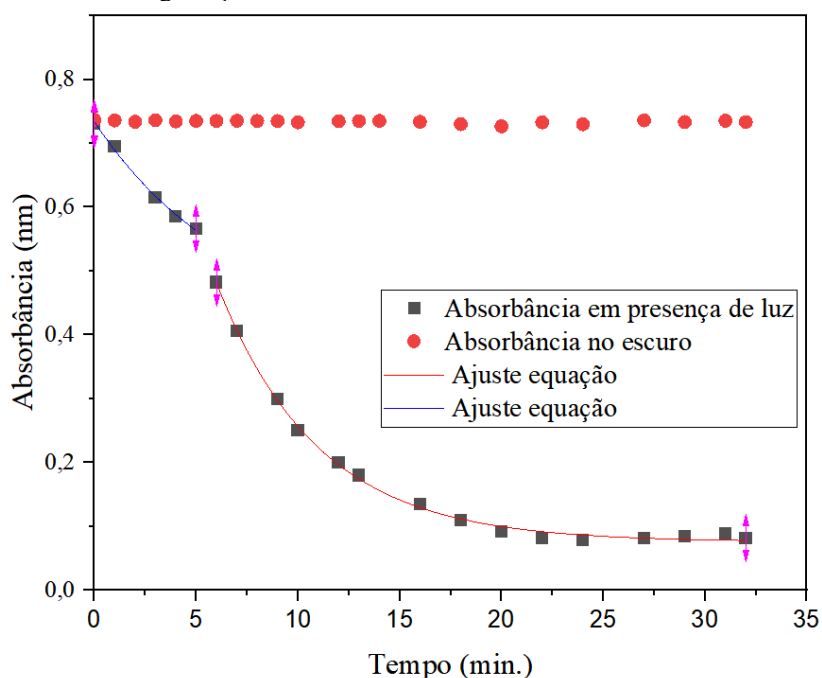
constate com β -CD é de 0,06736, isso confirma que a cinética de velocidade é significativamente reduzida na presença de β -CD.

7.5.3 Cinética de degradação do ABDA pelo Oxigênio Singlete

O sistema contém duas fases cinéticas que se ajustam a equação de primeira ordem e possuem velocidades de $0,142 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ e $0,202 \text{ (min}^{-1}\text{)}$, para a primeira e segunda fase, respectivamente. Isso mostra uma primeira fase mais lenta, onde o corante ainda está no tecido e que com o passar do tempo há maior quantidade de corante desprendido do têxtil e presente no banho, além de mais ABDA em contato com o têxtil, aumentando a velocidade da reação.

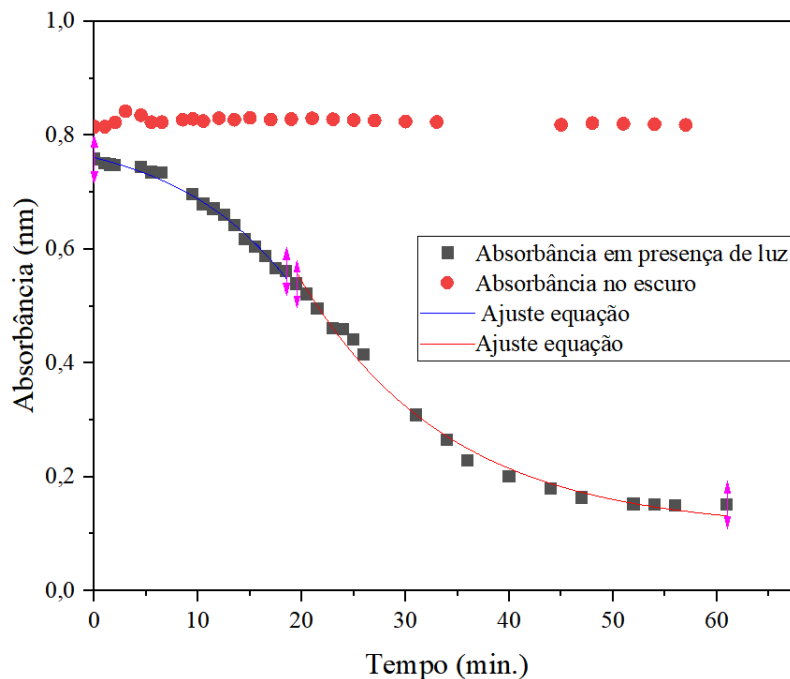
A Figura 25 ilustra o processo de degradação do tecido tinto sem β -CD, as duas fases e as constantes de velocidade.

Figura 25- Velocidade de degradação do ABDA do tecido tinto com ERI sem tratamento com β -CD.



Fonte: Autor, 2022.

Ao observar o sistema com β -CD, este também apresenta duas fases cinéticas que se ajustam a equação e possuem velocidades de $0,088 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ e $0,069 \text{ (min}^{-1}\text{)}$, para a primeira e segunda fase, respectivamente. A Figura 26 ilustra o processo de degradação do tecido tinto e tratado com β -CD e as duas fases e as constantes de velocidade.

Figura 26- Velocidade de degradação do ABDA do tecido tinto com ERI e tecido tratado com β -CD.

Fonte: Autor, 2022.

A Tabela 21 apresenta dados do decaimento do ABDA com tecidos tintos com ERI na ausência e presença de β -CD.

Tabela 21 - Cinética de degradação do ABDA do tecido tinto com AM sem tratamento com β -CD.

β -CD	VELOCIDADE (primeira fase)	VELOCIDADE (segunda fase)
SEM	0,142	0,202
COM	0,088	0,069
Relação	64,6%	192,7%

Fonte: Autor, 2022.

Os dados revelam uma primeira fase mais rápida, onde o corante se encontra livre (sem β -CD) enquanto o tecido com β -CD apresenta uma queda na velocidade, que pode ser justificada pela diminuição da quantidade de corante na superfície causando dificuldade da sonda (ABDA) chegar ao corante. Uma possibilidade é a mudança na estrutura da ERI causada pelo pH 4,0 e pela presença de β -CD. Sabe-se que em pH 4,0 a ERI encontra-se na forma neutra, contudo, nessas condições, o corante apresenta um

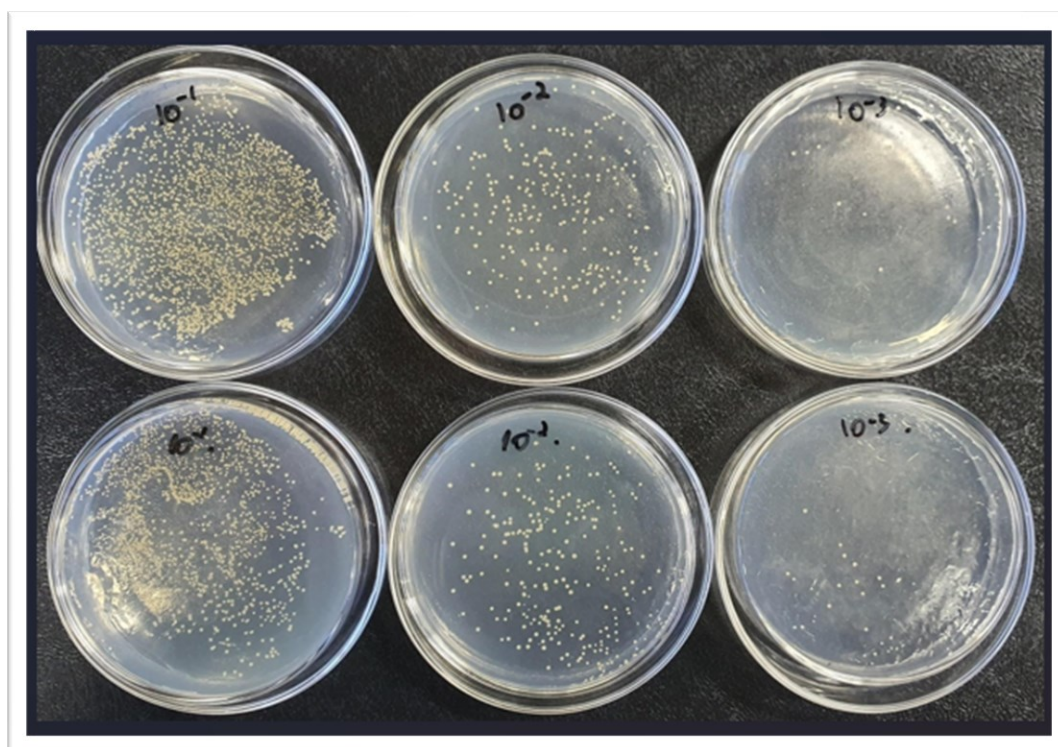
equilíbrio tautomérico entre as formas lactona (que não absorve), quinoidal (menor absorção e com deslocamento hipsocrômico) e zwitteriônica (FREITAS *et al.*, 2020).

Considerando, que as condições de tingimento foram muito semelhantes na presença e ausência de CD e que na água do banho as amostras tratadas com CD estavam sem cor, acredita-se que no pH trabalhado e, na presença da CD, as formas lactona/quinoidal foram favorecidas. Sabe-se que a forma lactona, não gera oxigênio singlete, assim, provavelmente, nessas condições a forma quinoidal foi favorecida, o que justifica sua coloração diferente (Figura 14 (b)) e sua menor formação de oxigênio singlete. De acordo com Batistela e colaboradores (2011) a forma quinoidal, além de possuir menor absorbância apresenta menor fotoatividade. Mesmo assim, como será mostrado adiante, esta alteração na espécie não impediu a ação antimicrobiana desta amostra.

7.6 Análise microbiota

Os testes de análise microbiota contribuem para verificar o efeito do acabamento têxtil e, assim poder validar a ação antimicrobiana do tecido de algodão, uma vez que a aplicação final como um têxtil biofuncional presente em curativos, evitando a proliferação de bactérias na pele. A Figura 27 apresenta as amostras controle do experimento realizado com a bactéria *S. aureus*, onde nota-se, o crescimento das bactérias em diferentes concentrações, quanto maior a concentração, mais colônias de bactérias é possível observar no controle.

Figura 27- Amostras Controle para testes antimicrobianos.



Fonte: Autor, 2022.

A Tabela 22 apresenta os dados de quantidade inicial e final do processo de eliminação de bactérias no meio.

Tabela 22- Ação Antimicrobiana, utilizando a bactéria *S aureus* e com um número de bactérias controle de $2,6 \times 10^5$ UFC mL⁻¹.

Amostras	N. de Bactérias (UFC mL⁻¹) em 1 hora	Redução (%)
AM (sem presença de luz)	$1,5 \times 10^3$	99,42
AM (luz)	0	100
AM + β -CD (sem presença de luz)	$1,5 \times 10^3$	99,59
AM+ β -CD (luz)	0	100
ERI (sem presença de luz)	$1,4 \times 10^4$	94,61
ERI (luz)	0	100
ERI+ β -CD (sem presença de luz)	0	100
ERI+ β -CD (luz)	0	100

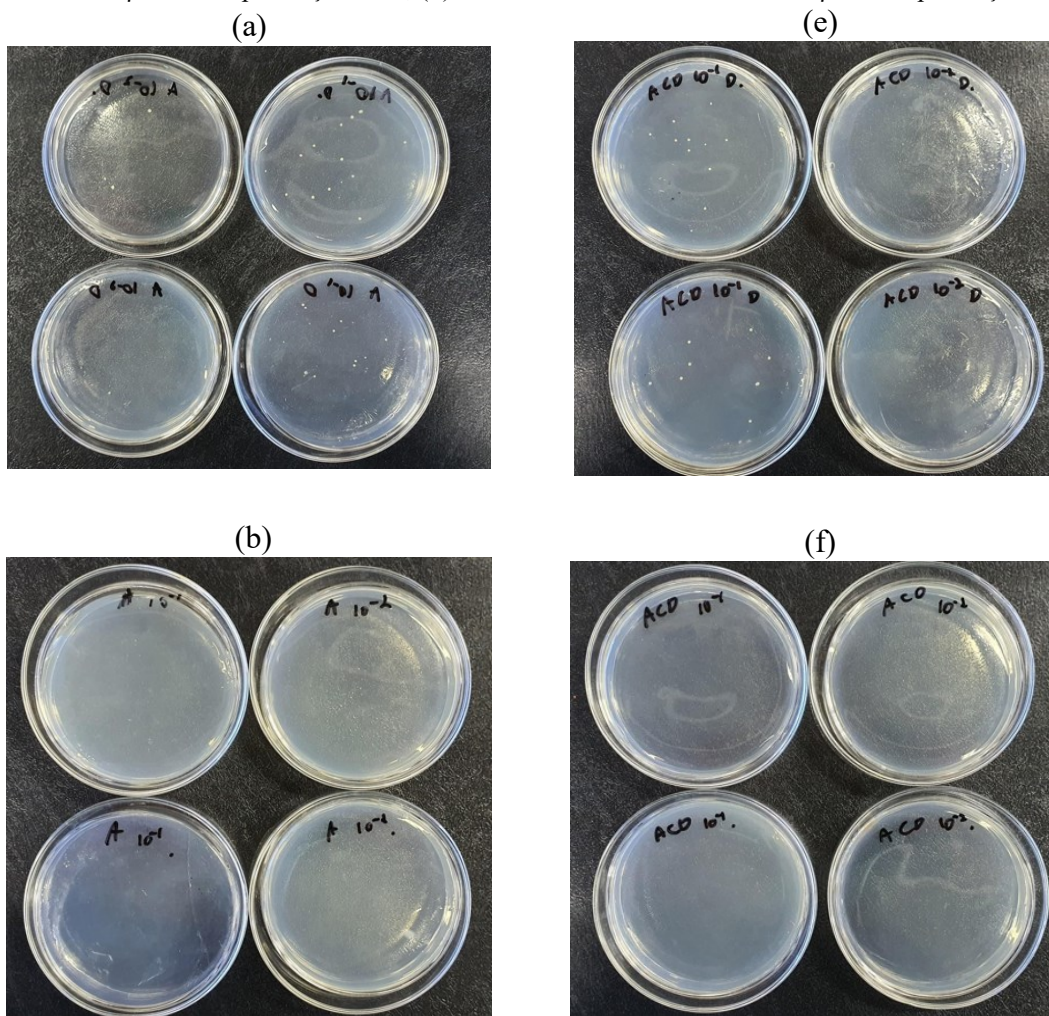
Fonte: Autor, 2022.

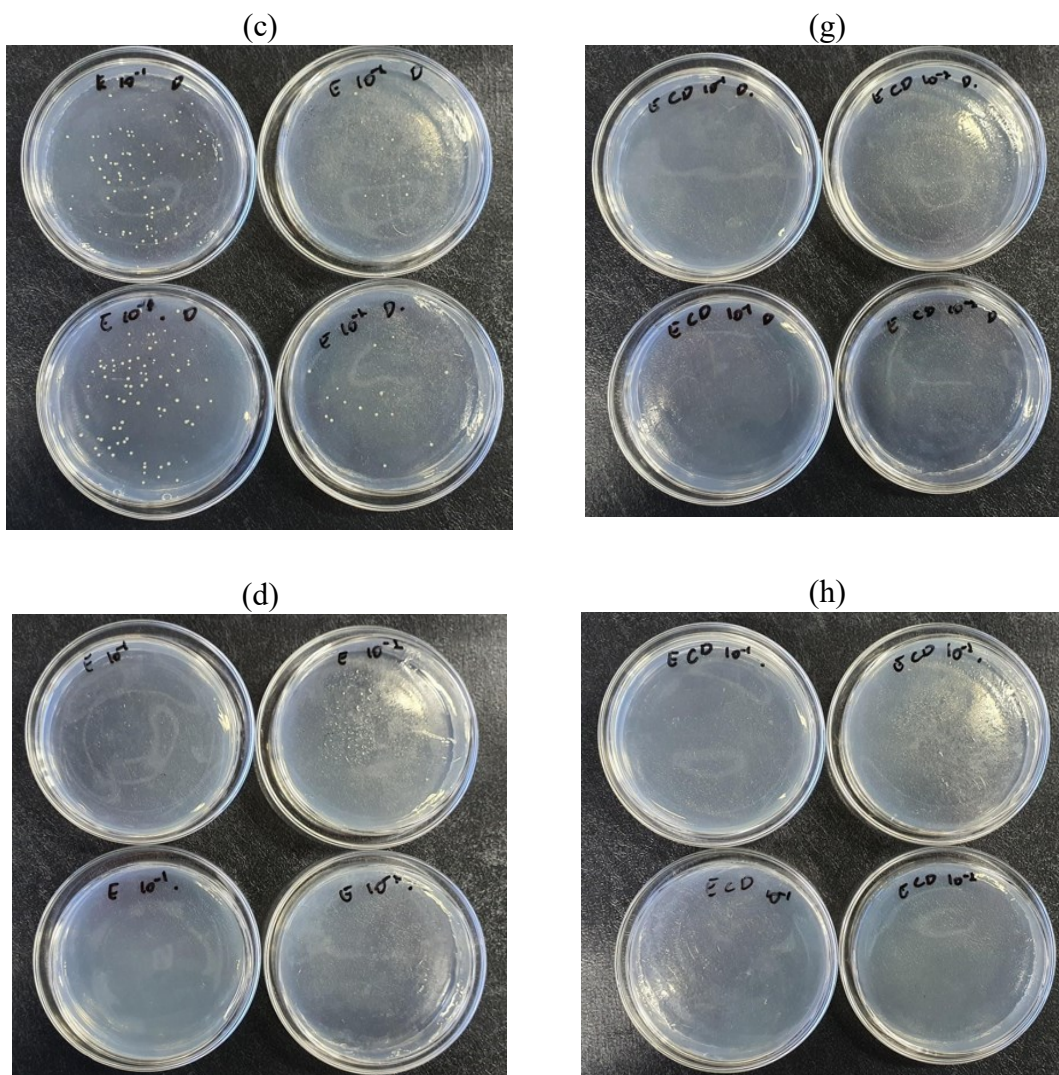
A partir dos dados apresentados na Tabela 21 é possível observar uma redução em porcentagem de 99,42 a 100% para amostras de AM e de 94,61 a 100% para amostras de ERI. Todas as amostras sofreram diminuições, tanto no escuro quanto na luz, porém com taxas de 100% na presença de luz. Isso se dá pela geração de oxigênio singlete por meio dos corantes xantênicos (AM e ERI) em presença de luz.

Já o que explica a morte das bactérias em amostras sem a presença de luz é que mesmo que o processo seja controlado e luzes sejam evitadas, a amostra de tecido pode

receber algum pequeno estímulo de luz. Adicionalmente é reportado que corantes como o AM tem efeito antimicrobiano mesmo na ausência de luz (WAINWRIGHT, 2015). A Figura 28 ilustra o processo.

Figura 28- Amostras da análise microbiota, (a) tecido tinto com AM não tratada com β -CD sem presença de luz, (b) tecido tinto com AM não tratada com β -CD na presença de luz, (c) tecido tinto com ERI não tratada com β -CD sem presença de luz, (d) tecido tinto com ERI não tratada com β -CD na presença de luz, (e) tecido tinto com AM tratada com β -CD sem presença de luz, (f) tecido tinto com AM tratada com β -CD na presença de luz, (g) tecido tinto com ERI tratada com β -CD sem presença de luz, (h) tecido tinto com ERI tratada com β -CD na presença de luz.





Fonte: Autor, 2022.

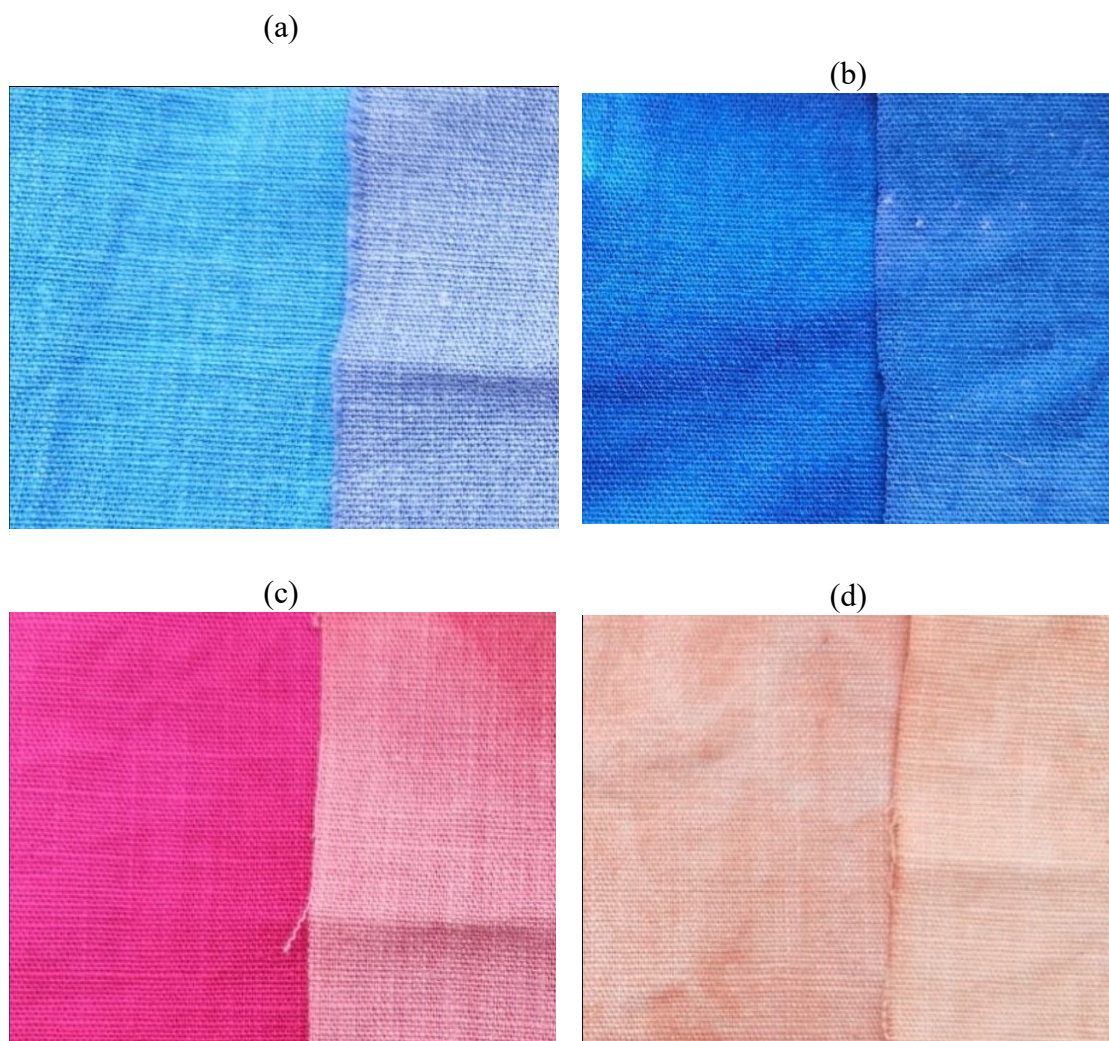
Miazaki (2022) e colaboradores, também testam a bactéria *S. aureus* em seus trabalhos para a inativação fotodinâmica com ERI e AM, e obtiveram resultados que afirmam suas propriedades antibacterianas benéficas contra organismos gram-positivos.

Atualmente, a bactéria *S. aureus* é um crescente problema na saúde da pele humana, a criação de cosmetotexteis e curativos que impedem a proliferação dessa bactéria é interessante no meio médico-hospitalar (HAKIMOV, *et. al.*, 2022). Assim, observa-se que a ERI e o AM apresentam taxas de inativação de microrganismos acima de 99,42% para amostras de AM e de 94,61% para ERI, tornando esses corantes excelentes candidatos para uso como fotossensibilizador para aplicações antimicrobianas em tratamentos de pele (FENG *et al.*, 2022).

7.7 Fotodegradação

Corantes que reagem a luz estão sujeitos a fotodegradação, dessa forma, há a necessidade de observar como se comportam na presença de uma fonte de luz, por um longo período de tempo. A Figura 29 mostra o tecido padrão, sem ter sido exposto a luz e o mesmo tecido exposto a uma lâmpada fluorescente por um período de 72 h.

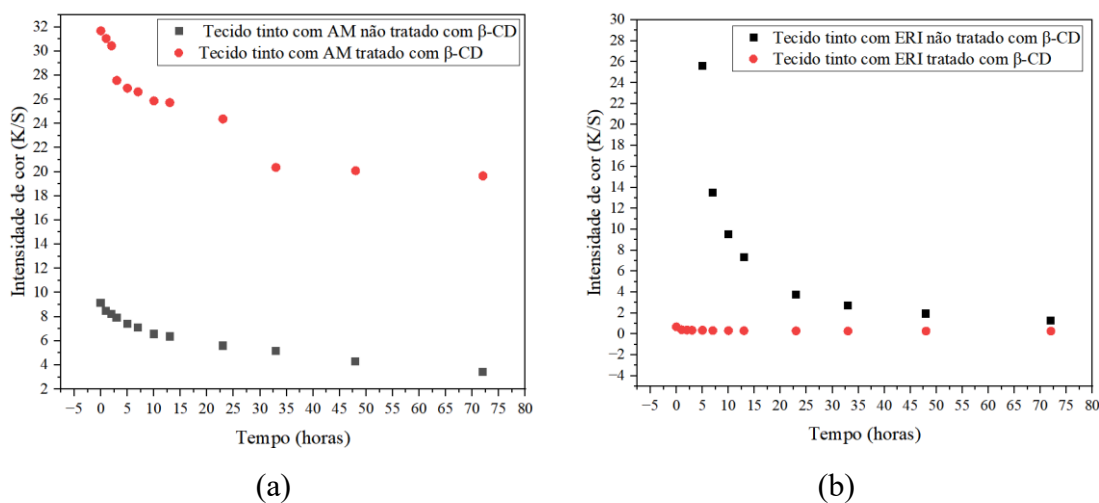
Figura 29- Amostras antes e depois da exposição a luz (a) tinta com AM não tratada com β -CD, (b) tinta com AM tratada com β CD, (c) tinta com ERI não tratada com β -CD e (d) tinta com ERI tratada com β - CD



Fonte: Autor, 2022.

Ao transformar as cores em números por meio do sistema CIE e feita a intensidade de cor (K/S) dessa amostragem, obtém-se os dados apresentados na Figura 30.

Figura 30- Fotodegradação dos corantes (a) AM tratado e não tratado com β -CD e (b) ERI tratado e não tratado com β -CD.



Fonte: Autor, 2022.

Observa-se que amostras tratadas com β -CD e tintas com AM possuem uma intensidade de cor maior quando comparada com a amostra não tratada com β -CD e tintas com AM, já ao observar as amostras tratadas com β -CD e tintas com ERI possuem menor intensidade de cor que as amostras não tratadas com β -CD e tintas com ERI. Como já reportado acima, no caso da ERI/tecido tratado com β -CD, há predominância da forma quinoidal, com menor intensidade de cor. Ao se referir ao decaimento, a amostra não tratada com β -CD e tinta com ERI apresenta um decaimento superior as demais, podendo afirmar que há uma maior fotodegradação nessa amostra.

Nesse caso, a menor fotodegradação da ERI em amostras tratadas com β -CD deve-se a dois fatores: i) nessas condições a espécie quinoidal predominante tem menor absorção (intensidade); ii) a complexação da ERI na CD deve aumentar a proteção desta à luz e, conseqüentemente, à fotodegradação. Adicionalmente, é conhecido que corantes xantênicos possuem reação de fotobranqueamento mais intensa do que corantes fenotiazínicos.

Dessa forma, ao observar o decaimento nas imagens é possível visualizar uma maior queda da intensidade de cor em amostras não tratadas com β -CD. Os gráficos, confirmam os resultados já apresentados até o momento, e segue reforçando que a presença de β -CD nas amostras reduz a velocidade de degradação do corante, seja em meio aquoso ou em presença de luz.

De qualquer forma, mesmo após 72 horas as amostras ainda possuem cor, fato que indica que, mesmo após toda a exposição da luz, continuariam a gerar oxigênio singlete. Essas amostras, em estudos futuros, serão submetidas a ensaios microbiotas para avaliar a permanência de suas respectivas atividades antimicrobianas. De qualquer forma, esse tempo é muito superior ao tempo no qual os curativos permanecem na pele antes de serem trocados. Adicionalmente, a reação de fotobranqueamento seria um aliado para o objetivo proposto no presente trabalho, uma vez que o sistema reportaria a diminuição/eliminação da cor, indicando a necessidade de troca a fim de manter as características antimicrobianas do têxtil.

Finalmente ressaltar-se que, além de todas as vantagens supracitadas da utilização da β -CD no tingimento das fibras de algodão, no caso específico do desenvolvimento de materiais com potencial fotodinâmico, a presença da ciclodextrina desempenha um papel adicional na proteção dos corantes contra a fotodegradação, permitindo com que a vida útil do material seja superior às amostras não tratadas com a β -CD, sem alterar sua capacidade antimicrobiana.

8 CONCLUSÃO

Para desenvolver um artigo com características antimicrobianas para aplicação no tratamento da pele, que auxiliem em uma boa cicatrização e que sejam de fácil aplicação, o trabalho em questão desenvolveu um tecido biofuncional com β -CD capaz de receber propriedades ativas, corantes/fármacos fenotiazínicos (AM) e xantênicos (ERI), com propriedades fotodinâmicas com toxicidade seletiva.

Conclui-se que amostras tratadas e não tratadas com β -CD e tintas com ERI, possuem características similares na liberação do fármaco para o meio (dessorção) muito utilizado para representar a liberação lenta de fármacos a partir de matrizes que não se desintegram, no caso do têxtil. Além disso amostras tratadas com β -CD e tintas com ERI possuem em presença de luz um decaimento mais lento da sonda ABDA, fato esse correlacionado ao maior tempo de aproximação da sonda à superfície do tecido contendo a CD e, provavelmente, à mudança de estrutura causa pelo equilíbrio tautomérico nessas condições, as quais favorece a existência da ERI na sua forma quinoidal, que possui menor intensidade de cor e menor fotoatividade.

Já as amostras tratadas e não tratadas com β -CD e tintas com AM possuem características de difusão do fármaco para o meio, no entanto a velocidade de difusão é maior para amostras tratadas com β -CD e tintas com AM. Além disso, amostras tratadas com β -CD e tintas com AM, apresentam uma intensidade de cor maior, um menor resíduo de concentração de banho, obtendo mais corante na superfície que as amostras não tratadas com β -CD e tintas com AM.

No entanto, em todos os casos, a morte da bactéria *S. aureus*, nas análises microbiota, mostram um modelo de têxtil antimicrobiano, com maior índice de morte em amostras na presença de luz. Com isso, o trabalho em questão apresenta um têxtil cuja finalidade oferece a combinação de fatores antimicrobianos responsáveis pela melhor cicatrização de feridas da pele humana em um tecido de algodão. Acredita-se que o presente estudo possa abrir caminhos para o aprofundamento e o desenvolvimento de tecidos antimicrobianos para o desenvolvimento de bandagens/curativos inteligentes.

REFERÊNCIA

Abdel-Halim, E. S., Al-Deyab, S. S., & Alfaifi, A. Y. A. (2014). *Cotton fabric finished with β -cyclodextrin: Inclusion ability toward antimicrobial agent*. *Carbohydrate Polymers*, 102, 550–556. doi:10.1016/j.carbpol.2013.11.074.

ABDEL-HALIM, E.s. et al. Antimicrobial activity of monochlorotriazinyl- β -cyclodextrin/chlorohexidin diacetate finished cotton fabrics. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 3, p.1389-1394, ago. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.039>

ABDEL-HALIM, E.S.; Abdel-Mohdy, F.A.; FOUUDA, M.M.G.; EL-SAWY, S.M.; HAMDY, I.A.; Al-DEYAB, S.S. Antimicrobial activity of monochlorotriazinyl- β -cyclodextrin/chlorohexidin diacetate finished cotton fabrics. *Carbohydr. Polym.* 2011, 86, 1389–1394. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.039>.

ABDEL-HALIM, E.s.; ALANAZI, Humaid H.; AL-DEYAB, Salem S. Utilization of olive tree branch cellulose in synthesis of hydroxypropyl carboxymethyl cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 127, p.124-134, ago. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.03.037>

AFOLABI, Inioluwa Christianah *et al.* Modeling pseudo-second-order kinetics of orange peel-paracetamol adsorption process using artificial neural network. **Chemometrics And Intelligent Laboratory Systems**, [S.L.], v. 203, p. 104053, ago. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemolab.2020.104053>.

AHMED, Lina *et al.* Study the Using of Nanoparticles as Drug Delivery System Based on Mathematical Models for Controlled Release. **International Journal Of Latest Technology In Engineering, Management & Applied Science (Ijltemas)**, Khartoum, Sudan, v. , n. , p. 52-56, maio 2019.

ALONSO, C.; Martí, M.; Barba, C.; Lis, M.; Rubio, L.; Coderch, L. Skin penetration and antioxidant effect of cosmeo-textiles with gallic acid. *J. Photochem. Photobiol. B Boil.* 2016, 156, 50–55. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2016.01.014>.

ALZATE-SÁNCHEZ, D.M.; SMITH, B.J.; ALSBAIEE, A.; HINESTROZA, J.P.; DICHTTEL, W.R. Cotton Fabric Functionalized with a β -Cyclodextrin Polymer Captures Organic Pollutants from Contaminated Air and Water. *Chem. Mater.* 2016, 28, 8340–8346. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03624>

AMIRI, S.; AMIRI, S. *Cyclodextrins: Properties and Industrial Applications*; John Wiley&Sons: Hoboken, NJ, USA, 2017; ISBN 978-1-119-24760-9.

ANDERSEN, F.M.; Bundgaard, H. Inclusion complexation of metronidazole benzoate with β -cyclodextrin and its depression of anhydrate-hydrate transition in aqueous suspensions. *Int. J. Pharm.* 1984, 19, 189–197. [https://doi.org/10.1016/0378-5173\(84\)90161-3](https://doi.org/10.1016/0378-5173(84)90161-3)

AZIZI, N. et al. New β -Cyclodextrin-Based Microcapsules for Textiles Uses. **Fibers and Polymers**, v. 20, n. 4, p. 683–689, abr. 2019.

AZIZI, Nedra; CHEVALIER, Yves; MAJDOUB, Mustapha. Isosorbide-based microcapsules for cosmeo-textiles. **Industrial Crops And Products**, [S.L.], v. 52, p. 150-157, jan. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.10.027>.

BACELLAR, Isabel O.l. et al. Oxygen distribution in the fluid/gel phases of lipid membranes. **Biochimica Et Biophysica Acta (bba) - Biomembranes**, v. 1861, n. 4, p.879-886, abr. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bbamem.2019.01.019>.

BAJPAI, S. K.; MARY, G.; CHAND, N. 11 - The use of cotton fibers as reinforcements in composites. **Biofiber Reinforcements in Composite Materials**. [s.l.] Woodhead Publishing, 2015. p. 320–341.

BAPTISTA-SILVA, Sara; BORGES, Sandra; BRASSESCO, María Emilia; COSCUETA, Ezequiel R.; OLIVEIRA, Ana L.; PINTADO, Manuela. Research, development and future trends for medical textile products. **Medical Textiles From Natural Resources**, [S.L.], p. 795-828, 2022. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-323-90479-7.00009-9>.

BERGMANN, Eduardo V.; CAPELOTO, Otávio A.; CATANIO, Angelo T.s.; FLIZIKOWSKI, Gabriel A.s.; KIMURA, Newller M.; FREITAS, Camila F.; HERCULANO, Leandro S.; ASTRATH, Nelson G.C.; MALACARNE, Luis C.. Photoactivation of Erythrosine in simulated body fluids. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [S.L.], v. 259, p. 119867, out. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2021.119867>.

BEZERRA, F. B.; LIS, M.; CARMONA, Ó. G.; CARMONA, C. G.; MOISÉS, M. P.; ZANIN, G. M.; MORAES, F. F. Assessment of the delivERI of citronella oil from microcapsules supported on wool fabrics. **Powder Technology**, [S.L.], v. 343, p. 775-782, fev. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2018.11.001>.

BEZERRA, Fabricio Maestá; CARMONA, Óscar García; CARMONA, Carlos García; PLATH, André Mathias Souza; LIS, Manuel. Biofunctional wool using β -cyclodextrins as vehiculizer of citronella oil. **Process Biochemistry**, [S.L.], v. 77, p. 151-158, fev. 2019. Elsevier BV.

BEZERRA, Fabricio Maestá; LIS, Manuel José; FIRMINO, Helen Beraldo; SILVA, Joyce Gabriella Dias da; VALLE, Rita de Cassia Siqueira Curto; VALLE, José Alexandre Borges; SCACCHETTI, Fabio Alexandre Pereira; TESSARO, André Luiz. The Role of β -Cyclodextrin in the Textile Industry—Review. **Molecules**, [S.L.], v. 25, n. 16, p. 3624, 9 ago. 2020. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules25163624>.

BHASKARA-AMRIT, Usha Rashmi; AGRAWAL, Pramod B.; WARMOESKERKEN, Marijn M.c.g.. APPLICATIONS OF β -CYCLODEXTRINS IN TEXTILES. **Autex Research Journal**, S.d., v. 11, n. 4, p.94-101, dez. 2011.

BILENSOY, E.e., 2011. Cyclodextrins in Pharmaceutics, Cosmetics, and Biomedicine: Current and Future Industrial Applications. John Wiley& Sons.

BURKINSHAW, Stephen M. **Physico-chemical Aspects of Textile Coloration**. India: Society of Dyers And Colorists, 2016.

CABRALES, L.; ABIDI, N.; HAMMOND, A.; HAMOOD, A. Cotton Fabric Functionalization with Cyclodextrins. *Surfaces* 2012, 6, 14.

CAI, Y. J. et al. Methods to Determine Beta-Cyclodextrin on Fabric. **Advanced Materials Research**, v. 441, p. 222–225, jan. 2012.

CALVALCANTE, Phelipe Matheus Moraes et al. Proposta de preparação e caracterização de ésteres: um experimento de análise orgânica na graduação. **Educación Química**, [s.l.], v. 26, n. 4, p.319-329, out. 2015. Universidad Nacional Autonoma de Mexico. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eq.2015.07.003>.

CAMPOS, Caio A. et al. Anti-hyperalgesic and anti-inflammatory effects of citral with β -cyclodextrin and hydroxypropyl- β -cyclodextrin inclusion complexes in animal models. **Life Sciences**, [s.l.], v. 229, p.139-148, jul. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lfs.2019.05.026>.

CARRERA, E. T. et al. The application of antimicrobial photodynamic therapy (aPDT) in dentistry: a critical review. **Laser physics**, v. 26, n. 12, p. 123001, dez. 2016.

CHOW, D.D.; KARARA, A.H. Characterization, dissolution and bioavailability in rats of ibuprofen- β -cyclodextrin complex system. *Int. J. Pharm.* 1986, 28, 95–101. [https://doi.org/10.1016/0378-5173\(86\)90232-2](https://doi.org/10.1016/0378-5173(86)90232-2)

CIEPLIK F, DENG D, CRIELAARD W, BUCHALLA W, HELLWIG E, AL-AHMAD A, MAISCH T. Antimicrobial photodynamic therapy - what we know and what we don't. *Crit Rev Microbiol.* 2018 Sep; 44(5), p 571-589

CORDÃO SOBRINHO, F. P. et al. Fiber quality of upland cotton under different irrigation depths. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, n. 11, p. 1057–1063, nov. 2015.

CRINI, Grégorio. Review: A History of Cyclodextrins. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 114, n. 21, p.10940-10975, 23 set. 2014. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cr500081p>.

CRUPI, V. et al. UV–vis and FTIR–ATR spectroscopic techniques to study the inclusion complexes of genistein with β -cyclodextrins. **Journal Of Pharmaceutical And Biomedical Analysis**, v. 44, n. 1, p.110-117, maio 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpba.2007.01.054>.

CUSOLA, O. et al. Cyclodextrin functionalization of several cellulosic substrates for prolonged release of antibacterial agents. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 129, n. 2, p. 604–613, 15 jul. 2013.

DAI, J.; DONG, H. Intensive cotton farming technologies in China: Achievements, challenges and countermeasures. **Field Crops Research**, v. 155, p. 99–110, 1 jan. 2014.

- DEHABADI, V. A.; BUSCHMANN, H.-J.; GUTMANN, J. S. Spectrophotometric estimation of the accessible inclusion sites of β -cyclodextrin fixed on cotton fabrics using phenolic dyestuffs. **Anal. Methods**, v. 6, n. 10, p. 3382–3387, 2014.
- DEL VALLE, E.M.M. Cyclodextrins and their uses: A review. *Process. Biochem.* 2004, 39, 1033–1046. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00258-9](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00258-9)
- DERIKVAND, N. et al. Antimicrobial Photodynamic Therapy with Diode laser and Methylene blue as an adjunct to scaling and root planning: A clinical trial. **Photodiagnosis and Photodynamic Therapy**, v. 31, p. 101818, 1 set. 2020.
- DO, H. et al. Nonlinear isogeometric multiscale simulation for design and fabrication of functionally graded knitted textiles. **Composites Part B: Engineering**, v. 202, p. 108416, 1 dez. 2020.
- DOCHIA, M. et al. 2 - Cotton fibres. **Handbook of Natural Fibres**. Woodhead Publishing Series in Textiles. [s.l.] Woodhead Publishing, 2012. v. 1p. 11–23
- DUARTE, Larissa Oliveira; VASQUES, Rosana Aparecida; FONSECA FILHO, Homero; BARUQUE-RAMOS, Julia; NAKANO, Davi. From fashion to farm: green marketing innovation strategies in the brazilian organic cotton ecosystem. **Journal Of Cleaner Production**, [S.L.], v. 360, p. 132196, ago. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132196>
- EMAM, Hossam E.; ABDELHAMEED, Reda M.. In-situ modification of natural fabrics by Cu-BTC MOF for effective release of insect repellent (N,N-diethyl-3-methylbenzamide). **Journal Of Porous Materials**, [S.L.], v. 24, n. 5, p. 1175-1185, 12 jan. 2017. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10934-016-0357-y>.
- ENTRATADAS, Tiago *et al.* The detection sensitivity of commonly used singlet oxygen probes in aqueous environments. **Journal Of Photochemistry And Photobiology B: Biology**, [S.L.], v. 204, p. 111787, mar. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2020.111787>.
- FENG, Yanfang *et al.* Dramatic destruction of methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* infections with a simple combination of amoxicillin and light-activated methylene blue. **Journal Of Photochemistry And Photobiology B: Biology**, [S.L.], p. 112563, set. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2022.112563>.
- FERNÁNDEZ, M.A.; Silva, O.F.; Vico, R.V.; de Rossi, R.H. Complex systems that incorporate cyclodextrins to get materials for some specific applications. *Carbohydr. Res.* 2019, 480, 12–34. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2019.05.006>.
- FRACALOSSO, C. et al. Singlet oxygen production by combining ERithrosine and halogen light for photodynamic inactivation of *Streptococcus mutans*. **Photodiagnosis and Photodynamic Therapy**, v. 15, p. 127–132, set. 2016.
- FREITAS, Camila Fabiano de et al. PEG-coated vesicles from Pluronic/lipid mixtures for the carrying of photoactive ERithrosine derivatives. **Colloids And Surfaces B**:

Biointerfaces, v. 175, p.530-544, mar. 2019. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.12.031>.

FREITAS, Camila Fabiano de; VANZIN, Douglas; BRAGA, Thais Lazzarotto; PELLOSI, Diogo Silva; BATISTELA, Vagner Roberto; CAETANO, Wilker; HIOKA, Noboru. Multivariate analysis of protolytic and tautomeric equilibria of Erythrosine B and its ester derivatives in ionic and non-ionic micelles. **Journal Of Molecular Liquids**, [S.L.], v. 313, p. 113320, set. 2020. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113320>.

FRENCH, D. The Schardinger Dextrins. In *Advances in Carbohydrate Chemistry*; Wolfrom, M.L., Tipson, R.S., Eds.; Academic Press: New York, NY, USA, 1957; Volume 12, pp. 189–260.

GARCIA, Solimar; CORDEIRO, Alexandra; NÄÄS, Irenilza de Alencar; COSTA NETO, Pedro Luiz de Oliveira. The sustainability awareness of Brazilian consumers of cotton clothing. **Journal Of Cleaner Production**, [S.L.], v. 215, p. 1490-1502, abr. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.069>.

GHAHEH, Fatemeh Shahmoradi; KHODDAMI, Akbar; ALIHOSSEINI, Farzaneh; JING, Su; RIBEIRO, Artur; CAVACO-PAULO, Artur; SILVA, Carla. Antioxidant cosmetotextiles: cotton coating with nanoparticles containing vitamin e. **Process Biochemistry**, [S.L.], v. 59, p. 46-51, ago. 2017. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.procbio.2017.04.020>.

GHALI, Mariem; BENLTIFA, Mahmoud; BRAHMI, Chaima; ELBASSI, Leila; DUMUR, Frédéric; SIMONNET-JÉGAT, Corine; BOUSSELMY, Latifa; LALEVÉE, Jacques. LED and solar photodecomposition of Erythrosine B and rose Bengal using H₃PMo₁₂O₄₀/polymer photocatalyst. **European Polymer Journal**, [S.L.], v. 159, p. 110743, out. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110743>.

GRIGORIU, Ana-maria; LUCA, Constantin; GRIGORIU, Aurelia. Cyclodextrins Applications In The Textile Industry. **Cellulose Chemistry And Technology**, Iasi, Romania, v. 1, n. 42, p.103-112, set. 2007.

GUAN, Yu; ZHANG, Liping; WANG, Dong; WEST, John L.; FU, Shaohai. Preparation of thermochromic liquid crystal microcapsules for intelligent functional fiber. **Materials & Design**, [S.L.], v. 147, p. 28-34, jun. 2018. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2018.03.030>.

HAJI, A.; MEHRIZI, M.K.; AKBARPOUR, R. Optimization of β -cyclodextrin grafting on wool fibers improved by plasma treatment and assessment of antibacterial activity of berberine finished fabric. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2015, 81, 121–133.

HAKIMOV, Somon *et al.* Evaluation of silver nanoparticles attached to methylene blue as an antimicrobial agent and its cytotoxicity. **Photodiagnosis And Photodynamic Therapy**, [S.L.], v. 39, p. 102904, set. 2022. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.pdpdt.2022.102904>.

HAMBLIN MR. Antimicrobial photodynamic inactivation: a bright new technique to kill resistant microbes, *Current Opinion in Microbiology*, 2016, 33, p 67-73.

HARATA, K. Structural Aspects of Stereodifferentiation in the Solid State. *Chem. Rev.* 1998, 98, 1803–1828. <https://doi.org/10.1021/cr9700134>.

HARRIS, Daniel C. **Análise química quantitativa**. Colaborador: Charles A. Lucy ; tradução Júlio Carlos Afonso, Oswaldo Esteves Barcia. – 9. ed. – Rio de Janeiro : LTC, 2017.

HASHIMA, Wael A.; ELHAWARY, Ibrahim A.. The Globalization of the Egyptian Cotton Spinning Industry via Engineering units. Part 2: the impact of the latest generation of egyptian cotton on the quality factor of its yarn. **Alexandria Engineering Journal**, [S.L.], v. 61, n. 6, p. 4331-4339, jun. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aej.2021.09.052>.

HOSSEINI RAVANDI, S. A.; VALIZADEH, M. 2 - Properties of fibers and fabrics that contribute to human comfort. **Improving Comfort in Clothing**. Woodhead Publishing Series in Textiles. [s.l.] Woodhead Publishing, 2011. p. 61–78.

HSIEH, Y. L. 1 - Chemical structure and properties of cotton.. **Cotton**. Woodhead Publishing Series in Textiles. [s.l.] Woodhead Publishing, 2007. p. 3–34.
JHINJER, Hardeep Singh; SINGH, Arunima; BHATTACHARYA, Saswata; JASSAL, Manjeet; AGRAWAL, Ashwini K.. Metal-organic framework/S functionalized smart textiles for adsorptive removal of hazardous aromatic pollutants from ambient air. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 411, p. 125056, jun. 2021. Elsevier BV.

KAMIDE, K. 1 - Introduction. **Cellulose and Cellulose Derivatives**. Amsterdam: Elsevier, 2005. p. 1–23.

KESKIN, N.O.S.; CELEBIOGLU, A.; SARIOGLU, O.F.; UYAR, T.; TEKINAY, T. Encapsulation of living bacteria in electrospun cyclodextrin ultrathin fibers for bioremediation of heavy metals and reactive dye from wastewater. *Colloids Surf. B Biointerfaces* 2018, 161, 169–176. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2017.10.047>

KIM, Joo Ran; MICHELSEN, Stephen. Photodynamic activity of nanostructured fabrics grafted with xanthene and thiazine dyes against opportunistic fungi. **Journal Of Photochemistry And Photobiology B: Biology**, [s.l.], v. 150, p.50-59, set. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2015.04.019>.

KORSMEYER, R. W.; GUMY, R.; DOELKER, E.; BURI, P.; PEPPAS, N. A. Mechanisms of solute release from porous hydrophilic polymers. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 15, p. 25–35, 1983.

LADCHUMANANANDASIVAM, R. PROCESSOS QUÍMICOS TÊXTEIS Acabamento Têxtil – Volume V. v. V, p. 117, 2011a.

LECLERCQ, L. 17 - Smart medical textiles based on cyclodextrins for curative or preventive patient care. In *Active Coatings for Smart Textiles*; Hu, J., Ed.; Woodhead Publishing Series in Textiles; Woodhead Publishing: Cambridge, UK, 2016; pp. 391–427. ISBN 978-0-08-100263-6.

LEME, Rodrigo Cuiabano Paes; BISPO, Paulo José Martins; SALLES, Mauro José. Community-genotype methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* skin and soft tissue infections in Latin America: a systematic review. **The Brazilian Journal Of Infectious Diseases**, [S.L.], v. 25, n. 1, p. 101539, jan. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bjid.2021.101539>.

LEME, Rodrigo Cuiabano Paes; BISPO, Paulo José Martins; SALLES, Mauro José. Community-genotype methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* skin and soft tissue infections in Latin America: a systematic review. **The Brazilian Journal Of Infectious Diseases**, [S.L.], v. 25, n. 1, p. 101539, jan. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bjid.2021.101539>.

LEYVA-CASTILLO, Juan-Manuel; MCGURK, Alexander; GEHA, M.D. Raif. Allergic skin inflammation and *S. aureus* skin colonization are mutually reinforcing. **Clinical Immunology**, [S.L.], v. 218, p. 108511, set. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clim.2020.108511>.

LI, L. et al. Photodynamic therapy based on organic small molecular fluorescent dyes. **Chinese Chemical Letters**, SI: Fluorescence Basics and Technology. v. 30, n. 10, p. 1689–1703, 1 out. 2019.

LIMA, William Gustavo; BRITO, Júlio César Moreira de; CARDOSO, Valbert Nascimento; FERNANDES, Simone Odília Antunes. In-depth characterization of antibacterial activity of melittin against *Staphylococcus aureus* and use in a model of non-surgical MRSA-infected skin wounds. **European Journal Of Pharmaceutical Sciences**, [S.L.], v. 156, p. 105592, jan. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejps.2020.105592>.

LIS, M. J. *et al.* Biofunctional Textiles. In: LIS, Manoel José. **Advances in Textile Engineering**. Advances In Textile Engineering, 2019.

LIS, Manuel J.; CARUZI, Bianca Bastos; GIL, Guilherme Andreoli; SAMULEWSKI, Rafael Block; BAIL, Alesandro; SCACCHETTI, Fabio Alexandre Pereira; MOISÉS, Murilo Pereira; BEZERRA, Fabricio Maestá. In-Situ Direct Synthesis of HKUST-1 in Wool Fabric for the Improvement of Antibacterial Properties. **Polymers**, [S.L.], v. 11, n. 4, p. 713, 19 abr. 2019. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/polym11040713>.

LIU, J. H. et al. Synthesis of Monochlorotriazinyl- β -Cyclodextrin as a Novel Textile Auxiliary. **Advanced Materials Research**, v. 441, p. 431–435, jan. 2012.

LOFTSSON, T.; Björnsdóttir, S.; Pálsdóttir, G.; Bodor, N. The effects of 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin on the solubility and stability of chlorambucil and melphalan in aqueous solution. *Int. J. Pharm.* 1989, 57, 63–72. [https://doi.org/10.1016/0378-5173\(89\)90264-0](https://doi.org/10.1016/0378-5173(89)90264-0)

LOFTSSON, T; DUCHENE, D. Cyclodextrins and their pharmaceutical applications. **International Journal Of Pharmaceutics**, v. 329, n. 1-2, p.1-11, 1 fev. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijpharm.2006.10.044>.

LOFTSSON, Thorsteinn; SAOKHAM, Phennapha; COUTO, André Rodrigues Sá. Self-association of cyclodextrins and cyclodextrin complexes in aqueous solutions. **International Journal Of Pharmaceutics**, [s.l.], v. 560, p.228-234, abr. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijpharm.2019.02.004>.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 670–673, ago. 2004.

MALEKJANI, Narjes *et al.* Modeling the release of food bioactive ingredients from carriers/nanocarriers by the empirical, semiempirical, and mechanistic models. **Comprehensive Reviews In Food Science And Food Safety**, [S.L.], v. 20, n. 1, p. 3-47, 29 out. 2020. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/1541-4337.12660>.

MALVIYA, Amulyacharya; SOLANKI, Prem Prakash. Photogalvanics: a sustainable and promising device for solar energy conversion and storage. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [S.L.], v. 59, p. 662-691, jun. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.295>.

MARQUES, H.M.C. A review on cyclodextrin encapsulation of essential oils and volatiles. *Flavour Fragr. J.* 2010, 25, 313–326. <https://doi.org/10.1002/ffj.2019>.

MEDRONHO, B. et al. Inclusion complexes of rosmarinic acid and cyclodextrins: stoichiometry, association constants, and antioxidant potential. **Colloid and Polymer Science**, v. 292, n. 4, p. 885–894, abr. 2014.

MIAZAKI, Juliana Beatriz *et al.* Edible coatings and application of photodynamics in ricotta cheese preservation. **Lwt**, [S.L.], v. 165, p. 113697, ago. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2022.113697>.

MOGAHZY, Y. Friction and surface characteristics of cotton fibers. p. 28, Treatment of infected wounds with methylene blue photodynamic therapy: An effective and safe treatment method. **Photodiagnosis and Photodynamic Therapy**, v. 32, p. 102051, 1 dez. 2020.

MONTANARI, E.; MANCINI, P.; GALLI, F.; VARANI, M.; SANTINO, I.; COVIELLO, T.; MOSCA, L.; MATRICARDI, P.; RANCAN, F.; MEO, C. di. Biodistribution and intracellular localization of hyaluronan and its nanogels. A strategy to target intracellular *S. aureus* in persistent skin infections. **Journal Of Controlled Release**, [S.L.], v. 326, p. 1-12, out. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jconrel.2020.06.007>.

MORAES, C. M. Estudo da difusão de corantes reativos em tecido de algodão. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2010.

NARDELLO-RATAJ, V.; LECLERCQ, L. Encapsulation of biocides by cyclodextrins: Toward synergistic effects against pathogens. *Beilstein J. Org. Chem.* 2014, 10, 2603–2622. <https://doi.org/10.3762/bjoc.10.273>

NOSTRO, P.L.; Fratoni, L.; Ridi, F.; Baglioni, P. Surface treatments on Tencel fabric: Grafting with β -cyclodextrin. *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, 88, 706–715. <https://doi.org/10.1002/app.11676>

OLIVEIRA NETO, Geraldo Cardoso de; CORREIA, José Manoel Ferreira; SILVA, Paulo Cesar; SANCHES, Ariane Gaiola de Oliveira; LUCATO, Wagner Cezar. Cleaner Production in the textile industry and its relationship to sustainable development goals. **Journal Of Cleaner Production**, [S.L.], v. 228, p. 1514-1525, ago. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.334>.

ONISHI, Bruno Seiki Domingos *et al.* Modified hydrotalcite for phosphorus slow-release: kinetic and sorption-desorption processes in clayey and sandy soils from north of paraná state (brazil). **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 197, p. 105759, nov. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2020.105759>.

PANI, N. R.; NATH, L. K. Development of controlled release tablet by optimizing HPMC: Consideration of theoretical release and RSM. *Carbohydrate Polymers*, v. 104, p. 238–245, 2014

PENG, Hongyun; WANG, Dong; FU, Shaohai. Biomimetic construction of highly durable nacre-like MoS₂ bio-nanocomposite coatings on polyacrylonitrile textile for intumescent flame retardation and sustainable solar-thermal-electricity conversion. **Composites Part B: Engineering**, [S.L.], v. 215, p. 108742, jun. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.108742>.

PERCHYONOK, V.T.; Oberholzer, T. Cyclodextrins as Oral Drug Carrier Molecular Devices: Origins, Reasons and In-vitro Model Applications. *Curr. Org. Chem.* 2012, 16, 2365–2378. <https://doi.org/10.2174/138527212803520119>.

PEREIRA, Gislaiane de Souza. **Materiais e Processos Têxteis**. Araranguá: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia, 2009.

PINHO, Eva et al. Cyclodextrins as encapsulation agents for plant bioactive compounds. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 101, p.121-135, jan. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.08.078>.

PITA, Petro. **Fibras Têxteis**. Rio de Janeiro: Senai-dn; Senai Cetiqt, 1996. 1 v.
PITHA, J.; MILECKI, J.; FALES, H.; PANNELL, L.; UEKAMA, K. Hydroxypropyl- β -cyclodextrin: Preparation and characterization; effects on solubility of drugs. *Int. J. Pharm.* 1986, 29, 73–82. [https://doi.org/10.1016/0378-5173\(86\)90201-2](https://doi.org/10.1016/0378-5173(86)90201-2)

POPESCU, V.; VASLUIANU, E.; POPESCU, G. Quantitative analysis of the multifunctional finishing of cotton fabric with non-formaldehyde agents. *Carbohydr. Polym.* 2014, 111, 870–882. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.05.052>.

RADU, C.-D.; Parteni, O.; Ochiuz, L. Applications of cyclodextrins in medical textiles—Review. *J. Control. Release* 2016, 224, 146–157. February 2016, Pages 146-157. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2015.12.046>

RAKSHIT, Madhulekha *et al.* Encapsulation of hydrolysable tannin from pomegranate peel in W/O/W double emulsion: in-vitro digestion, release kinetics, storage and physical stabilities. **Food Hydrocolloids For Health**, [S.L.], v. 2, p. 100067, dez. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fhfh.2022.100067>.

RANJIT, Eliza; HAMLET, Stephen; GEORGE, Roy; SHARMA, Ajay; LOVE, Robert M.. Biofunctional approaches of wool-based keratin for tissue engineering. **Journal Of Science: Advanced Materials and Devices**, [S.L.], v. 7, n. 1, p. 100398, mar. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jsamd.2021.10.001>.

RASHEED, A. Cyclodextrins as Drug Carrier Molecule: A Review. *Sci. Pharm.* 2008, 76, 567–598.

RASHEED, Arun. Cyclodextrins as Drug Carrier Molecule: A Review. **Scientia Pharmaceutica**, v. 76, n. 4, p.567-598, 2008. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3797/scipharm.0808-05>.

RUBIO, Laia; ALONSO, Cristina; CODERCH, Luisa; PARRA, José Luís; MARTÍ, Meritxell; CEBRIÁN, Juan; NAVARRO, Juan Antonio; LIS, Manel; VALLDEPERAS, Josep. Skin DelivERI of Caffeine Contained in Biofunctional Textiles. **Textile Research Journal**, [S.L.], v. 80, n. 12, p. 1214-1221, 28 jan. 2010. SAGE Publications. <http://dx.doi.org/10.1177/0040517509358798>.

RUKMANI, A.; SUNDRARAJAN, M. Inclusion of antibacterial agent thymol on β -cyclodextrin-grafted organic cotton. *J. Ind. Text.* 2011, 42, 132–144. <https://doi.org/10.1177/1528083711430244>

RUSSELL V. Lenth (2009). Response-Surface Methods in R, Using rsm. *Journal of Statistical Software*, 32(7), 1-17. DOI:10.18637/jss.v032.i07.

SA, M. M. A. M. de; SOARES, P. D. G. M. B. Aplicação de β -Ciclodextrinas no Tingimento de Materiais Têxteis. **Escola de Engenharia**, v. Mestrado, p. 145, 2008.

SALEM, Vidal. Tingimento têxtil: fibras, conceitos e tecnologias. São Paulo: Blucher, 2010.

SCACCHETTI, F.A.P.; PINTO, E.; SOARES, G.M.B. Functionalization and characterization of cotton with phase change materials and thyme oil encapsulated in beta-cyclodextrins. *Prog. Org. Coatings* 2017, 107, 64–74. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.03.015>.

SCHÖFFER, J.D.N.; Klein, M.P.; Rodrigues, R.C.; Hertz, P.F. Continuous production of β -cyclodextrin from starch by highly stable cyclodextrin glycosyltransferase immobilized on chitosan. *Carbohydr. Polym.* 2013, 98, 1311–1316. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.07.044>.

SHAHIDI, Sheila; RASHIDIAN, M.; DORRANIAN, D.. Preparation of antibacterial textile using laser ablation method. **Optics & Laser Technology**, [S.L.], v. 99, p. 145-153, fev. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optlastec.2017.08.025>.

- SHEN, Jing; LI, Ya; HE, Ji-huan. On the Kubelka–Munk absorption coefficient. **Dyes And Pigments**, [s.l.], v. 127, p.187-188, abr. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.11.029>.
- SILVA, A. C. Q. et al. 10 - Modification of textiles for functional applications. I. **Fundamentals of Natural Fibres and Textiles**. The Textile Institute Book Series. [s.l.] Woodhead Publishing, 2021. p. 303–365.
- SILVA, Alex et al. Antimicrobial Photodynamic Inactivation Mediated by Rose Bengal and ERIthrosine Is Effective in the Control of Food-Related Bacteria in Planktonic and Biofilm States. **Molecules**, Maringá, v. 23, n. 9, p.22 -88, 7 set. 2018. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules23092288>
- SILVA, Ana Claudia Pedrozo da; VANZIN, Douglas; TOLARI, Donizeti Leonardo Mancini; CAETANO, Wilker; PONTES, Rodrigo Meneghetti; MARÇO, Paulo Henrique; HIOKA, Noboru; SAMULEWSKI, Rafael Block; GRACETTO, Augusto César; TESSARO, André Luiz. Application of chemometric method and computational analysis in the spectroscopic study of Azure A dimerization. **Journal Of Molecular Liquids**, [S.L.], v. 366, p. 120316, nov. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120316>.
- SKWIERCZYŃSKA, Małgorzata; WOŪNY, Przemysław; RUNOWSKI, Marcin; PERZANOWSKI, Marcin; KULPIŃSKI, Piotr; LIS, Stefan. Bifunctional magnetic-upconverting luminescent cellulose fibers for anticounterfeiting purposes. **Journal Of Alloys And Compounds**, [S.L.], v. 829, p. 154456, jul. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154456>.
- SLYUSAREVA, E.; SIZYKH, A.; TYAGI, A.; PENZKOFER, A.. Spectral and photophysical properties of fluorone dyes in bio-related films and methanol. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, [S.L.], v. 208, n. 2-3, p. 131-140, dez. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2009.09.006>.
- SPECOS, M.m. Miró et al. Microencapsulated citronella oil for mosquito repellent finishing of cotton textiles. **Transactions Of The Royal Society Of Tropical Medicine And Hygiene**, [s.l.], v. 104, n. 10, p.653-658, out. 2010. Oxford University Press (OUP). <http://dx.doi.org/10.1016/j.trstmh.2010.06.004>.
- SUN, Xiao-Zhu; WANG, Xiao; WU, Jun-Zi; LI, Shu-De. Development of thermosensitive microgel-loaded cotton fabric for controlled drug release. **Applied Surface Science**, [S.L.], v. 403, p. 509-518, maio 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.198>.
- SZEJTLI, J. Introduction and General Overview of Cyclodextrin Chemistry. *Chem. Rev.* 1998, 98, 1743–1754. <https://doi.org/10.1021/cr970022c>.
- TAKAHASHI, K. Organic Reactions Mediated by Cyclodextrins. *Chem. Rev.* 1998, 98, 2013–2034. <https://doi.org/10.1021/cr9700235>
- TEAM, R. Core et al. R: A language and environment for statistical computing. 2013.

THESNAAR, L. et al. Methylene blue analogues: In vitro antimicrobial minimum inhibitory concentrations and in silico pharmacophore modelling. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 157, p. 105603, 1 fev. 2021.

THILLAIPANDIAN, Hemamalini; RENGASWAMI, Giri Dev Venkateshwarapuram. Biofunctional textile fibres and their applications. **Fundamentals Of Natural Fibres And Textiles**, [S.L.], p. 263-302, 2021. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-821483-1.00012-7>.

VENTURINI, Cristina de Garcia et al. Propriedades e aplicações recentes das ciclodextrinas. **Química Nova**, v. 31, n. 2, p.360-368, 2008. FapUNIFESP. <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422008000200032>.

VILA-JATO, J.L.; BLANCO, J.; TORRES, J.J. Biopharmaceutical aspects of the tolbutamide-beta-cyclodextrin inclusion compound. *Farm. Prat.* 1988, 43, 37–45.

VILLIERS, A. Sur la fermentation de la fécule par l'action du ferment butyrique. *C. R. Acad. Sci.* 1891, 112, 536–537.

VONCINA, B.; LE MARECHAL, A. M. Grafting of cotton with B-cyclodextrin via poly(carboxylic acid). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 96, n. 4, p. 1323–1328, 15 maio 2005.

WAINWRIGHT, Mark. Tricyclic Cationic Chromophores as Models for New Photoantimicrobials. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, [S.L.], v. 6, n. 6, p. 6-6, nov. 2015. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20150188>.

ZEYADA, H.M.; EL-MALLAH, H.M.; ATWEE, T.; EL-DAMHOGI, D.G.. Spectroscopic studies of UV irradiated ERlthrosine B thin films prepared by spin coating technique. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [S.L.], v. 179, p. 120-124, maio 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2017.02.039>.

ZHANG, Y.; DONG, H. Yield and Fiber Quality of Cotton. In: HASHMI, S.; CHOUDHURY, I. A. (Eds.). **Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials**. Oxford: Elsevier, 2020. p. 356–364.

ZHAO, Caiyun et al. Improvement of ink-jet printing performances using β -cyclodextrin forming inclusion complex on cotton fabric. **Fibers And Polymers**, v. 18, n. 4, p.619-624, abr. 2017. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s12221-017-5842-7>.